

ZAGADNIENIA Z TERMODYNAMIKI – CZĘŚĆ DRUGA:

(wszystkie kółeczka i kwadraciki i poprawki za: Pigoń, Ruziewicz, „Chemia fizyczna 2” wydanie piąte zmienione i poprawione):

ENTROPIA MIESZANIA

W zespole kanonicznym sumę stanów przedstawialiśmy zależnością $Q = \frac{Z^{N_0}}{N_0!}$. Natomiast entropię w tym zespole wyznaczyliśmy jako $S = k \left(\ln Q - \beta \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right)$. Podstawiając pierwsze do drugiego otrzymujemy ważną zależność, którą zastosujemy do wyznaczenia entropii w roztworach gazowych. Mamy więc, że $S = nR \left(\ln \frac{Z}{N_0} - \beta \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + 1 \right)$. (nie ma tutaj znaczenia czy jest β czy kT , bo to się skróci, jak zobaczymy później). Należy dodatkowo pamiętać, że entropia jest wielkością addytywną.

Obliczmy entropię mieszania dwóch gazów doskonałych. W związku z tym przy mieszaniu nie zmienia się ich całkowita objętość ($\Delta V^M=0$), jak również ciśnienie pozostanie stałe ($\Delta p^M=0$). Molekularna suma stanów Z zależy tutaj tylko i wyłącznie od położenia cząsteczek, a zatem, jako że tylko translacyjna suma stanów (Z_{tr}) zależy od położenia, możemy zapisać: $Z = Z_{tr} \cdot Z_{wewn.} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \cdot Z_{wewn.}$, a następnie włączając wyraz wewnętrznych stopni swobody: $Z = Z' \cdot V$.

Entropia gazu A w objętości V_A wynosi zatem: $S_{A(A)} = n_A R \left[\ln \left(\frac{Z'_A}{N_0} \right) + \ln V_A - \beta \left(\frac{\partial \ln Z'_A}{\partial \beta} \right)_V + 1 \right]$ i analogicznie dla gazu B w objętości V_B . Następuje zwolnienie blokady ☺ i wymieszanie gazów. Teraz entropie różnią się wyrazem objętości: $S_{A(A+B)} = n_A R \left[\ln \left(\frac{Z'_A}{N_0} \right) + \ln(V_A + V_B) - \beta \left(\frac{\partial \ln Z'_A}{\partial \beta} \right)_V + 1 \right]$ i podobnie dla gazu B w objętości V_A+V_B .

Entropia mieszania jest, jak łatwo się domyślić różnicą pomiędzy stanem końcowym a stanem początkowym. Tutaj się właśnie skróci pochodna sumy stanów po temperaturze (lub w naszym przypadku β):

$$\Delta S^M = S_{A(A+B)} + S_{B(A+B)} - S_{A(A)} - S_{B(B)} = n_A R [\ln(V_A + V_B) - \ln V_A] + n_B R [\ln(V_A + V_B) - \ln V_B].$$

$$\text{Warto rozdzielić tutaj zmienne: } \Delta S^M = -n_A R \ln \frac{V_A}{V_A+V_B} - n_B R \ln \frac{V_B}{V_A+V_B} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B).$$

Zastosowaliśmy tutaj zależność $V_i = \frac{n_i RT}{p}$.

Całkowita entropia układu wyraża się więc:

$$S = n_A \mathcal{S}_A^\ominus + n_B \mathcal{S}_B^\ominus + \Delta S^M = n_A (\mathcal{S}_A^\ominus - R \ln x_A) + n_B (\mathcal{S}_B^\ominus - R \ln x_B)$$

Możemy więc wyznaczyć wartości entropii molowych czystych składników jako pochodne entropii układu po liczbie cząsteczek składnika w stałej temperaturze, ciśnieniu i przy niezmiennym liczbie cząsteczek drugiego składnika:

$$\mathcal{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \mathcal{S}_A^\ominus - R \ln x_A \text{ oraz analogicznie dla drugiego składnika.}$$

W przypadku faz skondensowanych jest troszkę inaczej. Tutaj wszystkie komórki fazowe są zajęte. Po wymieszaniu również wszystkie będą zajęte, zatem znowu $\Delta V^M=0$. Z tego samego powodu układ jest zrealizowany w określony sposób, mamy jeden mikrostan i tym samym entropia fazy A w objętości V_A jest taka sama jak fazy B w objętości V_B i wynosi dokładnie zero:

$$Q = 1 \rightarrow S = k \left(\ln Q - \beta \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \right) = 0 = S_{A(A)} = S_{B(B)}.$$

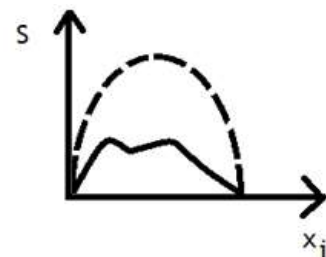
I znowu, następuje zwolnienie blokady, a cząsteczki fazy A i B mają teraz trochę więcej swobody w wyborze komórki fazowej. Przyrost entropii spowodowany mieszaniem ΔS^M pokazuje jak zmienia się prawdopodobieństwo realizacji mikrostanu i jest nazywana entropią konfiguracyjną. Zapiszmy to bardziej matematycznie, na ile sposobów można rozmieścić N_A i N_B elementów w N_A+N_B komórkach:

$$\Delta S^M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Rozpisujemy, stosujemy przybliżenie Stirlinga i na koniec dostajemy to, co dla gazów doskonałych.

