

2.1 Puhaste ainete vaba energia ja keemiline potentsiaal

Meie käsutusse antud ainete energeetiline baas pole muutunud Maa ajaloo miljonite aastate jooksul. Selle päritolu selgitab kosmoloogia. Käesoleva peatüki ülesandeks on iseloomustada seda ainete energeetilist baasi keemilise termodünaamika arvutuste tarvis. Mitteisoleeritud suletud süsteem (näiteks konservipurk) võib anda ümbritsevasse keskkonda vaid osa konservipurki salvestatud energiast. See energia, millega süsteem saab suhelda väliskeskkonnaga, nimetatakse *vabaks energiaks*.

Kogu süsteemi sisemine energia, mis jäi nii sisemisteks tarvidusteks (konservipurgi sisse) kui ka väliseks suhtlemiseks, seda koguenegiati nimetasime TDI seaduse formuleerimisel juba *siseenergiaks* (siseenergia muut oli ΔU). Veel kord toonitame, et ainult osa sellest *siseenergiast* on kättesaadav süsteemiväliseks (konservipurgiväliseks) suhtluseks. See väliseks suhtluseks kättesaadav energia on *vaba energia*. Tavaelus kasutatakse vaba energia muutu, s.o. vaba energia muutust ühest tasakaaluolekust teise (reaktsiooni algusest kuni tasakaalu saavutamiseni saaduste ja lähteainete vahel)

Defineerime mõisted: Vaba energia on süsteemi see energia, millega süsteem suhtleb väliskeskkonnaga. Vaba energia väljendab süsteemi energia “töövõimet”, sest teda võib pöörduva protsessi korral täielikult tööks muuta. Just selletõttu seda energiat nimetatakse vabaks energiaks. Vaba energiat on keemilises termodünaamikas kahte liiki.

Gibbsi vaba energia muutu (nimetatakse samuti isobaarseks-isotermiliseks energiaks) tähistatakse ΔG . See on aine (keemilise süsteemi) vaba energia konstantsel temperatuuril ja konstantsel rõhul.

Helmholtzi vaba energia muutu (nimetatakse samuti isokoorseks-isotermiliseks energiaks) tähistatakse ΔF . See on aine (keemilise süsteemi) vaba energia konstantsel temperatuuril ja konstantsel ruumalal.

Edaspidistes arutlustes tegeleme põhiliselt Gibbsi vaba energiaga (selle muuduga ΔG) ja vajadusel toome samuti võrdluseks ΔF väärtused.

Lihtne küsimus – milleks tähistame vaba energiat muuduna (ΔG) aga mitte absoluutväärtusena (G)? Meil on võimalik mõõta keemilise süsteemi (reaktsiooni) erinevate astmete ja vormide vahelisi energeetilisi muutuseid, kuid absoluutväärtuseni jõuame vaid arvutuste teel.

Tähistame n mooli antud aine aine vaba energiat tähega G . Lihtsustatud käsitluses ühe mooli kohta tulev vaba energia on suurus, mida nimetatakse *keemiliseks potentsiaaliks* μ

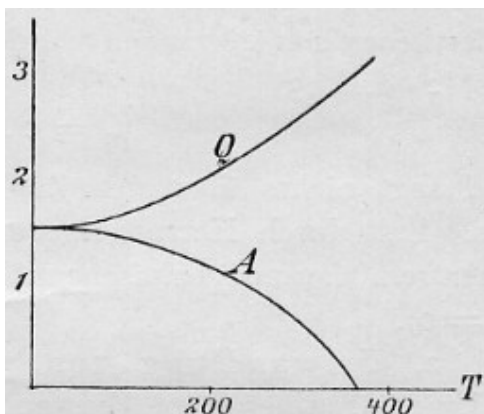
$$\mu = \frac{G}{n} \quad (2.0)$$

2.2 Entroopia

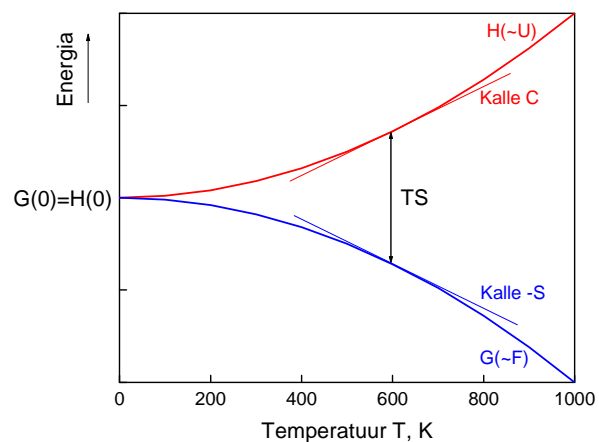
Selleks, et aru saada, milline osa aine koguenergiast jääb ainesse ja milline osa sellest muutub vabakasutusse, vaatleme vaba energia muutumist temperatuuriga. Kuna me ei tea paljude muutuste põhjuseid, siis võtame aksioomina järgmise seisukohad:

a) Kõikide ainete vaba energia G väheneb temperatuuri kasvades. Selle kahanemise kiirus on igal ainel erinev.

