

## FUGATIVNOST

Funkcijska oblika enačbe :  $\mu_i = \mu_i^o + RT \cdot \ln p_i$  ki velja za idealne pline.

Vpeljemo funkcijo stanja, ki izraža molsko Gibbsovo prosto energijo realnega plina z naslednjo enačbo:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \cdot \ln f_i$$

Funkcija **f** se imenuje **fugativnost plina**. \*

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i = \bar{V}_i \cdot dp \quad \begin{matrix} \longrightarrow V_m^\bullet \cdot dp = \frac{RT}{p} \cdot dp & \text{Idealni plini} \\ \searrow \bar{V}_i \neq V_m^o \equiv RT \cdot d \ln f & \text{Realni plini} \end{matrix}$$

Za **standardno stanje** izberemo hipotetično (pogojno) standardno stanje, v katerem se plin obnaša idealno in ima fugativnost  $f_i^o = 1$ .

Funkcija **f** pa se malo uporablja, če ni v funkcijski odvisnosti z merljivimi lastnostmi plina.

**DEFINICIJA AKTIVNOSTI**

Aktivnost snovi je definirana kot razmerje med fugativnostjo snovi **f** pri nekem stanju in fugativnostjo snovi **f<sup>o</sup>** pri standardnem stanju:

$$a = \frac{f}{f^o}$$

Za sestavino **i** večkomponentne raztopine pa velja:  $a_i = \frac{f_i}{f_i^o}$

Pri konstantni temperaturi **T = konst.** je:  $\Delta G = G - G^o = RT \cdot \ln \left( \frac{f}{f^o} \right) = RT \cdot \ln a$

Po definiciji je aktivnost snovi pri njenem standardnem stanju enaka ena, **a<sup>o</sup> = 1**. Za sestavino **i** v raztopini velja:

$$\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT \cdot \ln \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right) = RT \cdot \ln a_i$$

Za sestavino **i** večkomponentne realne raztopine pa velja:  $a_i = \gamma_i \cdot X_i$

Za izbiro standardnega stanja sestavin tekočih in trdnih raztopin je veliko možnosti. Ena od najpogostejših je uporaba standardnega stanja za čisto snov. Za sestavino  $i$  tekoče ali trdne raztopine je standardno stanje čista tekoča ali trdna sestavina pri tlaku  $p = 1$  ter določeni temperaturi (**298 K**).

$$f_{\text{standardno stanje}} = f_i^o$$

$$a_i^o = 1$$

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \left( \frac{a_i}{X_i} \right) = 1$$

$$a_i = 1 \quad \text{pri} \quad X_i = 1$$

Velja tudi:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \cong \frac{p_i}{p_i^o}$$

parni tlak sestavine  $i$  nad tekočo ali trdno raztopino

parni tlak čiste tekoče ali trdne sestavine  $i$  pri določeni temperaturi

## IDEALNE RAZTOPINE – Raultov zakon

Delni tlak vsake komponente v raztopini je proporcionalen njenemu molskemu deležu:

$$p_i = p_i^o \cdot X_i \quad \text{oziroma:} \quad \lim_{X_2 \rightarrow 0} p_1 = X_1 \cdot p_1^o$$

Raultov zakon lahko izrazimo tudi z:

$$a_i = X_i$$

\*

tlak čiste komponente

## KOEFICIENT AKTIVNOSTI (realne raztopine)

Koeficient aktivnosti  $\gamma_i$  sestavine **i** v tekoči ali trdni raztopini je definiran kot razmerje med aktivnostjo  $a_i$  in molskim deležem  $X_i$ :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad \text{in} \quad a_i = \gamma_i \cdot X_i$$

## RAZREDČENE RAZTOPINE IN HENRYJEV ZAKON

Do sedaj smo obravnavali obnašanje idealnih raztopin, sedaj pa bomo podrobneje študirali realne raztopine. Te raztopine na splošno precej odstopajo od idealnosti, t.j. od Raoultovega zakona. V področju razredčenih raztopin lahko opisujemo realne raztopine z limitnim zakonom, ki se imenuje **Henryjev zakon**.

Naj bo raztopina sestavljena iz dveh sestavin, iz topila (sestavina **1**) in topljenca (sestavina **2**). Topljenec je lahko kovina ali nekovina. Ohraniti mora svojo molekulsko strukturo in ne sme disociirati pri tvorbi raztopine. Pri razredčeni raztopini z nedisociiranim topljencem ter pri konstantni temperaturi je parni tlak topljenca direktno sorazmeren molskemu deležu:

$$p_2 = k_2 \cdot X_2 \quad k_2 \text{ ----- konstanta sorazmernosti}$$

Če bi bila konstanta sorazmernosti  $k_2$  enaka parnemu tlaku čiste sestavine  $p_2^\bullet$ , bi bila gornja enačba identična z Raoultovim zakonom in raztopina bi bila idealna. Vendar pa to ne drži za realne raztopine.

Pri nizkih koncentracijah topljenca (razredčena raztopina) je tudi parni tlak majhen. Pišemo lahko:

$$p_2 \cong f_2 \quad \text{in} \quad f_2 \cong k_2 \cdot X_2$$

Obe strani gornje enačbe delimo z  $f_2^\bullet$  in dobimo:  $\frac{f_2}{f_2^\bullet} \cong \left( \frac{k_2}{f_2^\bullet} \right) \cdot X_2$

Ker je po definiciji:  $a_2 = \frac{f_2}{f_2^\bullet}$

Sledi:  $a_2 \cong k_h \cdot X_2$

$k_h = \frac{k_2}{f_2^\bullet}$  nova konstanta, ki se imenuje **Henryjev koeficient aktivnosti** oz. enostavno **Henryjeva konstanta**. Pišemo jo lahko tudi v naslednji obliki:

$$k_h = \gamma_2^o$$

Glede na zgornjo enačbo je koeficient aktivnosti enak:  $\gamma_2 = \frac{a_2}{X_2}$

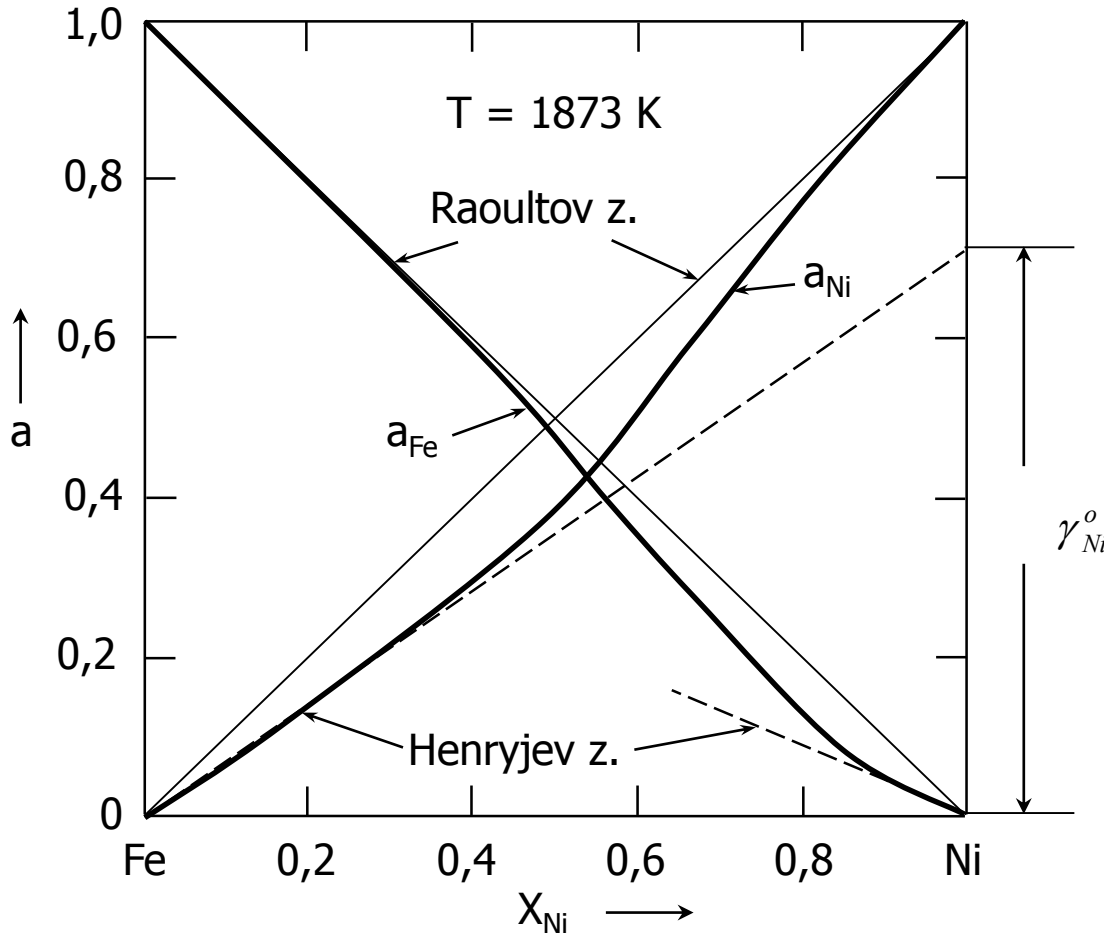
Zaradi limitne narave Henryjevega zakona lahko pišemo:

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \left( \frac{a_2}{X_2} \right) = \lim_{X_2 \rightarrow 0} \gamma_2^o = k_h$$

Ko se molski delež topljenca približuje nič, doseže koeficient aktivnosti topljenca konstantno vrednost, ki jo označujemo s  $k_h$  oz.  $\gamma_2^o$

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \gamma_2^o = \gamma_2^o = k_h$$

\*



V primeru večkomponentnih raztopin, kot je npr. pri železovih zlitinah, je topilo železo ter običajno več topljencev. Za take vrste raztopin lahko izrazimo Henryjev zakon tako:

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \left( \frac{a_i}{X_i} \right) = \gamma_i^o = k_{h,i}$$

## DOLOČEVANJE AKTIVNOSTI Z INTEGRACIJO GIBBS-DUHEMOVE ENAČBE

### *Direktna integracija*

Z uporabo Gibbs – Duhemove enačbe lahko določimo aktivnost ene sestavine, če poznamo aktivnost druge. Ena oblika te enačbe je:

$$X_1 \cdot d\bar{G}_1 + X_2 \cdot d\bar{G}_2 = 0 \quad \text{ali} \quad X_1 \cdot d\mu_1 + X_2 \cdot d\mu_2 = 0$$

Kemijska potenciala sta:  $d\mu_1 = RT \cdot d\ln a_1$  in  $d\mu_2 = RT \cdot d\ln a_2$

Če združimo oba izraza dobimo:  $X_1 \cdot d\ln a_1 + X_2 \cdot d\ln a_2 = 0$

odtod sledi:  $d\ln a_1 = -\frac{X_2}{X_1} \cdot d\ln a_2$

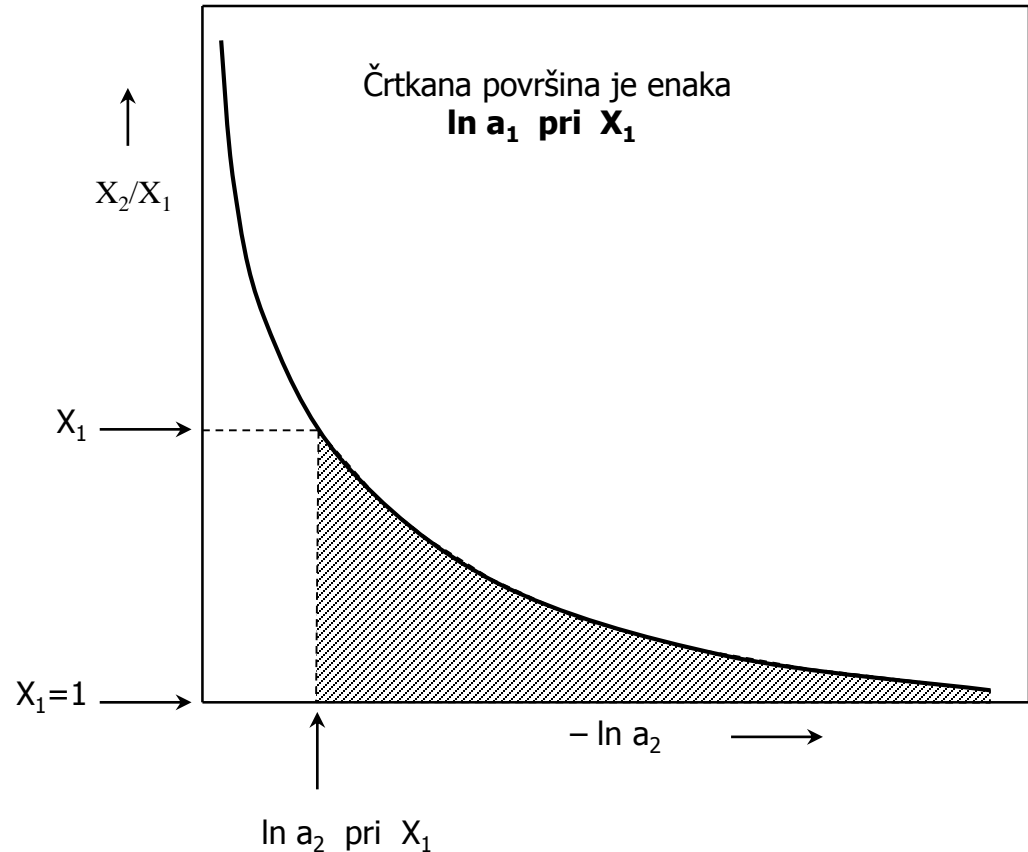
Če so poznane aktivnosti sestavine **2** v celotnem območju sestave, lahko izračunamo aktivnost sestavine **1** z integracijo gornje enačbe:

$$\int_1^{a_1} d\ln a_1 = -\int_0^{X_2} \frac{X_2}{X_1} \cdot d\ln a_2$$

$$\ln a_1 = -\int_0^{X_2} \frac{X_2}{X_1} \cdot d\ln a_2$$

$$\ln a_1 = - \int_0^{X_2} \frac{X_2}{X_1} \cdot d \ln a_2$$

Ta integral se običajno ovrednoti grafično. Oglejmo si krivuljo v diagramu odvisnosti  $\mathbf{X_2/X_1}$  glede na  $-\ln a_2$  za binarno raztopino: \*



- Ko se  $\mathbf{X_2}$  približuje vrednosti nič ( $\mathbf{X_2} \rightarrow \mathbf{0}$ ), se tudi  $a_2$  približuje nič ( $\mathbf{a_2} \rightarrow \mathbf{0}$ ) in  $\ln a_2$  se približuje k  $-\ln \infty$ .
- Ko se  $\mathbf{X_2}$  približuje vrednosti ena ( $\mathbf{X_2} \rightarrow \mathbf{1}$ ), se  $\mathbf{X_1}$  približuje nič ( $\mathbf{X_1} \rightarrow \mathbf{0}$ ), razmerje  $\mathbf{X_2/X_1} \rightarrow \infty$  in tako je  $\ln a_2 = \mathbf{0}$ .



## AKTIVNOSTI V VEČKOMPONENTNIH RAZTOPINAH

Aktivnosti ogljika, žvepla, itd. v staljenem jeklu se spreminjajo v prisotnosti še drugih sestavin. Tako npr. naraste aktivnost ogljika, če dodamo v talino silicij, lahko pa pade z večjo količino kisika v talini.

Aktivnost žvepla v staljenem jeklu se poveča z ogljikom in silicijem, pade pa ob dodatku bakra in mangana. Za razlago tega pojava je primerno obdržati isto standardno stanje kot pri binarnih raztopinah (talinah) ter vpeljati drug koeficient aktivnosti, ki opisuje vpliv tretje sestavine.