$$\begin{aligned} \Delta S^M &= k[\ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!] \\ &= k[(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] = \\ &= k \left[N_A \ln \frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B \ln \frac{N_A + N_B}{N_B} \right] = -k[N_A \ln x_A + N_B \ln x_B] = \\ &= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \end{aligned}$$

A to dlatego, że w obu przypadkach założyliśmy zupełną przypadkowość w rozmieszczeniu cząsteczek. Gdyby rozkład był niezbyt przypadkowy, tzn. gdyby położenie cząsteczki zależało od otoczenia, to wykres zależności wyglądałby jak obok (linia przerywana paraboliczna – rozkład przypadkowy, linia ciągła – zależność położen wzajemnych cząsteczek).



CIEPŁO MIESZANIA

Ponieważ jednak zależność położen wzajemnych cząsteczek występuje, co nie przeczy chaotyczności całkowitego rozkładu, odniesiemy się do przybliżenia najbliższych sąsiadów, który dość dobrze opisuje rzeczywistość dla faz skondensowanych, choć co prawda lepiej pracuje dla fazy ciekłej, ze względu na odległości.

Wyobraźmy sobie sytuację po zmieszaniu. Mamy więc pary typu AA, AB i BB. Aby utworzyć dwie pary mieszane (AB) z par jednakowych (AA i BB) potrzeba tyle energii: $2\Delta u_{AB} = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$. Zakładamy niezależny rozkład sąsiadów c: typu A: $c \cdot \frac{N_A}{N_A+N_B}$ i typu B: $c \cdot \frac{N_B}{N_A+N_B}$. Możemy zatem stwierdzić, że energia oddziaływania cząsteczki typu A jest równa:

$$\varepsilon_A = c \cdot \frac{N_A}{N_A+N_B} \cdot \varepsilon_{AA} + c \cdot \frac{N_B}{N_A+N_B} \cdot \varepsilon_{AB} \text{ i analogicznie dla typu B.}$$

Całkowita energia roztworu jest połową sumy iloczynów energii oddziaływania cząsteczki danego typu przez liczbę cząsteczek tego typu. Połowicie, bo każda cząsteczka jest raz centralną, a raz sąsiednią cząsteczką.

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(N_A \varepsilon_A + N_B \varepsilon_B) = \frac{1}{2} \left[c \frac{N_A^2}{N_A + N_B} \varepsilon_{AA} + 2c \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \varepsilon_{AB} + c \frac{N_B^2}{N_A + N_B} \varepsilon_{BB} \right]$$

Samoodziaływanie przy liczbie cząsteczek rzędu 1 mola jest pomijalne.

Wcześniej wyznaczyliśmy energię utworzenia 2 par mieszanych. Aby utworzyć c par mieszanych potrzeba więc energii $\Delta u = c \Delta u_{AB} = c \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) \rightarrow \varepsilon_{AB} = \frac{\Delta u}{c} + \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}$. Przekształconą energię tworzenia par wstawiamy do energii roztworu, w celu wyodrębnienia wyrazu mieszania:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} \left[c \frac{N_A^2}{N_A + N_B} \varepsilon_{AA} + 2c \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \left(\frac{\Delta u}{c} + \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) + c \frac{N_B^2}{N_A + N_B} \varepsilon_{BB} \right] \\ &= \frac{1}{2} c \left(\frac{N_A^2}{N_A + N_B} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \right) \varepsilon_{AA} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \Delta u + \frac{1}{2} c \left(\frac{N_B^2}{N_A + N_B} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \right) \varepsilon_{BB} \\ &= \frac{1}{2} c \left(\frac{N_A(N_A + N_B)}{N_A + N_B} \right) \varepsilon_{AA} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \Delta u + \frac{1}{2} c \left(\frac{N_B(N_A + N_B)}{N_A + N_B} \right) \varepsilon_{BB} \\ &= \frac{1}{2} c N_A \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} c N_B \varepsilon_{BB} + \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \Delta u = \varepsilon_{A(A)} + \varepsilon_{B(B)} + \Delta U^M \end{aligned}$$

ΔU^M jest tutaj ciepłem mieszania dwóch czystych składników A i B. Na 1 mol roztworu wynosi ono:

$$\Delta U^M = \frac{\Delta U^M}{n} = \frac{\Delta U^M N_0}{N_A + N_B} = \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} N_0 \Delta u = x_A x_B N_0 \Delta u$$

Dzięki wyznaczonym ciepłu mieszania i entropii mieszania, możemy wyznaczyć pozostałe funkcje termodynamiczne mieszania, zwłaszcza entalpię swobodną, która przyda się do wyznaczenia potencjału składnika w roztworze doskonałym i prawidłowym.

ROZTWORY DOSKONAŁE I PRAWIDŁOWE

W stałym ciśnieniu $\Delta F^M = \Delta G^M$ a dalej $= \Delta U^M - T \Delta S^M = \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B)} \Delta u + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$.