Selle graafiku (all vasakul) esitas Walther Nernst oma Nobeli preemia kaitsekõnes. Nobeli preemia sai ta termodünaamika kolmanda seaduse formuleerimise eest (Nernsti soojusteoreem) <http://www.nernst.de/> Kopeerime siinkohal Nernsti graafiku ja analüüsime seda täiendavalt keemilise termodünaamika seisukohalt (joonis paremal).



Nernsti joonis



Meie analüüs

b) Temperatuuril $T = 0$ (absoluutne null) tahke aine vaba energia on võrdne kogu tahke aine siseenergiaga $G(0) = H(0)$. Teeme sellest graafikust nüüd põhjalikuma joonise (parempoolne) ja analüüsime seda.

Selleks, et tõsta aine temperatuuri, on vaja anda talle soojusenergiat, millega kaasneb ka aine üldine energia tõus (ΔH või ΔU). Energia tõusu kiirus sõltuvana temperatuuri kasvust on aine soojusmahtuvus C . Samaaegselt temperatuuri kasvuga toimub aine vaba energia vähenemine (seletus kuuluks füüsika valdkonda, mida siinkohal ei käsitle). Vaba energia kahanemise kiirus sõltuvana temperatuuri kasvust on aine entroopia S . Vaatleme eraldi neid seoseid ülaltoodud parempoolsel joonisel. Entalpia (teisisõnu soojussisalduse) tõus sellel graafikul on:

$$\frac{dH}{dT} = C$$

Gibbsi vaba energia kõvera kalle (tõus miinusmärgiga):

$$\frac{dG}{dT} = -S$$

Soojusmahtuvuse väärtus (samuti entroopia väärtus) absoluutsel nulltemperatuuril on null (funktsiooni tõus on null). See on Nernsti soojusteoreem, mille eest ta sai Nobeli preemia. Temperatuuri tõustes hakkab kalle (nii C kui ka S)

kasvama, ühel kõveral positiivses suunas, teisel aga negatiivses suunas. G, H ja S on omavahel seotud

$$G = H - TS \quad (2.0a)$$

Analoogselt on Helmholtzi vaba energia

$$F = U - TS \quad (2.0b)$$

Esitades selle (3.0a) diferentsiaalsel kujul, saame

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dT} &= \frac{dH}{dT} - T \frac{dS}{dT} - S && \text{siit} \\ \frac{dS}{dT} &= \frac{C}{T} && (2.1) \end{aligned}$$

Võrdleme seda Kirchhoffi seadusega, mis iseloomustas entalpia temperatuurisõltuvust:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = \sum_{\text{saadused}} \nu_i C_{p_i}^0 - \sum_{\text{läheteained}} \nu_i C_{p_i}^0 = \Delta C_p^0 \quad (1.17)$$

Analoogselt võime kirjutada lahti võrrandi (2.1):

Võrrandi (2.1) võime kirjutada ümber järgmiselt (ühe mooli jaoks)

$$dS = \frac{CdT}{T} \quad (2.1a)$$

Kui temperatuur muutub aeglaselt, on soojuse ülekande väliskeskkonnast pöörduv ja leitav seosest $\delta q = CdT$, kus C on keha soojusmahtuvus. Tingimusel $C = \text{const}$ arvutatakse entroopia muutus temperatuuri muutumisel T_1 -st T_2 -ni võrrandist

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (2.1b)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} \quad (2.1c)$$

Definitsioonid üliõpilastele:

TDI seadust võisime defineerida (jämedalt) kui et *mitte kogu soojust ei ole võimalik muuta tööks*, osa sellest jäi aine sisemiseks kasutuseks. Isobaarses ja isokoorses protsessis omandas soojus olekufunktsiooni omadused:

1) Isokoorses protsessides ($\Delta V=0$)

$$q_v = \Delta U \quad (V=\text{const}, T=\text{const}) \quad (1.5)$$

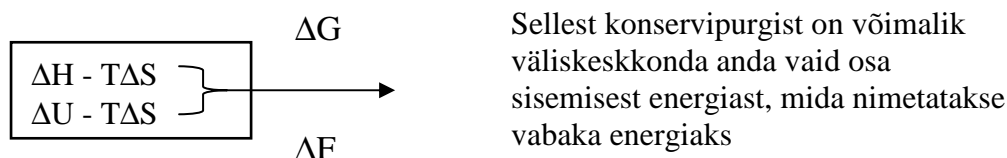
2) Ideaalgaasi isobaarsel paisumisel, kui ainsaks tööks on paisumistöö

$$q_p = \Delta H \quad (P=\text{const}, T=\text{const}) \quad (1.6)$$

ehk

$$q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV)_p$$

Vaatame suletud (kuid mitteisoleeritud) süsteemi, näiteks konservipurki (kast).