Tako je aktivnost sestavine **X** v prisotnosti tretje sestavine **Y** enaka:

$$a_X = (\text{mas}\% X) \cdot \gamma_X \cdot \gamma_X^Y$$

drugi koeficient  
aktivnosti, ki je funkcija  
**mas% Y**

Pri majhnih koncentracijah **Y** pa velja naslednji odnos:  $\log \gamma_X^Y = e_X^Y \cdot (\text{mas}\% Y)$

interakcijski  
koeficient **Y**  
glede na **X**

Podobno je aktivnost **Y** enaka naslednjemu izrazu:  $a_Y = (\text{mas}\% Y) \cdot \gamma_Y \cdot \gamma_Y^X$

$$\log \gamma_Y^X = e_Y^X \cdot (\text{mas}\% X)$$

\*

$$e_X^Y = \frac{M_X}{M_Y} \cdot e_Y^X \quad \mathbf{M}_X \text{ in } \mathbf{M}_Y \text{ molski masi } \mathbf{X} \text{ in } \mathbf{Y}$$

$$e_X^Y = \frac{\log \gamma_X^Y}{\text{mas}\% X}$$

Interakcijski koeficienti  $e_X^Y \cdot 10^2$  za staljeno jeklo pri 1600 °C :

Raztopljen element <b>X</b>	Dodani element <b>Y</b>								
	<b>Al</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>
<b>C</b>	4,8	22	- 2,4	1,6	- 1,2	11,1	- 34	9,0	10,0
<b>H</b>	1,3	6	- 0,22	0,05	- 0,14			0,8	2,7
<b>N</b>	0,3	13	- 4,5	0,9	- 2,0	0	5,0	1,3	4,7
<b>O</b>	- 94,0	- 13	- 4,1	- 0,9	0	5,7	- 20,0	- 9,1	- 14,0
<b>P</b>						11,3	13,5	4,3	9,5
<b>S</b>	5,8	24	- 2,2	- 1,2	- 2,5	3,0	- 18,0	- 2,8	6,6
<b>Si</b>	6,3	24		≈ 0	0	9,3	- 25,0	5,7	32,0

Interakcijski koeficienti imajo zelo različne vrednosti. Prav posebno velika in negativna sta vpliva aluminija in silicija na raztopljen kisik v talini zaradi velike stabilnosti aluminijevega in silicijevega oksida ter močnih veznih sil med atomi kovine in kisika. Pozitivne vrednosti so pri vplivu dušika in silicija na ogljik in žveplo ter zaradi velike afinitete teh elementov do železa ter manjšega medsebojnega vpliva. Težnja teh elementov je, da drug drugega izrinejo iz raztopine.

\*

$$a_X = (\text{mas}\% X) \cdot \gamma_X \cdot \gamma_X^Y \dots \gamma_X^Z = (\text{mas}\% X) \cdot \gamma_X^* \quad \text{Celotni koeficient aktivnosti sestavine (raztopljenega elementa) } \mathbf{X}$$

$$\log \gamma_X^* = e_X^X \cdot (\text{mas}\% X) + e_X^Y \cdot (\text{mas}\% Y) + \dots + e_X^Z \cdot (\text{mas}\% Z)$$

Interakcijski koeficienti so merilo za vezno energijo med raztopljenimi atomi **X**, **Y**... glede na vezi **X – Fe** in **Y – Fe**. Pri razredčenih raztopinah so te vezne energije neodvisne druga od druge ter aditivne, medtem ko lahko vplivajo pri koncentriranih raztopinah atomi **Z** na vezi **X – Y**, itd. Zato lahko pričakujemo pri teh raztopinah odklone.

## PRESEŽNE (EKSCESNE) TERMODINAMIČNE KOLIČINE

Realne raztopine odstopajo od lastnosti idealnih raztopin. Ta odklon lahko ponazorimo s koeficientom aktivnosti ali pa s presežnimi (ekscesnimi) funkcijami:

$$\Delta G_m^{xs} = \Delta G_m - \Delta G_m^{id}$$

relativna integralna presežna molska prosta energija

relativna integralna molska prosta energija

relativna integralna molska prosta energija idealne raztopine

Pišemo lahko tudi tako:

$$\Delta G_m^{xs} = \Delta \bar{G}_i - \Delta \bar{G}_i^{id} = \Delta \mu_i - \Delta \mu_i^{id}$$

$$\Delta \bar{G}_i^{id} = \Delta \mu_i^{id} = RT \cdot \ln X_i$$

S kombinacijo enačb dobimo (pomni:  $\mathbf{a}_i = \gamma_i \cdot \mathbf{X}_i$ ):

$$\Delta G_m^{xs} = RT \cdot \ln a_i - RT \cdot \ln X_i = RT \cdot \ln \gamma_i$$

Presežna relativna integralna molska prosta energija binarne raztopine je:

$$\Delta G_m^{xs} = \Delta G_m - \Delta G_m^{id}$$

$$\Delta G_m = RT \cdot (X_1 \cdot \ln a_1 + X_2 \cdot \ln a_2) = RT \cdot (X_1 \cdot \ln X_1 + X_2 \cdot \ln X_2) + \\ + RT \cdot (X_1 \cdot \ln \gamma_1 + X_2 \cdot \ln \gamma_2)$$

$$\Delta G_m^{id} = RT \cdot (X_1 \cdot \ln X_1 + X_2 \cdot \ln X_2)$$

$$\Delta G_m^{xs} = \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = RT \cdot (X_1 \cdot \ln \gamma_1 + X_2 \cdot \ln \gamma_2)$$

Presežna parcialna molska entalpija je:  $\Delta H_m^{xs} = \Delta \bar{H}_i - \Delta \bar{H}_i^{id}$

$$\Delta \bar{H}_i^{id} = 0$$

$$\Delta H_m^{xs} = \Delta H_m$$

Presežne funkcije kažejo naravo medsebojnega delovanja atomov. Iz enačb vidimo, da je koeficient aktivnosti merilo za stopnjo tega vpliva:

$$\gamma = 1 \quad \rightarrow \quad \Delta G_m^{xs} = 0$$

Idealna raztopina

$$\gamma > 1 \quad \rightarrow \quad \Delta G_m^{xs} > 0$$

Pozitivni odklon

$$\gamma < 1 \quad \rightarrow \quad \Delta G_m^{xs} < 0$$

Negativni odklon

## **RICHARDSON – ELLINGHAMOVI DIAGRAMI**

Ellingham je l. 1944 uvedel diagrame, ki kažejo odnos med  $\Delta G^\circ$  in  $T$  za oksidacijo, sulfidizacijo, ... kovin. Podana je odvisnost standardne tvorbene proste energije oksidov in sulfidov.

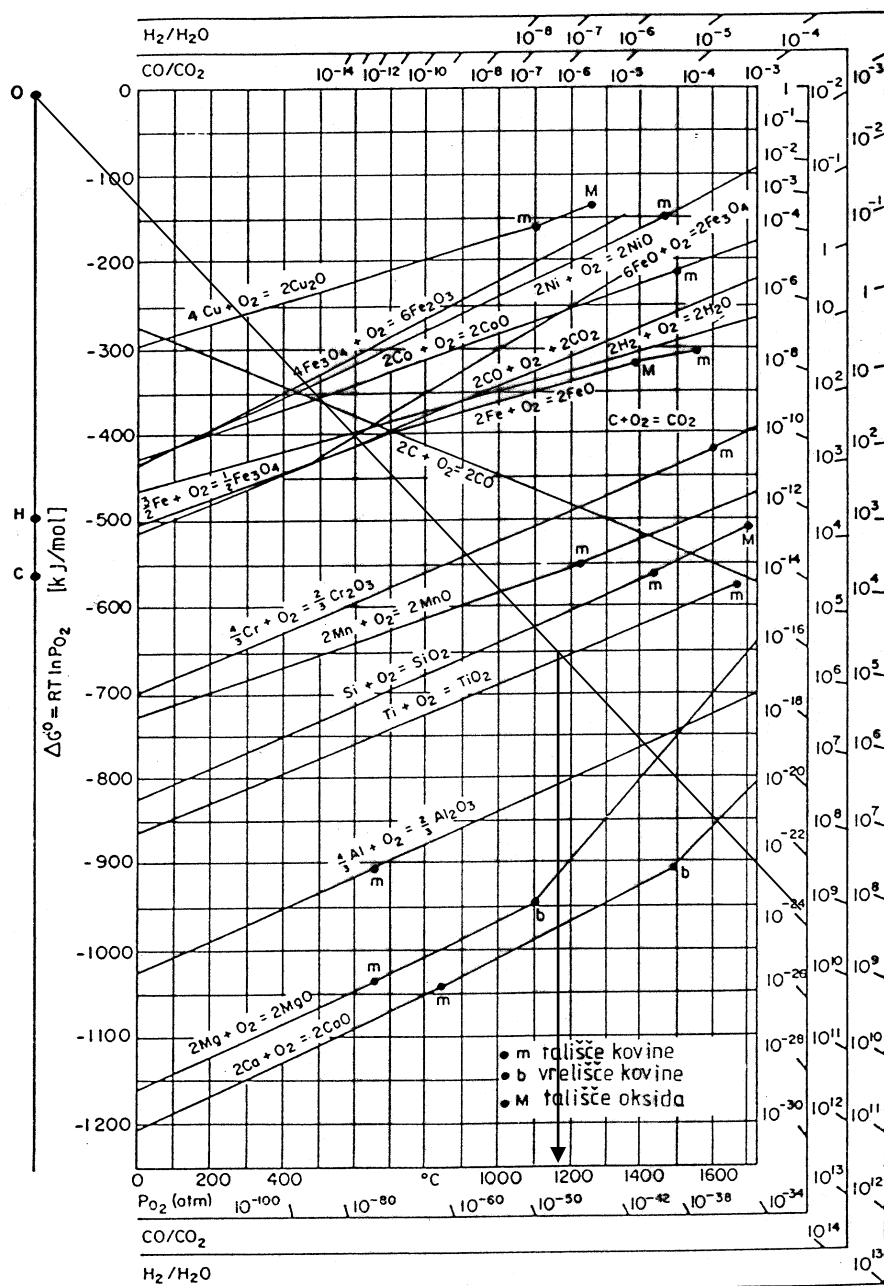
Richardson in Jeffes pa sta kasneje l. 1948 opremila te diagrame še z monografsko skalo, ki kaže poleg temperaturne odvisnosti  $\Delta G^\circ$  še odvisnost kisikovega potenciala, razmerja  $\text{CO}/\text{CO}_2$  oz.  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  od temperature. Pri sulfidih je predstavljen tlak žvepla in razmerje  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ .



$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = -RT \cdot \ln \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = -RT \cdot \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}$$

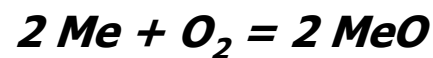
*Pri tem sta standardni stanji čista trdna kovina in njen oksid, zato je:  $a_{\text{Me}} = a_{\text{MeO}} = 1$*

Linearni odnos med  $\Delta G^\circ$  in  $T$  lahko podamo z naslednjo enačbo:  **$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$**



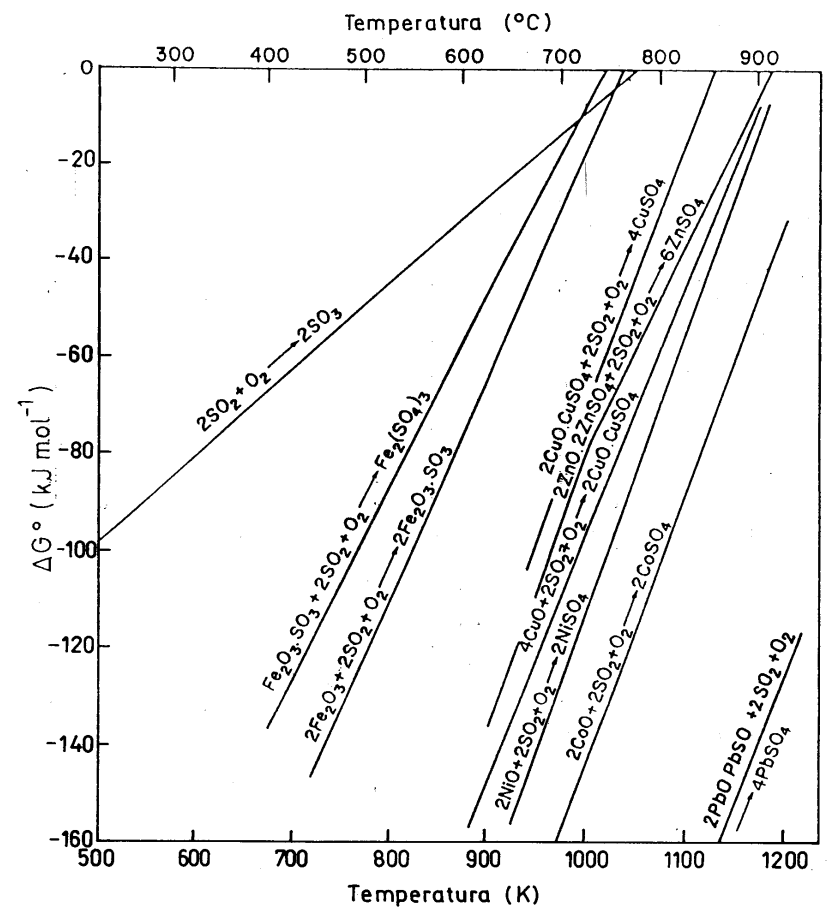
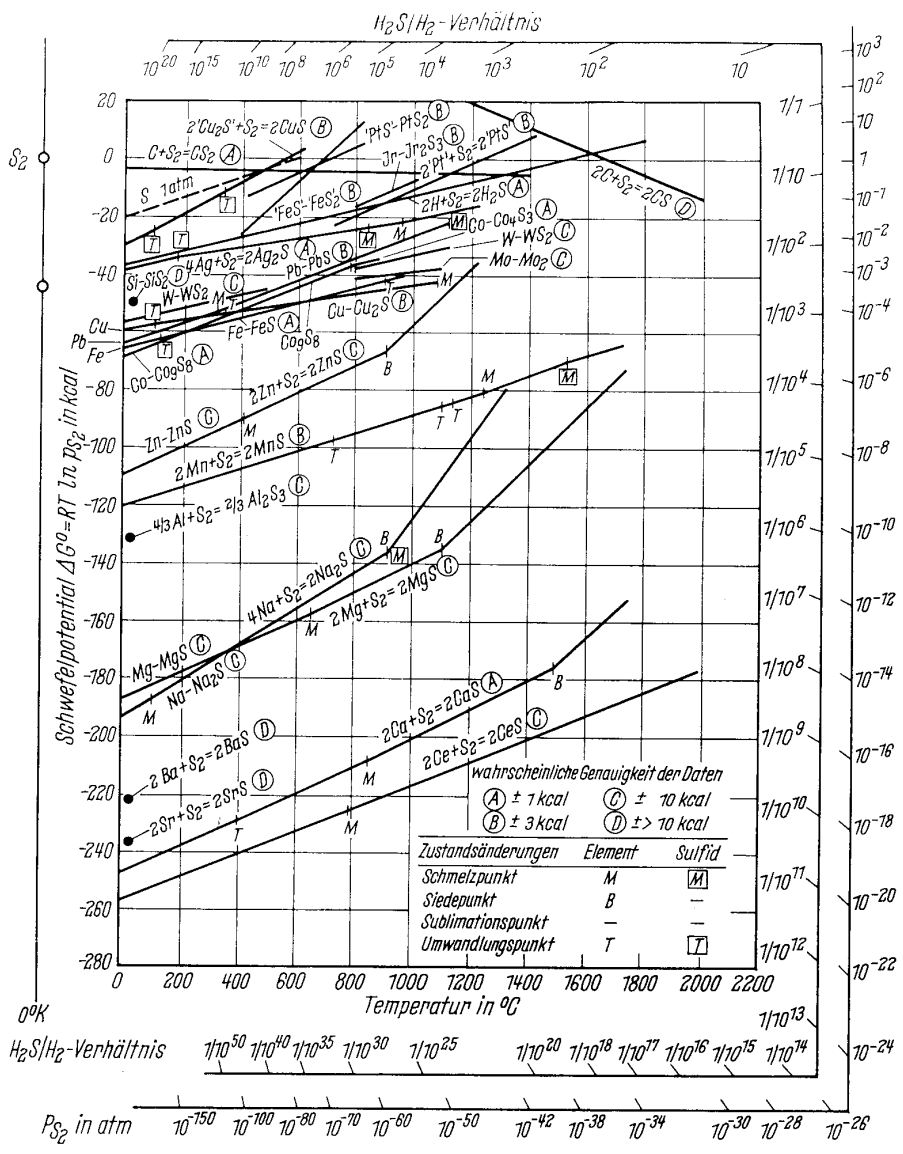
$\Delta H^\circ$  predstavlja v diagramu presečišče črte z ordinato pri  $T = 0 \text{ K}$ ,  $\Delta S^\circ$  pa je negativen naklon te črte, kar dokazuje enačba:

$$\left( \frac{\partial (\Delta G^\circ)}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^\circ$$



$$\Delta S^\circ = [2 S^\circ_{(MeO)} - 2 S^\circ_{(Me)}] - S^\circ_{(O_2)} \cong -S^\circ_{(O_2)}$$

# TMP: RICHARDSON – ELLINGHAMOVI DIAGRAMMI





Glede na enačbo entalpije mora biti naklon črte pozitiven. Oglejmo si reakciji:



Pri prvi reakciji je število molov plinskih reaktantov in produktov enako, zato je  $\Delta S^\circ = \mathbf{0}$  [primer za  $\mathbf{T = 298K}$ :  $\Delta S^\circ = 213,7 - (5,7 + 205,0) \cong \mathbf{0}$ ]. V tem primeru torej ni temperaturne odvisnosti, ker je produkt  $\mathbf{T \cdot \Delta S^\circ = 0}$ .

Pri drugi reakciji pa nastaneta **dva mola CO** glede na **1 mol O<sub>2</sub>**, zato je reakcijska entropija pozitivna, naklon črte pa je negativen [za  $\mathbf{T = 298K}$ :  $\Delta S^\circ = 2 \cdot 197,6 - (2 \cdot 5,7 + 205,0) = 178,8 > \mathbf{0}$ ].