Przekształcamy dalej:

$$\begin{aligned} \Delta F^M = \Delta G^M &= \frac{N_A N_B (N_A + N_B)}{(N_A + N_B)^2} \Delta u + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\ &= x_A x_B (n_A + n_B) N_0 \Delta u + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \end{aligned}$$

Entalpię swobodną roztworu możemy przedstawić jako sumę $G = G_A^\ominus + G_B^\ominus + \Delta G^M$, zatem po rozdzielaniu zmiennych względem n_A i n_B , otrzymamy: $G = n_A \mu_A^\ominus + n_B \mu_B^\ominus + x_A x_B (n_A + n_B) N_0 \Delta u + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$. Po zróźniczkowaniu względem n_A :

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + N_0 \Delta u \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right),$$

$$\text{gdzie } \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \right) = \frac{n_B^2}{(n_A + n_B)^2} = x_B^2 = (1 - x_A)^2$$

Jeżeli narysujemy sobie zależność ciepła mieszania od składu, dostaniemy maksimum dla $x_A = x_B = 1/2$.

$$\text{Wtedy } \mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + 4\Delta U_{max}^M (1 - x_A)^2.$$

Rozpatrzmy dwa przypadki.

- 1) $\Delta u \approx 0$, wtedy $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$, co odpowiada roztworowi rzeczywistemu.
- 2) $\Delta u \neq 0$, wtedy $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A \gamma_A$, gdzie γ jest współczynnikiem aktywności w roztworze prawidłowym. $RT \ln x_A \gamma_A = N_0 \Delta u (1 - x_A)^2$

Aż do tej pory zakładaliśmy chaotyczny rozkład cząsteczek oraz całkowitą addytywność objętości ($\Delta V^M = 0$).

Zajmiemy się teraz problemem ograniczonej mieszalności cieczy. Dotyczy on jak łatwo się zorientować ciekłych roztworów prawidłowych. Aby otrzymać warunek równowagi fazowej, musimy znaleźć ekstremum funkcji $\mu_A(x_A)$. W tym celu obliczamy pochodną potencjału A po ułamku A we wzorze: $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + N_0 \Delta u (1 - x_A)^2$

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} = RT \frac{1}{x_A} + N_0 \Delta u \cdot 2(1 - x_A) \cdot (-1) = 0$$

Co po pomnożeniu obustronnie przez $x_A RT$ i podstawieniu $\frac{N_0 \Delta u}{RT} = \alpha$:

$$0 = 1 - 2\alpha(1 - x_A)x_A$$

Ponieważ ta funkcja ma rozwiązania rzeczywiste i spełniające warunek $0 < x_A < 1$ tylko dla $\alpha > 2$:

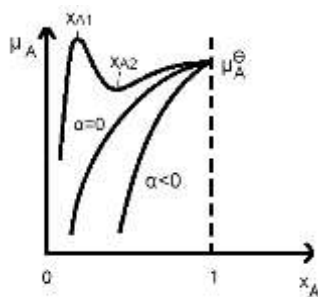
rozwiązaniami powyższego równania kwadratowego są: $x_A = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{2}{\alpha}}}{2}$, mamy że $\Delta u > 2kT$ (podstawiamy z powrotem α pod $\frac{N_0 \Delta u}{RT}$).

Temperatura krytyczna istnienia jednej fazy musi spełniać zależność $\Delta u = 2kT_{kr}$. Temperatura ta jest Górną Krytyczną Temperaturą Rozpuszczalności (GKTR), poniżej której nastąpi wyodrębnienie faz.

Można też wyprowadzić ciekawą zależność $\alpha(T)$: $\alpha = \frac{\Delta u}{kT}$ oraz $\Delta u = 2kT_{kr} \rightarrow \alpha = \frac{2kT_{kr}}{kT} = \frac{2T_{kr}}{T}$.

Dzięki temu można określić w jakim stopniu powyższy model odbiega od doświadczenia już tylko na podstawie GKTR.

Na podstawie wzoru $\mu_A = \mu_A^\ominus + N_0 \Delta u (1 - x_A)$ można stwierdzić, że potencjał nie musi być monotonicznie zmienny względem składnika:



Przy czym obecność składów x_{A1} i x_{A2} oznacza niestabilne fazy, które znikają powyżej GKTR.

Podstawowym warunkiem równowagi jest równość potencjałów: $\mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$ oraz $\mu_B^{(1)} = \mu_B^{(2)}$. Ten układ równań rozpisujemy:

$$\begin{cases} \mu_A^\ominus + RT \ln x_A^{(1)} + N_0 \Delta u (1 - x_A^{(1)})^2 = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A^{(2)} + N_0 \Delta u (1 - x_A^{(2)})^2 \\ \mu_B^\ominus + RT \ln x_B^{(1)} + N_0 \Delta u (1 - x_B^{(1)})^2 = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B^{(2)} + N_0 \Delta u (1 - x_B^{(2)})^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \ln x_A^{(1)} + \alpha (1 - x_A^{(1)})^2 = \ln x_A^{(2)} + \alpha (1 - x_A^{(2)})^2 \\ \ln (1 - x_A^{(1)}) + \alpha (x_A^{(1)})^2 = \ln (1 - x_A^{(2)}) + \alpha (x_A^{(2)})^2 \end{cases}$$