Gibbsi vaba energia ΔG ja Helmholtzi vaba energia ΔF on termodünaamilised olekufunktsioonid – nad iseloomustavad seda osa energiast, millega süsteem on võimeline suhtlema ümbritseva keskkonnaga. Kordame veel, et selle viimatimainitud omaduse tõttu nimetatakse neid energiasid (G ja F) vabadeks.

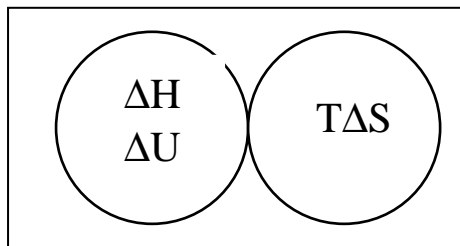
Ülejäänud osa energiast jääb süsteemi sisse ja seda ei saa kasutada väljaspool süsteemi. See on “seotud energia”, seda kontrollib entroopia ja selle arvuline väärtus on

temperatuuri absoluutväärtuse korrutis entroopia muuduga absoluutsest nullist kuni antud temperatuurini (TdS või $T\Delta S$). Seda osa energiast ei saa muuta tööks isotermilistes protsessides.

Tasakaalu puhul väliskeskkonnaga ($\Delta G = 0$ või $\Delta F = 0$) saame $\Delta H = T\Delta S$ või $\Delta U = T\Delta S$. Kasutades seoseid (1.5 ja 1.6) võime avaldada tasakaaluolukorra kohta lihtsad seosed:

$$\Delta S = \frac{\partial q_p}{T} \quad \text{ja} \quad \Delta S = \frac{\partial q_v}{T} \quad \text{faasiülemineku korral} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.2)$$

Nernsti poolt esitatud joonist võiks interpreteerida samuti süsteemina kahest üksteise vastu surutud pallist, milliseid võib interpreteerida kui väliskeskkonnaga tasakaalus oleva süsteemi vastandlikke osapooli.



Kui toimub näiteks üleminek gaasilisest olekust vedelasse olekusse ja edasi tahkesse olekusse, siis korrastatus suureneb (gaasis molekulid liiguvad kaootiliselt, vedelikus on juba seaduspärasused, tahkes olekus on juba “kõva kord majas”), ΔH või ΔU ning ΔS vähenevad. Pallid tõmbuvad kokku. Ja vastupidi. Käsiraamatu andmete põhjal võib igaüks veenduda, et mingi aine gaasilisel faasil on kõige suurem standardse entroopia väärtus, vedelfaasil on madalam ja tahkel faasil veelgi madalam. Tekkeentalpia (ΔH) on sama tendents. Boltzmann leidis seose termodünaamilise tõenäosuse W ja entroopia S vahel (see on raiutud tema hauakivile):

$$S = k \ln W \quad (2.3)$$

Siin k – Boltzmanni konstant $1,38 \times 10^{-23}$ J/K

Termodünaamiline süsteem koosneb tohutust hulgast mikroolekutest.

Termodünaamiliseks tõenäosuseks W nimetatakse süsteemi mikroolekute arvu, mis vastab süsteemi makroolekule. Teiste sõnadega – see on osakeste jaotumise võimaluste arv süsteemi erinevate energianivoode vahel, ehk antud süsteemi oleku realiseerimise võimaluste arv. Kui piljardilaua kuulid on asetatud algasendisse, ehk püramiidi, siis on nende asend üheselt määratud ja termodünaamiline tõenäosus on võrdne ühega ja süsteemi entroopia on null (sarnane tahkele ainele temperatuuril $T = 0$). Pärast avalööki võivad piljardikuulid võtta lugematu arv asendeid, korrapäratus suureneb, mille tõttu ka erinevate asendite tõenäosus suureneb ja entroopia kasvab (sarnane aine gaasilisele faasile).