Pri tališču je entropija naslednja: 
$$S_{(tal)} = \frac{H_{(tal)}}{T_{(tal)}}$$

\*

## Temperatura disociacije

Iz enačbe :  $\Delta G^\circ = RT \cdot \ln p_{O_2}$

sledi, da je sprememba Gibbsove proste energije enaka nič ( $\Delta G^\circ = 0$ ) pri ravnotežnem tlaku  $p_{O_2} = 1$ .

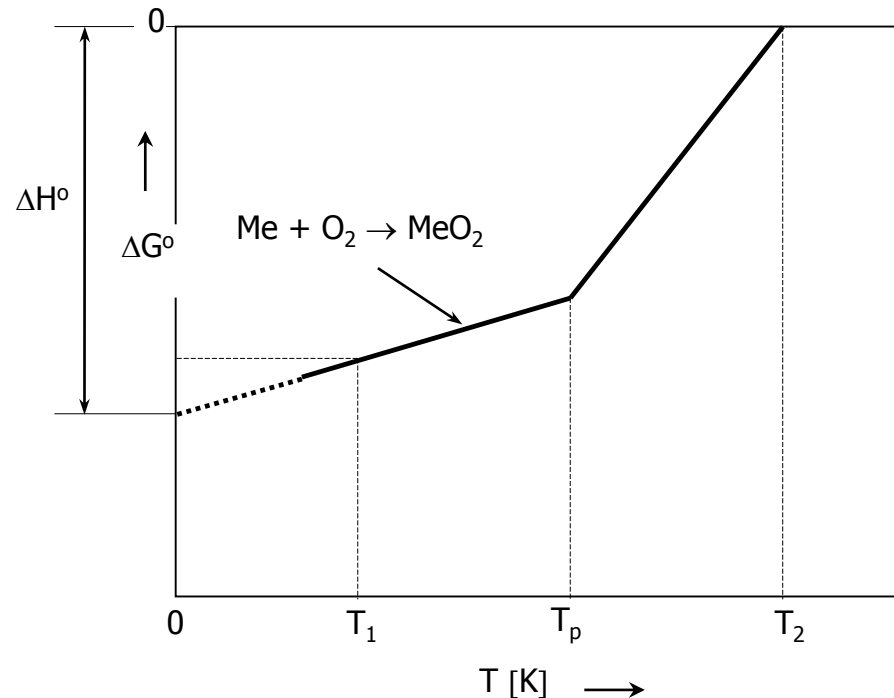
Torej temperaturo disociacije lahko določimo pri  $\Delta G^\circ = 0$ .

## Standardna entalpija

Glede na enačbo  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$  lahko zaključimo, da je pri  $T = 0$  naslednji odnos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$$

Vrednost  $\Delta H^\circ$  lahko določimo z ekstrapolacijo premice do ordinate pri  $T = 0 \text{ K}$ .



## Vpliv tlaka na stabilnost spojin

Nastanek oksidov je mogoč:  $\Delta G$  negativna.

$\Delta G$  pozitivna: disociacijski tlak večji od standardnega tlaka in oksid razpade.

Oglejmo si primer oksidacije kovine. V ravnotežju je  $\Delta G = 0$



$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = -RT \cdot \ln \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{O}_2}^{0,5}} = -RT \cdot \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{0,5}}$$

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}^{0,5} = 0,5 \cdot RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}$$

$$p_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2}^\circ \quad p_{\text{O}_2}^\circ = 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta G < 0$$

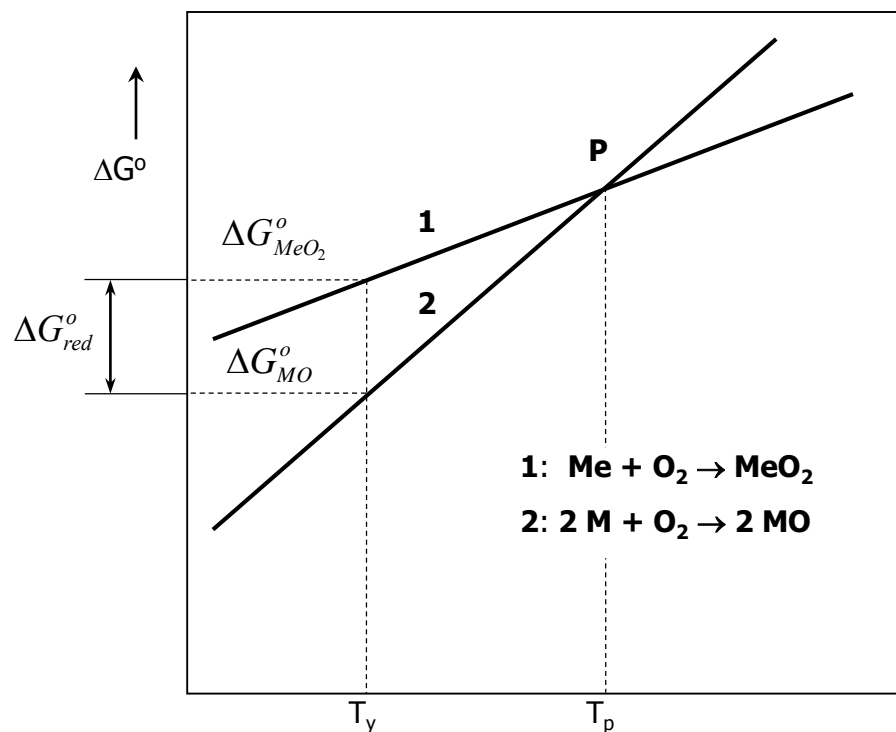
$$p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}^\circ \quad p_{\text{O}_2}^\circ = 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta G > 0$$

Če velja  $\mathbf{a_{kovina} = a_{oksid} = 1}$   $\Delta G = \Delta G^\circ - 0,5 \cdot RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}$

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

Tako je  $\Delta G^\circ$  dejansko merilo za **ravnotežno konstanto K**

## Relativna stabilnost spojin



- dva oksida: **MeO<sub>2</sub>** in **MO**

- različna naklonska kota in se sekata v točki **P** pri temperaturi **T<sub>p</sub>**

- pri temperaturah pod **T<sub>y</sub>** leži krivulja, ki kaže nastanek oksida **MO**, nižje od krivulje za oksid **MeO<sub>2</sub>**. Oksid **MO** je zato pod temperaturo **T<sub>p</sub>** stabilnejši od oksida **MeO<sub>2</sub>**.

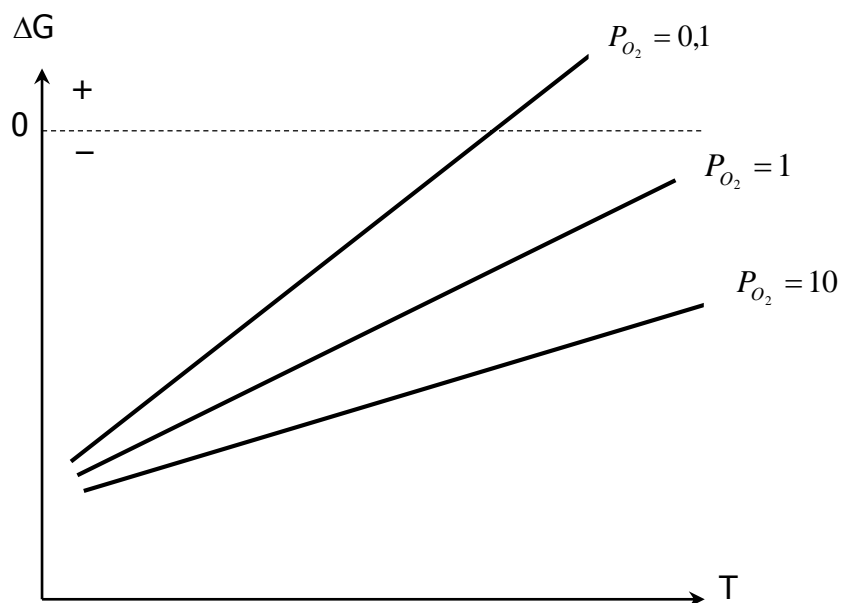
$$\Delta G_{\text{redukcija}}^{\circ} = \Delta G_{\text{MO}}^{\circ} - \Delta G_{\text{MeO}_2}^{\circ}$$

Reakcije so naslednje:



## Vpliv tlaka na smer premika ravnotežja pri konstantni temperaturi

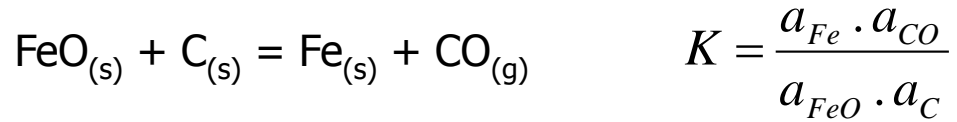
### OKSIDACIJA KOVINE S KISIKOM:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = \Delta G^\circ - RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}$$

Pri naraščanju tlaka kisika se torej vrednost  $\Delta G$  zmanjšuje.