Otrzymany układ równań może mieć więcej niż jedno rozwiązanie. Weźmy pierwsze z równań i podstawmy $(1 - x_A^{(1)})$ pod $x_A^{(2)}$, bo istnieje tutaj symetria rozwiązań. Wtedy mamy:

$$\ln x_A + \alpha (1 - x_A)^2 = \ln(1 - x_A) + \alpha x_A^2$$

$$\ln \frac{x_A}{1 - x_A} = \alpha (2x_A - 1)$$

Ostatnie wyrażenie podaje, jaki musi być skład A-tego składnika w prawidłowym roztworze nasyconym, aby istniała równowaga.

RÓWNOWAGA CHEMICZNA. OBLICZANIE STAŁYCH RÓWNOWAGI REAKCJI CHEMICZNYCH

Według fenomenologicznego podejścia w warunkach izobaryczno-izotermicznych powinowactwo danej reakcji w fazie gazowej definiujemy tak:

$$A = -\Delta G = - \sum_i \nu_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) = - \left[\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] = 0$$

I jest ono równe zero w warunkach równowagi.

Definiujemy również $-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = A^\circ \stackrel{\text{def}}{=} RT \ln K_p$.

Podchodząc do tego zagadnienia od strony statystycznej...

Mamy reakcję: $\nu_A A + \nu_B B + \dots = \nu_C C + \nu_D D + \dots$

Definiowaliśmy potencjał standardowy jako: $\mu_i^\circ = -RT \ln \frac{Z_i^\circ}{N_0}$, gdzie Z_i° oznacza molekularną sumę stanów obliczaną pod ciśnieniem standardowym. Zatem dla powyższej reakcji:

$$A^\circ = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -RT \sum_i \nu_i \left(- \ln \frac{Z_i^\circ}{N_0} \right) = RT \sum_i \nu_i \ln \frac{Z_i^\circ}{N_0} = RT \ln \prod_i \left(\frac{Z_i^\circ}{N_0} \right)^{\nu_i} = RT \ln K_p$$

Stąd $K_p = \prod_i \left(\frac{Z_i^\circ}{N_0} \right)^{\nu_i}$, natomiast $K_c = K_p \left(\frac{p^\circ}{RT} \right)^{\sum_i \nu_i}$, co już naprawdę łatwo pokazać.

Rozpatrzmy teraz reakcję tworzenia cząsteczki dwuatomowej z atomów: $A + B = AB$.

Zapisujemy sumę stanów: $Z_{AB}^\circ = Z_{AB,tr}^\circ \cdot Z_{AB,rot}^\circ \cdot Z_{AB,osc}^\circ \cdot Z_{AB,el}^\circ \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{0,AB}}{kT}}$.

Dla atomów nie mamy rotacji ani oscylacji, więc dla i-tego atomu: $Z_i^\circ = Z_{i,tr}^\circ \cdot Z_{i,el}^\circ \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{0,i}}{kT}}$.

Teraz podstawiamy w sumie stanów dla AB:

$$Z_{AB,tr}^\circ = (2\pi m_{AB} kT)^{3/2} \frac{V^\circ}{h^3} = \left(\frac{2\pi M_{AB} kT}{N_0} \right)^{3/2} \frac{RT}{h^3 p^\circ}$$

$$Z_{AB,rot}^\circ = \frac{2I_{AB} kT}{\sigma_{AB} \hbar^2} = \frac{2kT}{\sigma_{AB} \hbar^2} \frac{M_A M_B}{M_{AB}} N_0 R_{AB}^2 \quad (\text{ponieważ } I_{AB} = \mu_{AB} R_{AB}^2 = \frac{m_A m_B}{m_{AB}} R_{AB}^2 = \frac{M_A M_B}{M_{AB}} N_0 R_{AB}^2)$$

$$Z_{AB,osc}^\circ = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{AB}}{kT}} \right)^{-1} \approx 1$$

$$Z_{AB,el}^\circ = g_{AB,el}$$

W sumie stanów dla i-tego atomu:

$$Z_{i,el}^\circ = g_{i,el}$$

$$Z_{i,tr}^\circ = \left(\frac{2\pi M_i kT}{N_0} \right)^{3/2} \frac{RT}{h^3 p^\circ}$$

Wstawiamy to wszystko do wyrażenia na K_p :

$$K_p = \frac{Z_{AB}^\circ}{Z_A^\circ Z_B^\circ} N_0 = \frac{N_0 \left(\frac{2\pi M_{AB} kT}{N_0} \right)^{3/2} \frac{RT}{h^3 p^\circ} \cdot \frac{2kT}{\sigma_{AB} \hbar^2} \frac{M_A M_B}{M_{AB}} N_0 R_{AB}^2 \cdot g_{AB,el}}{\left(\frac{2\pi M_A kT}{N_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi M_B kT}{N_0} \right)^{3/2} \left(\frac{RT}{h^3 p^\circ} \right)^2 g_{A,el} g_{B,el}} e^{-\frac{\varepsilon_{0,AB} - \varepsilon_{0,A} - \varepsilon_{0,B}}{kT}}$$