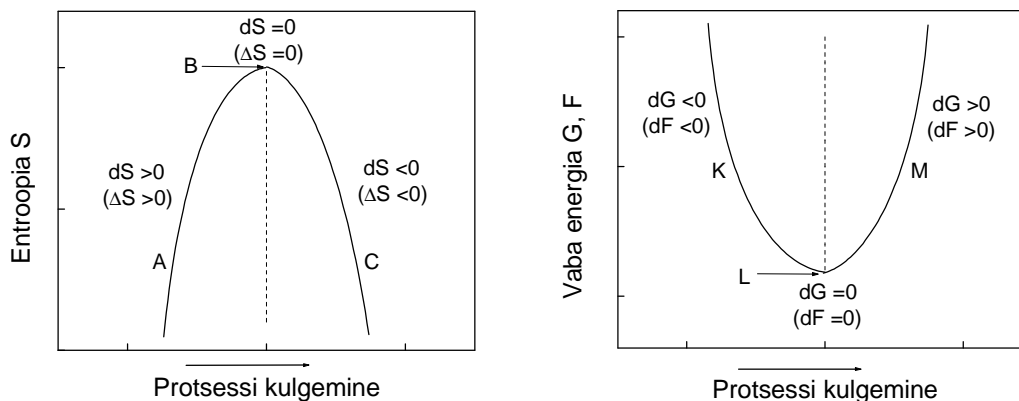
2.3 Entroopia mõiste ajalugu

Klausius kasutas esimesena mõistet entroopia (kreeka keeles „millekski muutuma”). 23 aastat hiljem õnnestus Boltzmannil väljendada ka entroopia sisu. Entroopiat on nimetatud ka energiamaailma kuninganna varjuks, mis jälitab energiat (kuningannat) lakkamatult.

2.4 Termodünaamika teine seadus

See seadus määrab protsesside võimalikkuse ja suuna. Selle seaduse definitsioone on palju. Siinkohal üks nendest.

Isoleeritud süsteemides toimuvad iseeneslikud (spontaansed) protsessid senikaua, kuni entroopia ei ole saavutanud maksimumi. Jooniste seletus loengutunnis.



2.5 TDII seaduse tuletus pööratavale ja mittepööratavale protsessile

Vaatame isotermilist paisumist isoleeritud süsteemis. 1 mooli ideaalgaasi paisumine toimub ruumalalt V_1 kuni V_2 .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Termodünaamiline tõenäosus on võrdeline gaasi ruumalaga astmes gaasimolekulide arv. Ühe mooli ideaalgaasi jaoks on selleks astmenäitajaks Avogadro arv.

$$\text{Kuna } W \sim V^N, \text{ siis saame } \frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A} \text{ ja } \Delta S = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.4)$$

Isotermilise paisumise korral oli töö $w = q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, siit $\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{q}{RT}$

Asetame selle (2.4)-sse, saame $\Delta S = \frac{k N_A}{R} \frac{q}{T}$, kuna $k = \frac{R}{N_A}$ siis $\frac{k N_A}{R} = 1$ ja saamegi

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (2.5)$$

Mittepööratavale protsessile $\Delta S > \frac{q}{T}$ ja üldistatuna $\Delta S \geq \frac{q}{T}$ (2.5a)

Isoleeritud süsteemis pööratavate protsesside kulgemisel entroopia lõppkokkuvõttes jääb konstantseks. Entroopia suureneb mittepööratavate protsesside korral.

Mittepööratavad protsessid on iseeneslikud, spontaansed.

ΔS arvutus pööratavas protsessis

- 1) faasiüleminekul, mis toimub konstantsel temperatuuril ja rõhul, saab entroopia muudu arvutada seosest

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.2)$$

Troutoni reegel aurustumisprotsessile normaalarõhul $p = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

$$\Delta S_{\text{aur}} = \frac{\Delta H_{\text{aur}}}{T_{\text{keem}}} = 20 \dots 22 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx 84 \dots 92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

- 2) n mooli aine kuumutamisel temperatuurilt T_1 temperatuurini T_2 .
Konstantsel rõhul ($P = \text{const}$)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (2.6)$$

Kui $C_p = \text{const}$. siis $\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Konstantsel mahul ($V = \text{const}$)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} \quad (2.7)$$

Kui $C_v = \text{const}$. siis $\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ (2.8)

- 3) entroopia muudu n mooli ideaalgaasi paisumisel (protsessis, kus kasulik töö $\delta w' = 0$) saab arvutada, kui asendada võrrandisse () soojushulk termodünaamika I põhiseaduse avaldisest () ning kasutada ideaalgaasi olekuvõrrandit ():

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{n C_v dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \quad (2.9)$$

Selle integreerimine (tingimusel, et soojusmahtuvus on konstantne) annab tulemuseks

a)
$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.10)$$

Siin on entroopia temperatuuri ja ruumala funktsioon $S = f(T, V)$. Võrrand kehtib ideaalgaasi mis tahes olekumuutustel;

- b) asendanud võrrandisse () suhte $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$ ja arvestades et $C_p - C_v = R$, saame , et

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} + n R \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} = f(T, P) \quad (2.11)$$

- c) isotermilisel protsessil saame võrranditest (2.10) ja (2.11), et

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.12)$$

kus V_1, P_1, T_1 ja V_2, P_2, T_2 on ideaalgaasi maht, rõhk ja temperatuur vastavalt alg- ja lõppolekus; C_p ja C_v on ideaalgaasi molaarsed soojusmahtuvused konstantsel rõhul ja mahul.

4) entroopia muut ideaalgaaside segunemisel difusiooni teel ($P = \text{const}$ ja $T = \text{const}$ juures)

$$\Delta S = R(n_1 \ln \frac{V}{v_1} + n_2 \ln \frac{V}{v_2})$$

ehk

$$\Delta S = -R(n_1 + n_2) [X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2] \quad (2.13)$$

kus n_1, n_2 - esimese ja teise gaasi moolide arvud,

X_1, X_2 - esimese ja teise gaasi moolimurrud,

v_1, v_2 - esimese ja teise gaasi algruumalad,

$V = v_1 + v_2$ - lõppruumala.

