

# Termodynamika układów rzeczywistych

**2.7.1. Powinowactwo chemiczne**

**2.7.2. Definicja oraz sens potencjału chemicznego**

**2.7.3. Termodynamiczne funkcje mieszania**

**2.7.4. Klasyfikacja roztworów**

### Warunki izotermiczno-izobaryczne

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

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

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

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

$$A(T, p) \stackrel{\text{def}}{=} - \sum \nu_i \mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

Powinowactwo chemiczne w warunkach izotermiczno-izobarycznych

$$A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

### Warunki izotermiczno-izochoryczne

$$F = F(T, V, n_i)$$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

$$\mu_i(T, V, n_1, \dots, n_N) = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)}$$

# Powinowactwo chemiczne

2.7.5

Warunki izotermiczno-izochoryczne (cd)

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dF = -SdT - pdV + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$
$$A(T, V) \stackrel{def}{=} - \sum \nu_i \mu_i$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi$$

Powinowactwo chemiczne w warunkach izotermiczno-izochorycznych:

$$A = - \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T, V}$$

# Powinowactwo chemiczne

2.7.6

## Konsekwencje:

W układzie izolowanym, w którym  $T, p = \text{const}$  lub  $T, V = \text{const}$  jedynym do pomyślenia samorzutnym procesem jest reakcja chemiczna. Produkcja entropii musi być proporcjonalna do zmiany liczby postępu reakcji, a współczynnikiem proporcjonalności jest powinowactwo chemiczne:

$$T d_i S = A d\xi \geq 0$$

reguła de Dondera (1922)

$$A = A(T, V, \xi) \quad A = A(T, p, \xi)$$

Zmienność w funkcji czasu:

$$T \frac{d_i S}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} \geq 0$$

# Powinowactwo chemiczne

2.7.7

pochodna

$$\frac{d\xi}{dt}$$

ma sens szybkości reakcji chemicznej.

Spełnienie powyższego warunku wymaga spełnienia:

## Wnioski:

- Zerowanie się produkcji entropii jest jednoznaczne z nie zachodzeniem reakcji w układzie.

- Wzrost wartości postępu reakcji  $\xi$  odpowiada zwiększaniu stężenia produktów reakcji. Reakcja przebiega w prawą stronę.

-Zmniejszenie się wartości postępu reakcji  $\xi$  odpowiada zmniejszeniu się stężenia produktów. Reakcja przebiega w lewą stronę.

-Szybkość reakcji nie może być przeciwnego znaku niż jej powinowactwo.

$$A > 0 \Rightarrow \Delta\xi > 0$$

$$A = 0 \Rightarrow \Delta\xi = 0$$

$$A < 0 \Rightarrow \Delta\xi < 0$$

# Powinowactwo chemiczne

$$A = - \sum v_i \mu_i \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$$

Można udowodnić, że:

2.7.8

$$A = T \Delta S_r - \Delta H_r = -\Delta G_r$$

gdzie:

$$\Delta G_r$$

zmiana entalpii swobodnej reakcji

$$\Delta H_r$$

zmiana entalpii reakcji = ciepło reakcji

$$\Delta S_r$$

zmiana entropii reakcji

$$\Delta S_r = \sum_i v_i S_i^m$$

**Znając ciepło i entropię reakcji można obliczyć jej powinowactwo i ocenić czy reakcja przebiegnie samorzutnie:**

w prawą stronę  $A > 0$

w lewą stronę  $A < 0$

czy jest w stanie równowagi  $A=0$



**Graficzna interpretacja bodźców termodynamicznych  
ocenić kiedy reakcja przebiegnie samorzutnie:**

**$A > 0 \rightarrow$  w prawą stronę**

**$A < 0 \rightarrow$  w lewą stronę**

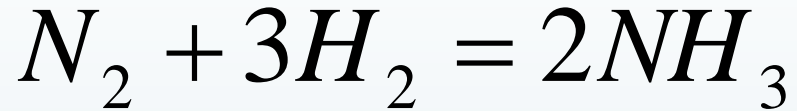
**$A=0 \rightarrow$  stan równowagi**

# Powinowactwo chemiczne

## Przykład

2.7. 10

Obliczyć standardową entropię, entalpię swobodną oraz powinowactwo chemiczne wywołane przebiegiem reakcji syntezy amoniaku.



