

Χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων διαλειμμάτων.

Για να ισορροπήσεις ένα σύστημα θερμοδυναμικός (θερμικά και μηχανικά), πρέπει όλα τα μέλη του να είναι στην ίδια θερμοκρασία.

Σε κάποιες περιπτώσεις δεν αρκεί ο παραπάνω όρος για να έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία, μπορεί να εμφανιστεί μια διεργασία μέσω μία χημικής αντίδρασης. Η χημική αντίδραση μπορεί να μεταβάλει τις αναλογίες των μαζών, αέρια κτλ. μορφή.

Στόχος μας είναι να μπορούμε να διαγνώσουμε αν ένα σύστημα είναι σε ισορροπία, στην ολότητα του, θερμικά, μηχανικά, χημικά κτλ.

Τα εργαλεία μας θα είναι η ενεργειακή ανάλυσης και η ανάλυση της εντροπίας του συστήματος.

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα σε θερμοδυναμική ισορροπία με σταθερή μάζα:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Αν η αλλαγή όγκου επιτρέπεται αλλά όχι η αλλαγή πίεσης:

$$\delta Q = dU + p dV$$

Αφού η θερμοκρασία είναι σταθερή σε όλο το σύστημα, η εντροπία – ισορροπία είναι:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma$$

Από τις δυο πάνω εξισώσεις αντικαθιστώ το Q:

$$T dS - dU - p dV = T \delta\sigma \quad (1)$$

Το αριστερό σκέλος της εξίσωσης (πάνω) είναι πάντα μεγαλύτερο από το μηδέν, και 0 στις πολύ σπάνιες περιπτώσεις όπου δεν έχουμε μη-αντιστρεψιμότητες.

Gibbs free energy (Ελεύθερη ενέργεια Gibbs)

Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (G) είναι η διαφορά της ενθαλπία του συστήματος με το γινόμενο της εντροπίας με την θερμοκρασία. Είναι ένα καταστατικό μέγεθος – αποτελείται από καταστατικά μεγέθη.

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

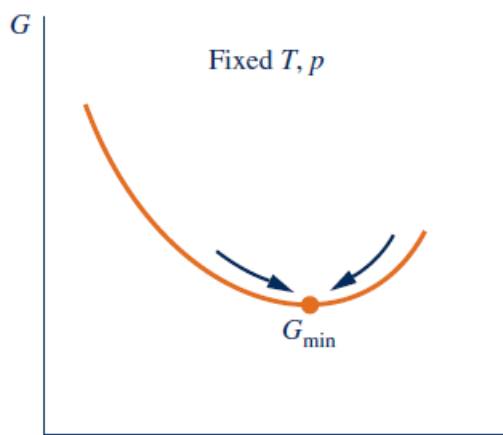
$$dG - V dp + S dT = -(T dS - dU - p dV)$$

Παρατηρούμε ότι το αριστερό μέρος είναι αυτό που έχουμε στην εξίσωση με την ισορροπία της εντροπίας (εξίσωση 1), αλλά με αντεστραμμένο πρόσημο. Όποτε μπορούμε να ξαναγράψουμε την ισότητα αντιστρέφοντας το πρόσημο:

$$dG - V dp + S dT \leq 0$$

Όποτε είναι η ενέργεια που υπάρχει στο σύστημα και δεν μπορεί να εκμεταλλευτεί στην παρούσα κατάσταση και οφείλεται στην δημιουργία της εντροπίας.

Για σταθερή πίεση και θερμοκρασία υπάρχει ένα συγκεκριμένο G. Για κάποια θερμοκρασία και πίεση η ενέργεια Gibbs έχει μία ελάχιστη τιμή για το συγκεκριμένο σύστημα.



Στην ουσία η Gibbs free energy μας δίνει την ελεύθερη (μη εμπλεκόμενη στην παρούσα φάση στο σύστημα) ενέργεια του συστήματος στην δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. Υπάρχει ένα ζευγάρι πίεση και θερμοκρασία που μας δίνει την ελάχιστη τιμή και αυτό είναι το σημείο ισορροπίας.

Είναι σημαντικό όταν μελετάμε την χημική ισορροπία και την ισορροπία του μείγματος η θερμοκρασία και η πίεση να είναι σταθερή. Όποτε η εξίσωση που περιγράφει την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs είναι χρήσιμη. Ιδιαίτερα στο σημείο της ισορροπία όπου δεν έχουμε πλέον μεταβολή του G.

$$dG]_{T,p} = 0$$

Gibbs – Helmholtz συνάρτηση

Είναι μία θερμοδυναμική εξίσωση που υπολογίζει την μεταβολή της G ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρουσιάστηκε από το Hermann von Helmholtz και είναι βασισμένη στην μελέτη του Josiah Willard Gibbs.