2.6 TDIII seadus (Plancki postulaat)

Korrapärase kristallstruktuuriga puhta aine entroopia absoluutsel nulltemperatuuril ($T = 0$) on võrdne nulliga ($S_0 = 0$). Ka aine soojusmahtuvus läheneb nullile temperatuuri lähenedes nullile. Kasutades üldistavat võrrandit entroopiaale (ühe mooli jaoks)

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (2.6)$$

saame koostada võrrandi entroopia absoluutväärtuse arvutamiseks

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{\delta q}{T} = \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{C_p^{t,\alpha}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{sul}}} \frac{C_p^{t,\beta}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{sul}}}{T_{\text{sul}}} + \int_{T_{\text{sul}}}^{T_{\text{keem}}} \frac{C_p^{\text{ved}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{aur}}}{T_{\text{keem}}} + \int_{T_{\text{keem}}}^T \frac{C_p^{\text{aur}}}{T} dT - R \ln P_S \quad (2.14)$$

kus $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ on soojusefekt ühe kristallmodifikatsiooni üleminekul teiseks, $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ vastava ülemineku temperatuur, liige $R \ln P_S$ arvestab entroopia muutu küllastatud auru paisumisel (kokkusurumisel) tasakaalurõhult rõhuni 1 atm. Nagu näeme, koosneb entroopia absoluutväärtuse arvutamine põhiliselt kuumutamise ja faasiüleminekute entroopiaalõikude arvutamisest.

Etteruttavalt anname siinkohas samuti entroopia muudu arvutamise valemi keemilise reaktsiooni jaoks. Entroopia muut keemilisel reaktsioonil avaldub produktide ja lähteainete entroopiate vahena, võttes arvesse stöhhiomeetriategureid reaktsiooni võrrandis:

$$\Delta S_{\text{reakts}}^0 = \sum_{\text{saadused}} \nu_i S_i^0 - \sum_{\text{lähteained}} \nu_i S_i^0 \quad (2.15)$$

2.7 Termodünaamika II seaduse rakendusi

Termodünaamiliste potentsiaalide matemaatiline esitus

Helmholtzi vaba energia matemaatiline esitus

Olgu meil mitteisoleeritud suletud süsteem, milles kehtib TDI seadus (varem esitatud)

$$\delta q = dU + \delta w \quad (1.1)$$

TDII seaduse ja ülaltoodud joonis põhjal võime väita, et protsess võib toimuda (võrratusmärk) või olla tasakaalus (võrdusmärk), kui

$$dS \geq \frac{\partial q}{T} \quad \text{siit } \partial q \leq TdS \quad (2.5a)$$

Seotud energia muutumise tõttu eraldub protsessis teatav hulk soojust, mis on mittepööratavas protsessis väikesem kui TdS . Avaldame töö muudu ∂w

$\partial w = \partial q - dU \leq TdS - dU$ tingimusel $T = \text{const.}$

$$\partial w \leq d(TS) - dU = -d(U - TS) \quad (2.16)$$

Siin

$$F = U - TS$$

See on Helmholtzi vaba energia. $\partial w \leq -dF$ Maksimaalselt saab töö väärtus olla $\partial w_{\text{max}} \leq -dF$. Eelnevast (1.2) teame, et $\delta w = pdV + \delta w'$. Ideaalgaasidega toimuvate protsesside korral ($\delta w' = 0$) oli TDI põhiseadus esitatav

$\delta q = dU + pdV$ ehk töö taandub ainult paisumistööks $\partial w_{\text{max}} = pdV$ ja $pdV \leq -dF$

Diferentseerides definitsiooniavaldist (a) ja arvestades TDI seadust kujul

$\partial q = dU + pdV + \partial w'$. Keemilise reaktsiooni töö on maksimaalne $\partial w'$, kui protsess on pöörduv. Maksimaalse kasuliku töö puhul pöördub protsessis $\partial q = TdS$. Saame

$$\partial w_{\text{maks}} = -(dU + pdV - TdS) \quad (2.17)$$

Diferentseerides avaldise (a) ja arvestades võrrandit (b)

$$dF = -SdT - pdV - \partial w_{\text{maks}} \quad (2.18)$$

Kui $V, T = \text{const.}$, siis

$$dF_{V,T} = -\partial w_{\text{maks}} \quad (2.19)$$

Helmholtzi vaba energia vähenemine on võrdne süsteemi poolt isotermilises ($T, V = \text{const.}$) pöördub protsessis sooritatud maksimaalse tööga:

$$-\Delta F_{T,V} = w_{\text{maks}} \quad (2.20)$$

Gibbsi vaba energia matemaatiline esitus

Olgu meil mitteisoleeritud suletud süsteem olukorras ($T, p = \text{const.}$), milles kehtib TDI seadus (varem esitatud)