Pamiętając, że $\varepsilon_{0,AB} - \varepsilon_{0,A} - \varepsilon_{0,B} = \Delta\varepsilon_{AB}$ robimy wielkie skracanie (krok po kroku to we własnym zakresie ☺):

$$K_p = N_0^2 \cdot \left(\frac{N_0}{2\pi k}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{M_{AB}}{M_A M_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{h^3 p^\circ}{RT} \cdot \frac{2kT}{\sigma_{AB} \hbar^2} \cdot \frac{M_A M_B}{M_{AB}} \cdot R_{AB}^2 \cdot \frac{g_{AB,el}}{g_{A,el} g_{B,el}} \cdot e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{AB}}{kT}} =$$

$$= N_0 \cdot \left(\frac{N_0}{2\pi k}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2h^3 p^\circ}{\hbar} \cdot \frac{R_{AB}^2}{\sigma_{AB}} \cdot \sqrt{\frac{M_{AB}}{M_A M_B}} \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{AB}}{kT}} = Y \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{AB}}{kT}}$$

Gdzie $Y = N_0 \cdot \left(\frac{N_0}{2\pi k}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2h^3 p^\circ}{\hbar} \cdot \frac{R_{AB}^2}{\sigma_{AB}} \cdot \sqrt{\frac{M_{AB}}{M_A M_B}}$ (zwykle podstawienie, żeby było mniej pisania). Można

jeszcze bardziej skrócić podstawiając: $\Delta \varepsilon_{AB} \cdot N_0 = \Delta U_{0K,r}^\circ$, mamy $K_p = Y T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta U_{0K,r}^\circ}{RT}}$. Korzystając z izobary van't Hoffa $\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$ otrzymamy zależność K_p od innych funkcji termodynamicznych.

$$\ln K_p = \ln Y - \frac{3}{2} \ln T - \frac{\Delta U_{0K,r}^\circ}{RT}$$

Ponieważ część Y nie zależy od temperatury, pochodna już jest łatwa do policzenia:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta U_{0K,r}^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta U_{0K,r}^\circ - \frac{3}{2} RT}{RT^2}$$

Mamy dodatkowo z definicji: $\Delta H_r^\circ = \Delta U_{r,0K}^\circ + RT \sum_i \nu_{i,gaz} = \Delta U_r^\circ - RT$, a z kolei $\Delta U_r^\circ = \Delta U_{0K,r}^\circ + \int_0^T \sum_i \nu_{i,gaz} C_{V,i} dT = \Delta U_{0K,r}^\circ - \frac{1}{2} RT$ (ponieważ $C_{V,AB} = 5/2R$, a $C_{V,A} = C_{V,B} = 3/2R$).

Zatem $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{(\Delta U_{0K,r}^\circ - \frac{1}{2} RT) - RT}{RT^2} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$. Stąd mamy następnie zależność $\Delta H_r^\circ = \Delta U_{0K,r}^\circ - \frac{3}{2} RT$, którą

wstawiamy do wyrażenia na K_p . $K_p = Y \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\Delta U_{0K,r}^\circ - \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT}{RT}} = Y \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT}} \cdot e^{3/2}$.

Z poprzedniej definicji: $K_p \stackrel{\text{def}}{=} e^{\frac{A^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_r^\circ + T \Delta S_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S_r^\circ}{R}}$. Stąd też otrzymujemy: $e^{\frac{\Delta S_r^\circ}{R}} = e^{\frac{3}{2}} \cdot Y T^{-\frac{3}{2}}$.

Teraz rozpatrzmy jeszcze przypadek reakcji podwójnej wymiany: $AB + CD = AC + BD$.

Od razu widać, że $\sum_i \nu_i = 0$. Wyrażenie na K_p przyjmie postać: $K_p = \frac{Z_{AC}^\circ Z_{BD}^\circ}{Z_{AB}^\circ Z_{CD}^\circ}$.

Wyraz translacyjny tego wyrażenia ma postać:

$$\frac{\left(\frac{2\pi M_{AC} kT}{N_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi M_{BD} kT}{N_0}\right)^{3/2} \left(\frac{RT}{h^3 p^\circ}\right)_{AC} \left(\frac{RT}{h^3 p^\circ}\right)_{BD}}{\left(\frac{2\pi M_{AB} kT}{N_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi M_{CD} kT}{N_0}\right)^{3/2} \left(\frac{RT}{h^3 p^\circ}\right)_{AB} \left(\frac{RT}{h^3 p^\circ}\right)_{CD}} = \left(\frac{M_{AC} M_{BD}}{M_{AB} M_{CD}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Wyraz rotacyjny ma postać:

$$\frac{\frac{2kT}{\sigma_{AC}\hbar^2} \cdot \frac{2kT}{\sigma_{BD}\hbar^2} \cdot \frac{M_A M_C}{M_{AC}} \cdot \frac{M_B M_D}{M_{BD}} \cdot N_0 R_{AC}^2 \cdot N_0 R_{BD}^2}{\frac{2kT}{\sigma_{AB}\hbar^2} \cdot \frac{2kT}{\sigma_{CD}\hbar^2} \cdot \frac{M_A M_B}{M_{AB}} \cdot \frac{M_C M_D}{M_{CD}} \cdot N_0 R_{AB}^2 \cdot N_0 R_{CD}^2} = \frac{\sigma_{AB}\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\sigma_{BD}} \cdot \frac{M_{AB}M_{CD}}{M_{AC}M_{BD}} \cdot \frac{R_{AC}^2 R_{BD}^2}{R_{AB}^2 R_{CD}^2}$$