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

Όπου H = ενθαλπία, T απόλυτη θερμοκρασία, G= Gibbs free energy, p= πίεση (σταθερή)

Χημικό δυναμικό και ισορροπία και ισορροπία φάσεων

Στην παρούσα ανάλυση, η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας το Gibbs είναι απαραίτητη, ώστε να μπορέσουμε να αναλύσουμε τα συστήματα.

Οι καταστατικές μεταβλητές κάθε συστήματος ενός στοιχείου και μία μορφής, μπορούν να υπολογίσουν από δυο μη εξαρτημένες μεταβλητές, όπως πχ η θερμοκρασία και η πίεση και ο αριθμός των moles (n). Τότε η συνάρτηση του Gibbs μπορεί να γραφεί $G=G(T,p,n)$, για ένα σύστημα με ένα στοιχείο (πχ νερό). Για νένα σύστημα με πολλά στοιχεία μπορεί να γραφεί η εξίσωση του Gibbs : $G = G(T, p, n_1, n_2, n_3 \dots)$.

Αν πολλαπλασιάσουμε κάθε mol των στοιχείων με α, το μέγεθος του συστήματος αυξάνει το μέγεθος του κατά α. Η συνάρτηση Gibbs μετατρέπεται:

$$\alpha G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j) = G(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j)$$

Αν μετατρέψουμε την παραπάνω εξίσωση σε διαφορική παραγκωνίζοντας ως προς το α και κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία, την πίεση και τα Mol:

$$G = \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

Η εξίσωση ισχύει για όλες τις τιμές του α, όποτε για α=1 έχουμε:

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i}$$

Το μερικό διαφορικό που εμφανίζετε στην από πάνω εξίσωση ονομάζεται χημικό δυναμικό, όποτε το χημικό δυναμικό στο i στοιχείου συμβολίζεται με:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i}$$

Στη θερμοδυναμική, το χημικό δυναμικό ενός στοιχείου είναι η ενέργεια που μπορεί να απορροφηθεί ή να απελευθερωθεί λόγω αλλαγής του αριθμού σωματιδίων του δεδομένου είδους, π.χ. σε μια χημική αντίδραση ή μετάβαση φάσης (αέρια, στερεό, υγρό).

$$dG]_{T,p} = 0$$

Για να αποκτήσουμε ισορροπία στο σύστημα με βάση την :

Θα γράψουμε την εξίσωση ως χημικό δυναμικό:

$$dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} dn_i$$

Ή

$$dG]_{T,p} = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i$$

Η εξίσωση αυτή εφαρμόζεται για μία συγκεκριμένη φάση των ουσιών (αέρια, υγρή, στερεά).

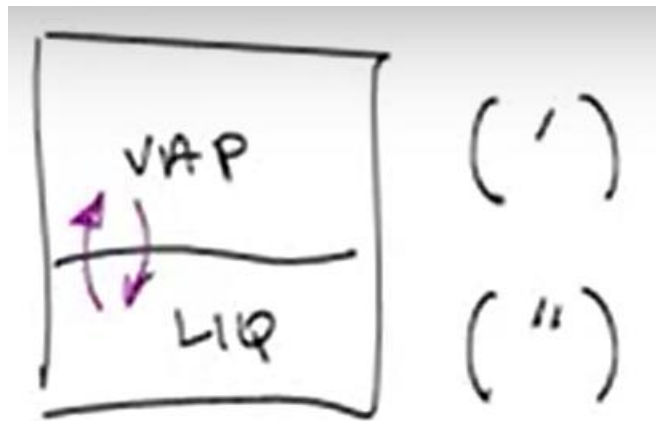
$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{g}$$

Ισορροπία φάσεων

Έχουμε ένα δοχείο με καθαρή ουσία σε δύο φάσεις (υγρή και αέρια).

Χρησιμοποιούμε για την αέρια φάση (')

Για την υγρή (")



$$dG = 0 = \bar{g}' dn' + \bar{g}'' dn''$$

$\mu' = \bar{g}' \leftarrow$ molar Gibbs fun. $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right]$
↑ chemical potential

$$dG_{T,P} = 0 = (\bar{g}' - \bar{g}'') dn'$$