$\delta q = dU + pdV + \delta w'$ Siit avaldame maksimaalse kasuliku töö w' muudu:

$\delta w'_{\text{max}} = -[dU + d(pV) - d(TS)] = d(U + pV - TS)$, selle põhjal defineeritakse olekufunktsioon Gibbsi vaba energia G

$$G \equiv U + pV - TS \equiv H - TS \quad (2.21)$$

Seos F ja G vahel on silmnähtav $G = F + pV$

Diferentseerides seda avaldist ja asendades dF võrrandist (c), saame G diferentsiaalavaldise

$$dG = -SdT + Vdp - \partial w'_{\text{maks}} \quad (2.22)$$

millest $p, T = \text{const}$ korral $dG_{p,T} = -\partial w'_{\text{maks}}$ ehk $-dG_{p,T} = \partial w'_{\text{maks}}$

Keemilise reaktsiooni maksimaalne kasulik töö on arvuliselt võrdne Gibbsi vabaenergia muutusega püsival rõhul ja temperatuuril kulgevas reaktsioonis.

Olekufunktsioonide F ja G muudud ei sõltu protsessi pöörduvusest ega mittepöörduvusest. Nende määramiseks on aga vaja teada pöörduva protsessi kasulikku tööd, sest mittepöördub protsessis on töö väikesem. Olekufunktsioonide F ja G valemities võrdused muutuvad mittepöörduva protsessi korral võrratusteks:

$$-\Delta F_{T,V} > w_{\text{maks}} \quad \text{ja} \quad -dG_{p,T} > \partial w'_{\text{maks}} \quad (2.23)$$

2.8 Suletud süsteemi põhivõrrandid. Vabaenergia sõltuvana rõhust ja temperatuurist

Suletud süsteemis süsteemi koostist ei saa muuta.

Suletud süsteemis siseenergia on funktsioon entroopiast ja ruumalast.

$U = f(S, V)$ Selle olekufunktsiooni täisdiferentsiaal on

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \text{Siin} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$dU = \delta q - \delta w = TdS - PdV \quad (2.24)$$

See on TDI ja TDII ühendatud seadus suletud süsteemides toimuvatele pööratavatele protsessidele, kui ainukeseks töötegemise liigiks on paisumistöö.

$$H = U + PV \quad dH = dU + PdV + VdP \quad (2.25)$$

$$F = U - TS \quad dF = dU - TdS - SdT \quad (2.26)$$

$$G = U - TS + PV \quad dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (2.27)$$

Asendame dH , dF ja dG avaldistes $dU = TdS - PdV$ (2.24), saame

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \quad \text{Siin on } H = f(P, S) \quad (2.25')$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad \text{Siin on } F = f(V, T) \quad (2.26')$$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP = VdP - SdT \quad \text{Siin } G = f(P, T) \quad (2.28 \text{ tähtis!})$$

Tehtud teisenduste üksikasjad:

$$H = f(P, S) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$F = f(V, T) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

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

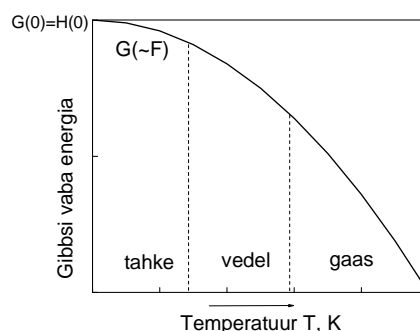
$$G = f(P, T) \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.29 \text{ tähtis!})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Tuletades meelde Walther Nernsti Nobeli preemia kõnes esitatud graafikut, kordame siin, et entroopia suurenedes $S > 0$ (miinusmärk on ees!) temperatuuri tõustes Gibbsi

vaba energia väheneb $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P < 0$. Käsiraamatu andmete alusel võime väita, et gaasilise

aine (g) (standard)entroopia (kõvera tõus) on suurem kui sama aine tahke vormi (s) entroopia.



Graafikult tulenevalt $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,g} > \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s}$

Vaadeldes G sõltuvus rõhust $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$:

$$V > 0 \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T > 0$$

$$V_g > V_s \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,g} > \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,s}$$

See pilt on sümboolne. Tegelik G muutus ühest faasist teise pole nii sile, kuid graafik esitab üldise G vähenemise tendentsi temperatuuri tõstmisel.