Wyraz oscylacyjny (tym razem nie przybliżamy do jedynki) oraz wyraz elektronowych i wewnętrznych stopni swobody:

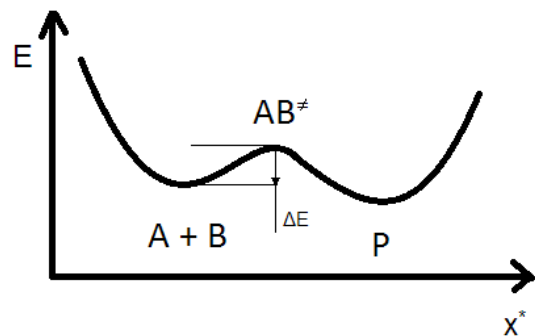
$$\frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{AB}}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{CD}}{kT}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{AC}}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{BD}}{kT}}\right)} \cdot \frac{g_{el,AC}g_{el,BD}}{g_{el,AB}g_{el,CD}} \cdot e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}}$$

Mnożąc te wszystkie wyrazy i skracając, co się da dostajemy ostateczne wyrażenie na stałą równowagi:

$$K_p = \left(\frac{M_{AC}M_{BD}}{M_{AB}M_{CD}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\sigma_{AB}\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\sigma_{BD}} \cdot \left(\frac{R_{AC}R_{BD}}{R_{AB}R_{CD}}\right)^2 \cdot \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{AB}}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{CD}}{kT}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{AC}}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{BD}}{kT}}\right)} \cdot \frac{g_{el,AC}g_{el,BD}}{g_{el,AB}g_{el,CD}} \cdot e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}}$$

KINETYKA. OBLICZANIE STAŁYCH SZYBKOŚCI REAKCJI CHEMICZNYCH.

Szybkość reakcji określona jest przez liczbę kompleksów aktywnych rozpadających się w jednostce czasu na produkty lub substraty: $r = \nu \cdot c_{AB^\ddagger}$. Żadna reakcja nie zachodzi w 100%, zatem istnieje równowaga pomiędzy rozpadem na substraty i rozpadem na produkty.



Robimy założenie, że od produktów nie można wrócić do substratów. Jest to dość daleko idące założenie.

$$K_\ddagger = \frac{c_{\ddagger} c^\square}{c_A c_B}$$

Szybkość reakcji wynosi $r = \frac{K_\ddagger}{c^\square} \nu \cdot c_A c_B$ i stała szybkości reakcji jest równa $k_r = \frac{K_\ddagger}{c^\square} \nu$.

Stała K_{\neq} jest stałą stężeniową, którą możemy obliczyć dla fazy gazowej ze stałej K_p (dla reakcji typu: $A + B \rightarrow AB^{\neq}$, $\sum_i \nu_i = -1$):

$$K_{\neq} = K_{p,\neq} \left(\frac{p^\circ}{RTc^\square} \right)^{\sum_i \nu_i} = \frac{\frac{Z_{\neq}^\circ}{N_0}}{\frac{Z_A^\circ Z_B^\circ}{N_0 N_0}} \cdot \frac{RTc^\square}{p^\circ} = \frac{Z_{\neq}^\circ}{Z_A^\circ Z_B^\circ} \cdot \frac{N_0 RTc^\square}{p^\circ}, \text{ a tym samym } k_r = \frac{Z_{\neq}^\circ}{Z_A^\circ Z_B^\circ} \cdot \frac{N_0 RT}{p^\circ} \cdot \nu.$$

Teraz robimy kolejne założenie, ale już bardzo duże, bo przeczące przed chwilą założonej równowadze, że reakcja zachodzi w 100%.

Częstość przejścia od kompleksu do produktów P:

$\nu = \frac{1}{t} = \frac{v_x}{l} = \frac{\overline{p_x}}{m_x l}$, gdzie pęd jest tylko uśredniony w kierunku dodatnim (od AB^{\neq} do P) (dla uproszczenia bierzemy tylko jedną współrzędną reakcji).

Mając tak zdefiniowaną częstość przejścia, wykorzystujemy nasze mocne założenie pisząc:

$$k_r = \frac{Z_{\neq}^\circ}{Z_A^\circ Z_B^\circ} \cdot \frac{N_0 RT}{p^\circ} \cdot \frac{\overline{p_x}}{m_x l}$$

Nałożenie warunku jednego wymiaru oznacza tylko jeden stopień swobody w translacji kompleksu aktywnego (stąd w wykładniku jest $\frac{1}{2}$), zatem $Z_{\neq}^\circ = Z_{\neq}^{\circ'} (2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{l}{h}$ (przy czym $Z_{\neq}^{\circ'}$ jest sumą stanów translacji nie zawierających stopnia swobody na kierunku wyróżnionym x).