PLINSKI REAKCIJSKI PRODUKTI:

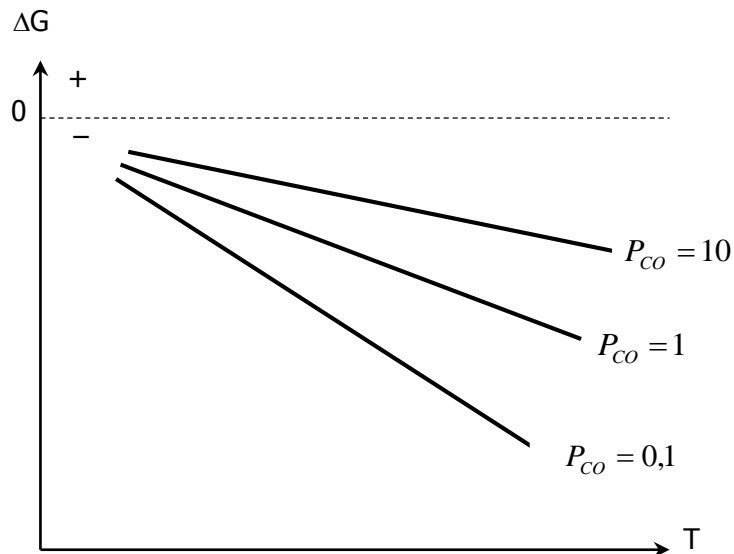


$$a_{\text{Fe}} = a_{\text{FeO}} = a_{\text{C}} = 1$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln p_{\text{CO}}$$

Če je  $p_{\text{CO}} > 1$ , je  $\Delta G > \Delta G^\circ$

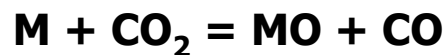


PLINSKI REAKTANTI IN PRODUKTI:



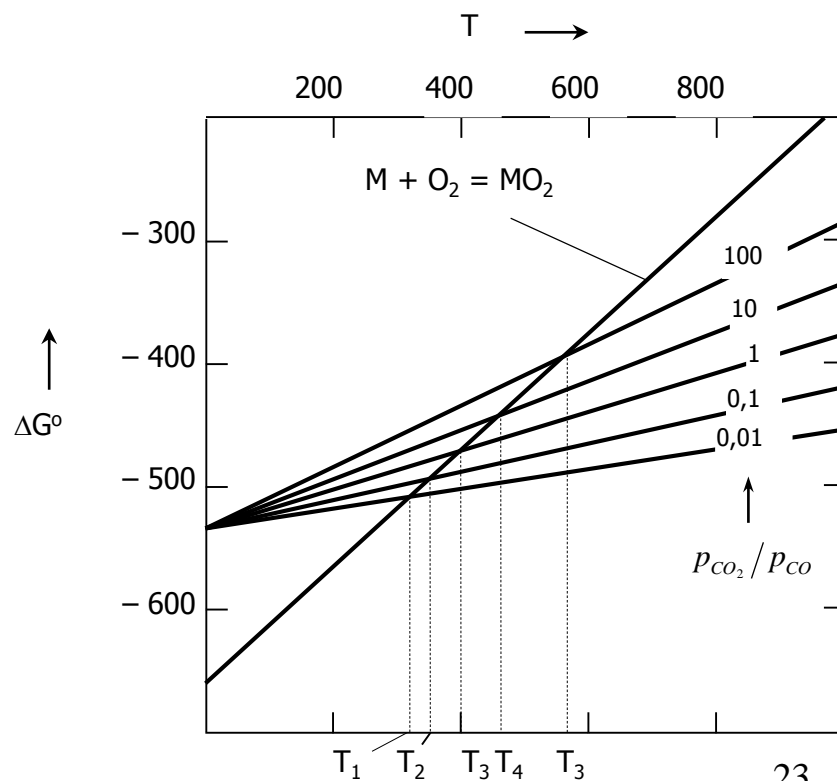
Smer poteka reakcije zavisi od vrednosti ravnotežne konstante  $K_p$

Oksidacija kovine oz. redukcija oksida:



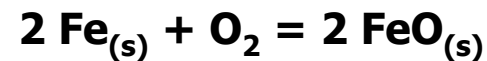
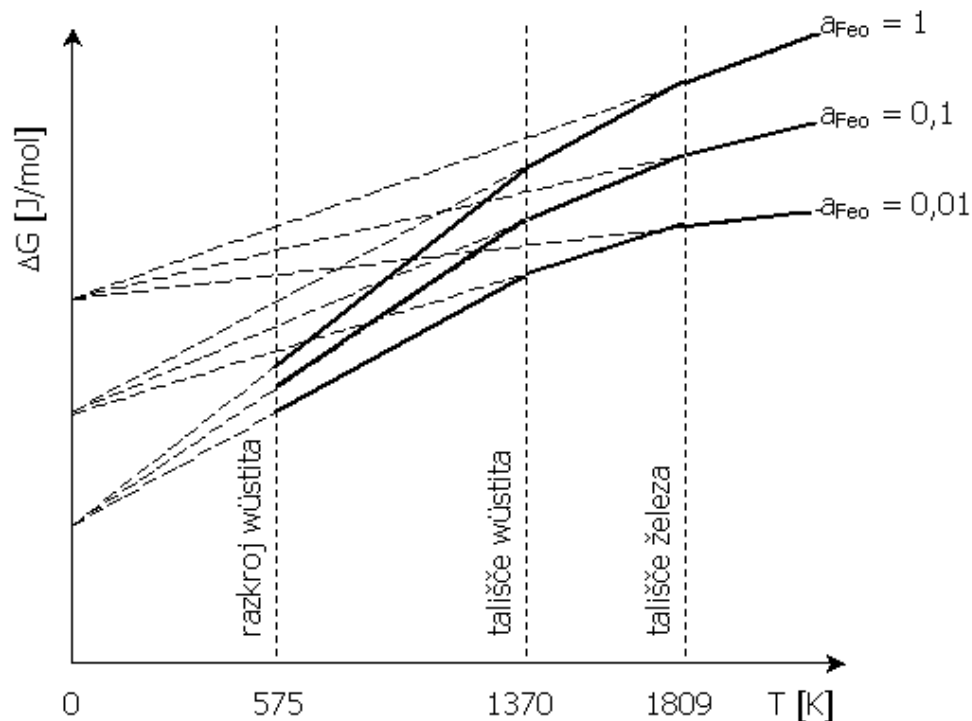
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = \Delta G^\circ - RT \cdot \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$



VPLIV SPREMEMBE TERMODINAMIČNIH AKTIVNOSTI OKSIDOV OZ. KOVIN:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{produkti}}}{a_{\text{reaktanti}}}$$



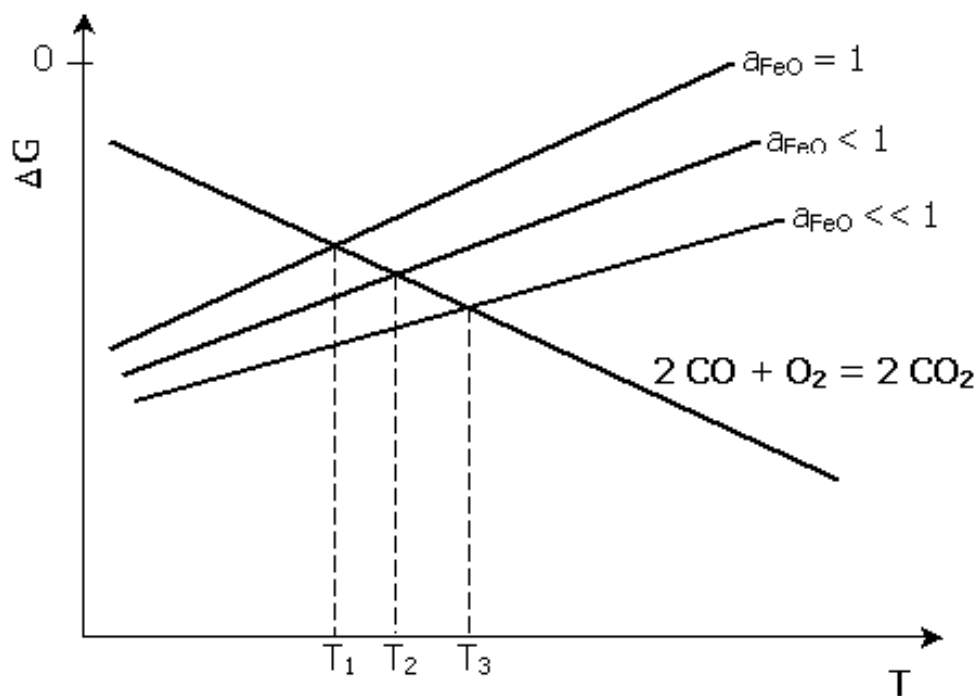
$$K_p = \frac{a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

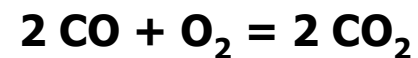
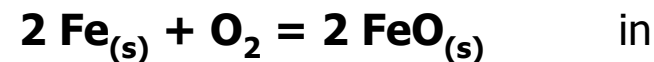
Če se  $a_{\text{FeO}}$  zmanjša ( $a_{\text{FeO}} < 1$ ), se pomaknejo črte v smeri urnega kazalca.