Eelnevalt vaatlesime põhjalikumalt G sõltuvust temperatuurist. Vaatleme nüüd eraldi G sõltuvust rõhust P, konstantsel temperatuuril.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{sellest} \quad \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad G_2 - G_1 = \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Tahke ja vedela faasi tarvis $\Delta G = V(P_2 - P_1) = V\Delta P$

Gaaside tarvis asendame $V = \frac{nRT}{P}$ saame

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad \text{ühe mooli gaasi kohta } \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

Olgu indeksiga 1 tähistatud suurus standardolek ja tähistame seda indeksiga 0

$G_1 = G^0$; $P_1 = P^0 \equiv 1 \text{ atm}$ Teinud sellise asenduse ja tähistades

$$G_2 \equiv G, \quad \text{same } G - G^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{Tähistame } \tilde{P} = \frac{P}{P^0} \quad (\text{taandatud}$$

rõhk). Keerulisemaks läheb arvutus, kui rõhku väljendame paskalites (Pa). Saame

$$G = G^0 + RT \ln \tilde{P}$$

Gaasilise aine vabaenergia kasvab rõhu tõustes. Rõhu kasvades hakkavad gaasid

käituma mitteideaalsetena. Sellisel juhul korrutatakse taandatud rõhk

aktiivsuskoeffitsiendiga γ , mis arvestab gaasi omaduste erinevust ideaalse gaasi

omadustest eksperimentaalselt. Rõhu korrutist selle aktiivsuskoeffitsiendiga nimetatakse

fugitiivsuseks f (eesti keeles lenduvus). Asendades $f = \gamma P$

$$G = G^0 + RT \ln f$$

2.9 Gibbs – Helmholtzi võrrandid (G ja F temperatuurisõltuvus)

Need on kokkuvõtavad võrrandid eelnevalt käsitletule. Eeldame, et süsteemis ei toimu keemilist reaktsiooni ega ainevahetust väliskeskkonnaga. Sellisel juhul sõltub vabaenergia G ainult rõhust ja temperatuurist T. Olekufunktsiooni G võime esitada täisdiferentsiaalina:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.30)$$

Eelnevast teame, et $dG = -SdT + Vdp - \partial w'_{\text{maks}}$ (2.31)

Kuna kasulik töö puudub $\partial w'_{\text{maks}} = 0$, siis saame

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.29)$$

milles $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ ja $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

Vabaenergia G sõltuvuse temperatuurist ($P = \text{const}$) määrab entroopia S , selle muutust protsessis saab avaldada lõppoleku ja algoleku entroopiate vahest:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \quad (2.33)$$

Kui asendame selle väärtuse võrrandisse (konservipurgi pilt lk 3 all)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

saame
$$\Delta G = \Delta H - T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \quad (2.34)$$

Teeme sama tuletuse ka olekufunktsiooniga F , oletades süsteemi koostise muutumatust ja kasuliku töö (∂w_{maks}) puudumist, on F täisdiferentsiaal

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Kui $F = f(V, T)$, siis $dF = -PdV - SdT$ Nende võrdlemisel saame

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{Analoogselt võrrandiga (3) leiame } \Delta S$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial F_2}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial F_1}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial(F_2 - F_1)}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V}\right)_T$$

Kui asendame selle väärtuse võrrandisse (konservipurgi pilt)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

saame
$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V$$

Kirjutame tuletatud võrrandid veel kord koos välja:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \\ \Delta F &= \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Toodud seos pöördumatu protsessi soojusefekti} \\ \text{ja vastava pöörduva protsessi töö (vabaenergia} \\ \text{muutuse) vahel avaldub nendes Gibbsi-} \\ \text{Helmholtzi võrrandites} \end{array}$$

2.10 Avatud süsteemide põhivõrrand. Vabaenergia olenevus koostisest. Keemiline potentsiaal

Keemias toimub süsteemi koostise muutus keemilise reaktsiooni või aine ülemineku tõttu süsteemi sees ühest homogeenest osast teise või süsteemist väliskeskkonda ja vastassuunas. Sellisel juhul tuleb arvestada süsteemi koostise muutusest tingitud vabaenergia, siseenergia, entalpia, entroopia muutumist. Seega avatud süsteemis tuleb olekufunktsiooni täisdiferentsiaalis veel täiendav lisaliige (liikmed kui mitmed osakesed

muutuvad) ehk täiendavad osatuletised osakeste arvu järgi. Kirjeldame nüüd uuesti termodünaamilisi potentsiaale, arvestades osakeste arvu n .

Avatud süsteemis siseenergia on funktsioon entroopiast, ruumalast ja osakeste arvust

$U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$ Selle olekufunktsiooni täisdiferentsiaal on

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_j} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j} dn_k \quad (2.35)$$

Siin $i \neq j$ ja eelnevast teame $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ ning $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$

Kui *suletud* süsteemis on $dU = \delta q - \delta w = TdS - PdV$ siis *avatud* süsteemis lisandub

sellele liige $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \mu_i$, milles μ_i on i -nda komponendi *keemiline potentsiaal*

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.36)$$

Teiste olekufunktsioonide tarvis avatud süsteemi jaoks leitakse olekufunktsiooni täisdiferentsiaal samamoodi. Vaatame meile olulist Gibbsi vaba energia täisdiferentsiaali avatud süsteemis

$G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$ Suletud süsteemis oli $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$

Avatud süsteemis saame analoogselt siseenergia täisdiferentsiaalile

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_j} dn_k \quad (2.37)$$

ehk

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.38)$$

sarnaselt nendele

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Üldistame

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (2.39)$$

Keemilise potentsiaali definitsioon:

Antud komponendi keemiline potentsiaal võrdub olekufunktsiooni H , U , G või F juurdekasvuga selle komponendi 1 mooli lisamisel süsteemile, kusjuures süsteemi teised parameetrid jäävad konstantseks.