Kolejne założenie jest takie, że pęd ma rozkład boltzmannowski:

$$\frac{dN_{p_x}}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2m_x kT}} dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m_x kT}} dp_x} \text{ (przy czym } dN_{p_x} \text{ odpowiada przedziałowi } \langle p_x; p_x + dp_x \rangle) = \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2m_x kT}} dp_x}{(2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{Średni pęd na wyróżnionym kierunku wynosi wtedy: } \overline{p_x} = \int_0^{\infty} p_x \frac{e^{-\frac{p_x^2}{2m_x kT}}}{(2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}}} dp_x = \frac{m_x kT}{(2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}}}$$

Możemy teraz wyznaczyć stałą szybkości reakcji (podstawiając $Z_{\neq}^\circ = Z_{\neq}^{\circ'} (2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{l}{h}$ i wyliczony pęd średni):

$$k_r = \frac{Z_{\neq}^{\circ'}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} \cdot \frac{N_0 RT}{p^\circ} \cdot \frac{m_x kT}{m_x l} \cdot \frac{(2\pi m_x kT)^{\frac{1}{2}} \cdot l}{h} = \frac{Z_{\neq}^{\circ'}}{Z_A^\circ Z_B^\circ} \cdot \frac{N_0 RT}{p^\circ} \cdot \frac{kT}{h}$$

Następnie podstawiamy odpowiednie sumy stanów.

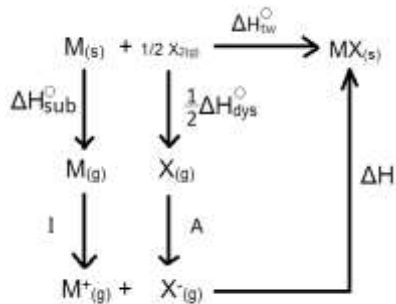
ENERGIA SIECI

Energia sieci to energia reakcji utworzenia monokryształu kowalencyjnego: $N_0 X_{(g)} = X_{N_0(kr)}$

lub energia reakcji ułożenia jonów z fazy gazowej w kryształ: $mX_{(g)}^{n+} + nY_{(g)}^{m-} = X_m Y_n$.

Problem z kryształami jonowymi jest jednak taki, że w drugą stronę to nie działa – jak stopimy taki kryształ, nie dostaniemy z powrotem jonów.

Do obliczania energii sieci k. jonowych stosuje się cykl Borna–Habera (zastosowanie prawa Hessa).



Poniższy wzór pokazuje, jak to działa.

$$\Delta H = -I - A - \Delta H_{sub}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta H_{dys}^{\circ} + \Delta H_{tw}^{\circ}$$

Dzięki temu mamy dostęp do energii procesu niemożliwego z energii procesów możliwych do zrealizowania.

POJEMNOŚĆ CIEPLNA KRYSZTAŁÓW

Do obliczenia pojemności cieplnej kryształów zastosujemy model Einsteina, bo jest najprostszy. Model ten zakłada, że przy N_0 węzłach sieci istnieje $3N_0 - 6$ oscylacyjnych stopni swobody. W przybliżeniu jest więc $3N_0$ oscylatorów drgających z (w dużym przybliżeniu) taką samą częstotliwością ν . Pojemność cieplną definiowaliśmy jako $C_V = k\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)$. Przy czym

$$Q = \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^{3N_0}. \text{ Obliczamy logarytm:}$$

$$\ln Q = 3N_0 \left[-\frac{1}{2}\beta h\nu - \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) \right]$$

$$\text{Zatem pojemność cieplna wynosi: } C_V = 3k\beta^2 N_0 (h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} = 3R \left(\frac{\theta_{osc}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{osc}/T}}{\left(e^{\theta_{osc}/T} - 1 \right)^2}$$

Teraz, żeby sprawdzić, jak zachowuje się nasz model w różnych granicach, zrobimy podstawienie:

$$x = \frac{\theta_{osc}}{T}.$$

Mamy wtedy: $x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^2}{e^{x-2} + e^{-x}}$ ale potrzebujemy czegoś łatwiejszego do obliczenia. Rozwijamy

w szereg: $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$. Wtedy mianownik naszego wyrażenia:

$$e^x + e^{-x} - 2 = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \dots - 2 + 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} - \dots = x^2 + \frac{x^4}{12} + \frac{x^6}{360} \dots$$

Badamy granicę niskotemperaturową $x \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} 3R \frac{x^2}{x^2 + \frac{x^4}{12} + \frac{x^6}{360} + \dots} = \lim_{x \rightarrow \infty} 3R \frac{1}{1 + \frac{x^2}{12} + \frac{x^4}{360} + \dots} = 0$$

Zatem dla $T \rightarrow 0$ $C_v = 0$.

Podobnie dla $x \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} 3R \frac{x^2}{x^2 + \frac{x^4}{12} + \frac{x^6}{360} + \dots} = \lim_{x \rightarrow 0} 3R \frac{1}{1 + \frac{x^2}{12} + \frac{x^4}{360} + \dots} = 3R$$

Co więcej, wyniki są zgodne z obserwacjami mimo niedokładności w założeniach.