$$A^o = -\left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\Delta G_r^o = -\Delta H_r^o + T\Delta S_r^o$$

$$\Delta H_r^o = \sum v_i H_{\text{tw},i}^{m,o} \quad \Delta G_r^o = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum v_i \mu_i^o$$

$$\Delta S_r^o = \left(\frac{\partial S^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum v_i S_i^{m,o}$$

# Przykład: opis zmian potencjału w reakcji chemicznej

2.7. 11

W zamkniętym układzie zawierającym cztery składniki A,B,C,D, pomiędzy którymi zachodzi reakcja:



wartość zmian entalpii swobodnej (z uwagi na tę reakcję) wynosi:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

Ponieważ układ jest zamknięty

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = -\frac{dn_C}{c} = -\frac{dn_D}{d} \equiv -d\alpha$$

$$dn_A = -ad\alpha$$

$$dn_B = -bd\alpha$$

⋮

## Przykład (cd)

W warunkach stałości T oraz P

$$\begin{aligned}dG &= \sum_i \mu_i dn_i \\ &= (c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B)d\alpha \\ &= -((a\mu_A + b\mu_B) - (c\mu_C + d\mu_D))d\alpha\end{aligned}$$

W stanie równowagi

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

Jaka będzie wartość powinowactwa chemicznego w stanie równowagi?

$$A = - \sum v_i \mu_i$$

# POTENCJAŁ CHEMICZNY DLA UKŁADÓW RZECZYWISTYCH

2.7. 13

potencjał chemiczny jest funkcją składnika oraz roztworu:

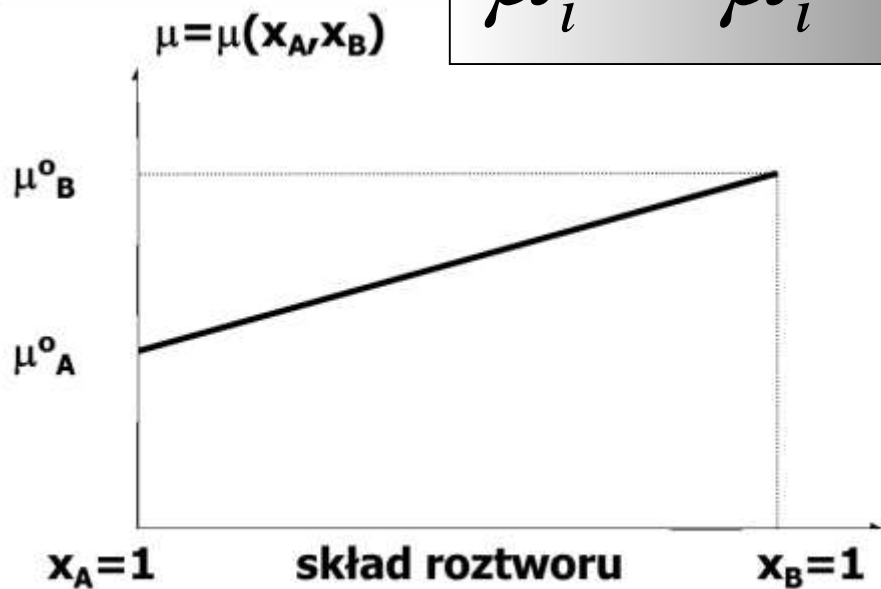
$$\mu_i(T, p, n_i) = \mu_i^{\circ}(T, p) + \mu_i^m(T, p, n_i)$$

Dla idealnego roztworu:

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

ułamek molowy:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$



roztwór gazów

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln (p_i / p^{\circ})$$

# Potencjał chemiczny

## AKTYWNOŚĆ

2.7. 14

Dla roztworów rzeczywistych wprowadza się funkcję:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^{rzecz} - \mu_i^{id}$$

dla cieczy

$$\mu_i^{rzecz} = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

aktywność składnika

$$a_i = x_i \gamma_i$$

dla gazów

$$\mu_i^{rzecz} = \mu_i^0 + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0} \cdot \varphi_i\right)$$