Ideaalgaaside segus μ_i sõltub vaadeldava komponendi kontsentratsioonist ja

temperatuurist $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ siin μ_i^0 on selle komponendi keemiline potentsiaal 1 atm rõhu juures, p_i on komponendi osarõhk.

Puhta aine korral tema keemiline potentsiaal on võrdne tema Gibbsi vaba energiaga ühe mooli aine kohta. Kuna $dT = 0$ ja $dP = 0$ võrrandis

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \text{ siis}$$

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.40)$$

Keemiline potentsiaal sai nimetuse elektrilisest potentsiaalist, samuti temperatuurigradiendist. Keemiline potentsiaal iseloomustab aine liikumist (üleminekut) kõrgema potentsiaaliga olekust madalama potentsiaaliga oleku poole. Tasakaaluolekus on keemilised potentsiaalid võrdsed. Valemities kajastub see järgmiselt $dG_{T,P} \leq 0$ ehk

$$\left(\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \right)_{T,P} \leq 0 \quad (2.41)$$

Keemiline potentsiaal on mõistelt sarnane elektrilisele potentsiaalile. Kui elektriline potentsiaal iseloomustab elektroni üleminekut kõrgemalt potentsiaalilt madalamale, siis keemiline potentsiaal iseloomustab aine üleminekut kõrgemalt keemiliselt potentsiaalilt madalamale.

2.11 Gaaside ja lahuste keemiline potentsiaal

2.11.1 Ideaalgaas

Suletud süsteemis tingimusel $T = \text{const.}$ siis $dG = VdP$ mis puhta aine korral $d\mu = dG = VdP$. Selle diferentsiaalvõrrandi lahendamiseks integreerime:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{P^0}^P VdP \quad \text{Asendame siin } V$$

$$V = \frac{RT}{P} \quad \text{saame}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} = \mu^0 + RT \ln \bar{P}$$

Siin μ^0 – standardne keemiline potentsiaal ja P^0 – standardne rõhk, kui $P^0 = 1$ siis

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

Idealgaaside segu korral on igal komponendil oma keemiline potentsiaal μ_i ning oma

osaruumala $V_i = \frac{RT}{P_i}$. Asendades saame

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2.42)$$

2.11.2 Reaalgaas

Gaasilise aine vabaenergia kasvab rõhu tõustes. Rõhu kasvades hakkavad gaasid käituma mitteideaalsetena. Sellisel juhul korrutatakse taandatud rõhk aktiivsuskoeffitsiendiga γ , mis arvestab gaasi omaduste erinevust ideaalse gaasi

omadustest eksperimentaalselt. Rõhu korrutist selle aktiivsuskoefitsiendiga nimetatakse fugitiivsuseks f (eesti keeles lenduvus). Asendades $f = \gamma P$

$$G = G^0 + RT \ln f$$

Samamoodi muutub ka keemiline potentsiaal

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad \text{ning segu tarvis} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

siin f_i on partsiaalne või osalenduvus (fugitiivsus). Fugitiivsus (lenduvus) ei oma omaette füüsikalist mõtet, ta on reaalgasid rõhk.

2.11.3 Ideaalne lahus

Komponendi i tasakaalu kahe faasi vahel määrab keemiliste potentsiaalide võrdsus kummaski faasis:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^0(g) + RT \ln P_i$$

$P_i = P_i^0 X_i$; $X_i = \frac{n_i}{\sum n}$ siin on n_i komponendi moolide arv, saame

$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^0(g) + RT \ln P_i^0 + RT \ln X_i$ tähistame siin $\mu_i^0(g) + RT \ln P_i^0 = \mu_i^0(l)$, saame

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad (2.43)$$

2.11.4 Mitteideaalne lahus

Eelmises lõigus esitatud aururõhu lahuse koostisest lineaarse sõltuvuse seaduspärasus ei kehti mitteideaalsete lahuste korral. Seetõttu asendame moolimurrud aktiivsusetega.

Asendades $X \rightarrow a$ saame

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.44)$$

defineerime aktiivsuse aktiivsusetega abil erinevate kontsentratsioonide jaoks:

$a = \gamma_X X$; $a = \gamma_m m$; $a = \gamma_c c$ γ sõltub kontsentratsioonist tingimisel

$\lim_{x, m, c \rightarrow 0} \gamma \rightarrow 1$ ja aktiivsusused võrdsustuvad kontsentratsioonide väärtustega.