Model Debye'a jest dokładniejszy w niskich temperaturach ze względu na rozkład częstości oscylatorów (tutaj mieliśmy wszystkie jednakowe) oraz ze względu na wyraz T^3 , którego tutaj nie widać.

DEFEKTY SIECI KRystalicznej W UJĘCIU TERMODYNAMICZNYM.

Entalpia swobodna defektów: $\Delta G_{def} = \Delta H_{def} - T\Delta S_{def}$

Tak jak da się wyhodować kryształy praktycznie wolne od defektów liniowych i płaskich, tak defekty punktowe istnieją w równowadze termodynamicznej z resztą kryształu.

Mamy więc N atomów i n defektów punktowych. Entropia konfiguracyjna (tak jak w entropii mieszania) mówi o liczbie sposobów, na które n defektów może się ustawić w $N+n$ komórkach.

$$\Delta S_{konf.} = k \ln \Omega_{def} - k \ln \Omega_{id} = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (\text{bo } \Omega_{id} = 1)$$

$$\begin{aligned} &= k [\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!] = k [(N+n) \ln(N+n) - N - n - N \ln N + N - n \ln n + n] \\ &= k \left[N \ln \frac{N+n}{N} + n \ln \frac{N+n}{n} \right] \end{aligned}$$

Ponieważ tworzeniu n defektów towarzyszy zmiana charakterystyki oscylacji w pobliżu tych defektów, całkowita zmiana entropii powoduje delikatne przededefiniowanie entalpii swobodnej sieci z defektami:

$$\Delta G = n\Delta H_{def} - Tn(\Delta S_{osc} + \Delta S_{konf.}) = n(\Delta H_{def} - T\Delta S_{def}^{osc}) - kT \left(N \ln \frac{N+n}{N} + n \ln \frac{N+n}{n} \right)$$

Ponieważ przyroda szuka minimum entalpii swobody dla danej liczby defektów, liczymy pochodną:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n} &= \frac{\partial G_{id}}{\partial n} + \frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta H_{def} - T\Delta S_{def}^{osc} - kT \left[N \cdot \frac{N}{N+n} \cdot \frac{1}{N} + \ln \frac{N+n}{n} + n \frac{n}{N+n} \left(-\frac{1}{n^2} \right) \right] = \\ &= \Delta H_{def} - T\Delta S_{def}^{osc} - kT \ln \frac{(N+n)}{n} = 0 \end{aligned}$$

Cały czas poszukujemy równowagowej ilości defektów, więc:

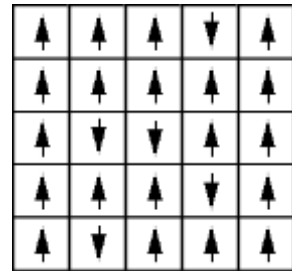
$$\ln \frac{N+n}{n} = \frac{\Delta H_{def}}{kT} - \frac{\Delta S_{def}^{osc}}{k}$$

$$\frac{n}{N} \approx \frac{n}{N+n} = e^{-\frac{\Delta H_{def}}{kT}} e^{\frac{\Delta S_{def}^{osc}}{k}} \quad (\text{bo } n \ll N). \quad \text{I stąd mamy: } n = \frac{N e^{\frac{\Delta S_{def}^{osc}}{k}}}{e^{\frac{\Delta H_{def}}{kT}}} > 0$$

OPIS PRZEMIAN FAZOWYCH W FERROMAGNETYKACH WG ISINGA

Założenia modelu Isinga:

- 1) Badany obszar podzielony jest na komórki, w których znajduje się dokładnie jeden spin (określany pionową strzałką \uparrow lub \downarrow).
- 2) Moment magnetyczny ma dwie możliwości orientacji na wyróżnionym kierunku w polu magnetycznym. Energie cząstek obdarzonych takim momentem zależy od orientacji względem pola. Ponieważ każdy spin ma dwie możliwe wartości i każdy jest zlokalizowany (więc i rozróżnialny), energie mikrostanów są niezdegenerowane.



- 3) Liczba cząstek jest stała, bo liczba komórek sieci jest stała. Energia może się zmieniać (momenty magnetyczne). Zatem mamy do czynienia z układem zamkniętym, nieizolowanym, co odpowiada zespołowi kanonicznemu.

Energia sieci związana z oddziaływaniami magnetycznym w zewnętrznym polu magnetycznym wynosi: $E = -\sum_i \mu s_i B - \sum_{i>j} J_{ij} s_i s_j$ przy czym J_{ij} jest stałą sprzężenia pomiędzy i -tym a j -tym spinem.

Jeżeli założymy, że oddziaływania są krótkiego zasięgu i nie ma zewnętrznego pola, to z przybliżenia najbliższych sąsiadów: $E = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$.

Dodatkowo model 1-wymiarowy nie wykazuje przemiany fazowej w temperaturze Curie (temperaturze przejścia między ferromagnetykiem (w niższej temperaturze od T_c) a paramagnetykiem (w wyższej temperaturze od T_c)).