Prikaz odvisnosti  $\Delta G$  od temperature pri redukciji **FeO** s **CO** glede na različne aktivnosti trdnega **FeO**.



Reakciji sta:



$$\Delta G = \Delta G^o + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{FeO}}^2}{p_{\text{O}_2}}$$

**FAZA** je po definiciji del sistema in je lahko trdna, tekoča ali plinska. Sama zase je homogena in ločena od ostalega sistema z mejno površino. Ni potrebno, da je ta faza zvezna, ampak je lahko ločena na več homogenih delov. Kljub temu se šteje le kot ena faza.

\*

**ŠTEVILO SESTAVIN** ali **KOMPONENT** je najmanjše število kemijskih enot ali elementov, ki sestavljajo vsako fazo v ravnotežju. Ni nujno, da je število sestavin isto kot število kemijskih enot (elementov ali molekul) v sistemu.

Primer: Čista voda je enokomponentni sistem (ena sestavina), medtem ko je raztopina NaCl v vodi dvokomponentni sistem (dve sestavini). Na drugi strani pa je trdna raztopina Cu – Au – Ni sestavljena iz treh sestavin: baker, zlato, nikelj.

**ŠTEVILO STOPENJ PROSTOSTI** je število spremenljivk, kot so temperatura, tlak in sestava za vsako fazo, ki definirajo ravnotežne pogoje v sistemu.

Da lahko popolnoma definiramo termodinamično stanje sistema, ki naj bo sestavljen npr. iz 1 mola idealnega plina, moramo navesti le dve spremenljivki (tlak in prostornina ali tlak in temperatura), ker je tretja spremenljivka določena izključno z enačbo stanja. Tako pravimo, da ima tak sistem dve prostostni stopnji.

## GIBBSOVO fazno pravilo

Naj vsebuje sistem **S** sestavin oz. komponent, ki so razporejene po **F** fazah. Pri kemijskem ravnotežju morajo biti kemijski potenciali oz. parcialne Gibbsove proste energije vsake sestavine **i** enake v vseh fazah:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots, \mu_i^{(F)}$$

$$\bar{G}_i^{(1)} = \bar{G}_i^{(2)} = \bar{G}_i^{(3)} = \dots, \bar{G}_i^{(F)}$$

\*

$$\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln a_i$$

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \ln a_i$$

Za idealne pline pa lahko pišemo:

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \ln p_i$$

Za vsako sestavino dobimo (**F – 1**) enačb. Če je le ena faza, ni parcialnih količin. Pri **S** sestavinah dobimo celotno **S(F – 1)** enačb. Primerjajmo to število s številom vseh neznanih in neodvisnih spremenljivk.

Da določimo sestavo ene faze, je potrebno določiti ( $S - 1$ ) spremenljivk (sestave), t.j. koncentracij v tej fazi. Pri  $F$  fazah je celotno število spremenljivk sestave  $F(S - 1)$ . Dodatno je treba določiti v sistemu še temperaturo in tlak, tako da dobimo celotno število spremenljivk  $F(S - 1) + 2$ . Če je število spremenljivk enako številu enačb, je sistem določen ali **nonvarianten** (sestava vsake faze, temperatura in tlak so določeni). V primeru, da je število spremenljivk večje od števila enačb, predstavlja razlika število stopenj prostosti  $P$ .

$$P = F(S - 1) + 2 - S(F - 1) = FS - F + 2 - FS + S$$

$$P = S - F + 2$$

Gibbsovo fazno  
pravilo

Po Gibbsovem faznem pravilu lahko izračunamo število stopenj prostosti (število spremenljivk), ki se lahko spreminjajo brez vpliva na število faz. Če so vse faze v medsebojnem ravnotežju, vodi to k ponovni odgovarjajoči spremembi spremenljivk sestave v vseh fazah.

## Omejitve pri faznem pravilu

\*

Za primer si oglejmo disociacijo apnenca:



Če upoštevamo kot sestavine tri elemente (Ca, C in O), tri faze (apnenec, žgano apno in plin), je število stopenj prostosti naslednje:

$$P = S - F + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$$

Iz prakse pa vemo, da je sistem monovarianten ( $P = 1$ ): pri razpadu je namreč tlak funkcija le temperature. Pri tem pa ne smemo pozabiti, da smo pri definiciji sistema določili sestavo treh faz, kar je v skladu s stehiometričnim odnosom:

- količina kisika v CaO je [mol]:  $n_{\text{Ca}}$

- količina kisika v  $\text{CO}_2$  je:  $2n_{\text{C}} \rightarrow$  dve molekuli atomskega kisika sta ekvivalentni eni molekuli ogljika

Skupno število molekul atomskega kisika je:  $n_{\text{O}} = n_{\text{Ca}} + 2n_{\text{C}}$

Na ta način smo v sistem vrinili omejitev sestave z določitvijo ene od spremenljivk sestave. Tako ne moremo prosto operirati s ternernim sistemom  $\text{Ca} - \text{C} - \text{O}$ . Vsakič, ko vstavimo omejitev v sistem, se nam zmanjša število stopenj prostosti. Tako lahko pišemo fazno pravilo v naslednji obliki:

$$P = S - F + 2 - R$$

število neodvisnih omejitev

Tako dobimo pri eni omejitvi eno prostostno stopnjo za ternerni sistem  $\text{Ca} - \text{C} - \text{O}$ , kar ustreza praktičnim izkušnjam.

\*

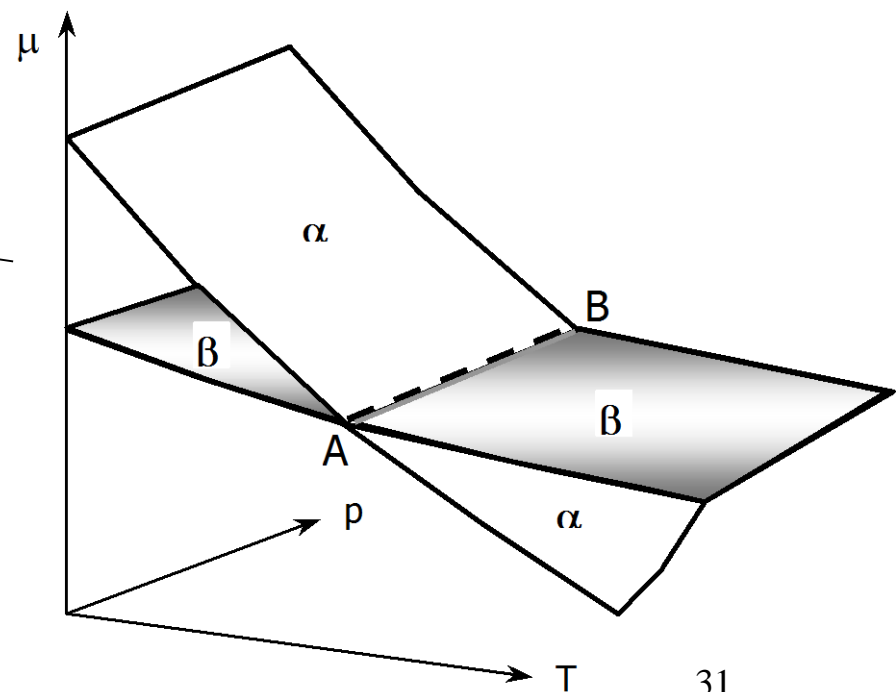
## Fazne premene v enokomponentnih sistemih

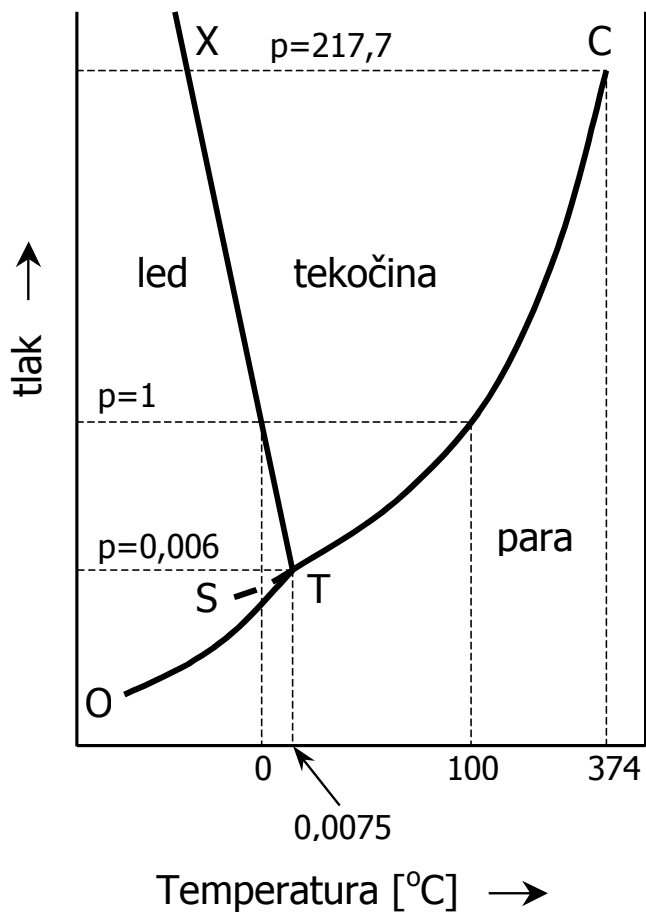
Enokomponentni sistemi imajo na splošno tri fazna stanja:

- trdno,
- tekoče in
- plinsko;
- dodatno lahko prištejemo tem fazam še alotropske modifikacije

Vidimo primer odvisnosti  $\alpha$  - in  $\beta$  - faz od kemijskega potenciala  $\mu$ . Pri tem sta si  $\alpha$  in  $\beta$  - fazi v ravnotežju vzdolž črte

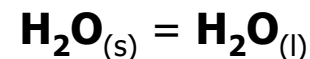
$$A - B: \mu_{\alpha} = \mu_{\beta} .$$



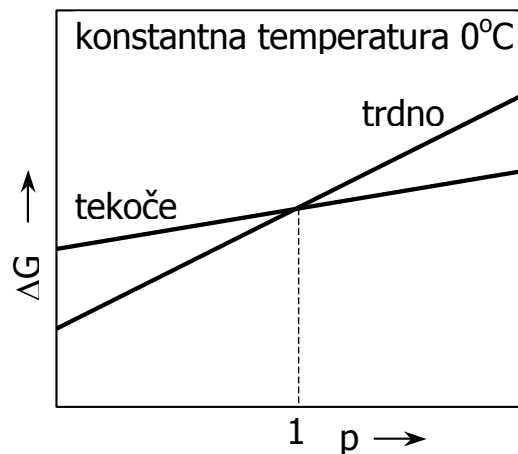


Shema faznega diagrama za vodo. C je kritična točka, T pa je trojna točka. Tališče je pri 0 °C, vrelišče pa pri 100 °C in tlaku  $p=1$

Pa si oglejmo primer reakcije, kjer nastopa ravnotežje med trdno in tekočo fazo pri tlaku  $p = 1$  in temperaturi **273 K**:



Ob ravnotežju je  $\Delta G = 0$ :



$$\Delta G = G_{H_2O_{(l)}} - G_{H_2O_{(s)}} = 0$$

$$G_{H_2O_{(l)}} = G_{H_2O_{(s)}}$$



Pri infinitezimalni spremembi **T** in **p** je:  $dG_{(l)} = dG_{(s)}$

Iz enačb  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  in  $dG = -SdT + Vdp$  sledi:

$$\begin{aligned}dG_{(l)} &= -S_{(l)} \cdot dT + V_{(l)} \cdot dp \\dG_{(s)} &= -S_{(s)} \cdot dT + V_{(s)} \cdot dp\end{aligned}$$

---

$$-S_{(l)} \cdot dT + V_{(l)} \cdot dp = -S_{(s)} \cdot dT + V_{(s)} \cdot dp$$

$$[S_{(s)} - S_{(l)}] \cdot dT = [V_{(s)} - V_{(l)}] \cdot dp$$

$$\left[ \frac{dp}{dT} \right]_{\text{ravnotežje}} = \frac{S_{(s)} - S_{(l)}}{V_{(s)} - V_{(l)}} = \frac{\Delta S_{(l \rightarrow s)}}{\Delta V_{(l \rightarrow s)}}$$

Ob ravnotežju je  $\Delta G = 0$ :  $\Delta H = T \cdot \Delta S$        $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

---

$$\left[ \frac{dp}{dT} \right]_{\text{ravnotežje}} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

## Clapeyronova enačba

Predstavlja odnos med spremembo temperature in tlakom pri ravnotežju med tekočo in trdno fazo.

*Ravnotežje med paro in tekočo kondenzirano fazo.*

$\Delta V$  ----- sprememba molske prostornine zaradi izparevanja ali sublimacije

$\Delta H$  oz.  $L_i$  ---- molska latentna entalpija izparevanja ali sublimacije

$$\Delta V = V_{\text{para}} - V_{\text{kondenzirana faza}},$$

$$V_{\text{para}} \gg V_{\text{kondenzirana faza}}:$$

$$\Delta V = V_{\text{para}} = V$$

$$\left[ \frac{dp}{dT} \right]_{\text{ravnotežje}} = \frac{\Delta H}{T \cdot V} = \frac{L_i}{T \cdot V}$$

Pri ravnotežju s kondenzirano (tekočo) fazo upoštevamo idealno obnašanje pare:

$$p \cdot V = R \cdot T \quad V = \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\left[ \frac{dp}{dT} \right]_{\text{ravnotežje}} = \frac{p \cdot \Delta H}{R \cdot T^2} = \frac{p \cdot L_i}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

**Clausius – Clapeyronova  
enačba**

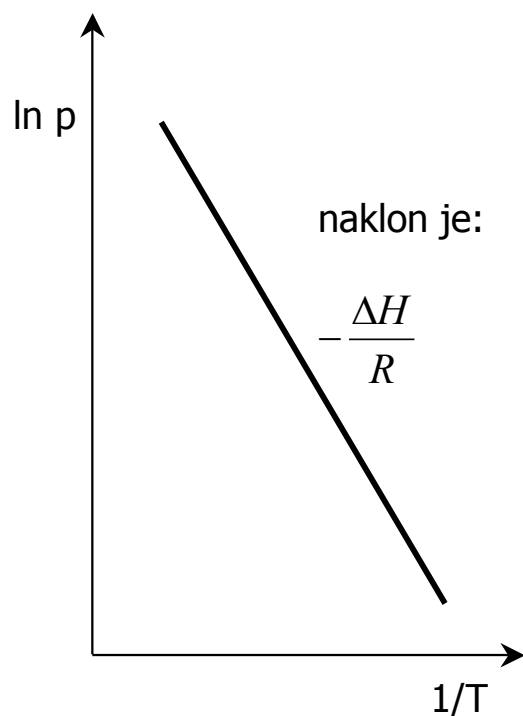
V skladu s Kirchoff-ovim zakonom je na splošno  $\Delta H$  odvisna od temperature. V ozkem temperaturnem območju pa lahko privzamemo, da je  $\Delta H$  neodvisna od temperature.

$$c_{p(\text{para})} = c_{p(\text{kondenzirana faza})}$$

Z integracijo dobimo:  $\ln p = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + C$

Enačba premice

Pri tem je  $C$  integracijska konstanta.



Za živo srebro ima ta enačba naslednjo obliko:

$$\ln p_{\text{Hg}} = -\frac{6953,8}{T} + 10,98 \quad [\text{tlak z dimenzijo } \mathbf{1}]$$

$$\ln p_{\text{Hg}} = -\frac{6953,8}{T} + 22,51 \quad [\text{Pa}]$$

Pri tlaku  $p_{\text{Hg}} = \mathbf{1}$  izračunamo vrelišče  $\mathbf{Hg}$ , ki je  $\mathbf{360\text{ }^\circ\text{C}}$  (=  $\mathbf{633\text{ K}}$ ).