

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

Çok Bileşenli Sistemler, Kısmi Molar Özellikler ve Kimyasal Potansiyel

Şu ana kadar sadece bileşimde bir değişiklik olmayan kapalı sistemler için olan (kütle değişimi yok) temel denklemlerle uğraştık.

$$\begin{array}{ll} dU = TdS - pdV & dA = -SdT - pdV \\ dH = TdS + Vdp & dG = -SdT + Vdp \end{array}$$

Peki bu denklemler sistemin bileşiminin değişmesi sonunda örneğin bir kimyasal reaksiyonda veya biyokimyasal bir işlemde nasıl değişir?

• İki bileşenli bir sistemin Gibbs serbest enerjisini alalım $G(T, p, n_1, n_2)$

Buna göre

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2}}_V dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2}}_{\mu_1} dn_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1}}_{\mu_2} dn_2$$

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ terimi "i türünün kimyasal potansiyeli" olarak tanımlanır

$\mu_j(T,p,n_j)$ değeri bir şiddet özelliğidir

Buradan kütle aktarımının olduğu ve bileşimin değiştiği açık sistemler için yeni temel denklemler bulunur

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i & dA &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i & dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

Buradan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

• Denge durumunda türlerin kimyasal potansiyeli sistemin her yerinde aynıdır

Bunu tek bileşeni ancak iki kısmı olan bir sistemde gösterelim (örneğin katı ve sıvı fazlar veya tuzlu suya yerleştirilmiş bir canlı hücrede hücre içindeki su ile hücre dışındaki tuzlu su)

1 bileşenden sonsuz küçük bir dn_1 miktarının sabit T ve p'de a fazından b fazına geçmiş olsun. Hal değişimini yazalım

$$dn_1(T,p,a \text{ fazı}) = - dn_1(T,p,b \text{ fazı})$$

$$dG = (\mu_1^b - \mu_1^a) dn_1$$

Buna göre

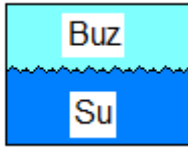
$$\mu_1^b < \mu_1^a \Rightarrow dG < 0 \text{ olur ve a'dan b'ye kendiliğinden geçiş olur}$$

$\mu_1^a < \mu_1^b \Rightarrow dG > 0$ olur ve b'den a'ye kendiliğinden geçiş olur

Denge durumunda ise kendiliğinden hiçbir olay olmaz dolayısıyla dengedeki bir sistem için

$$\mu_1^b = \mu_1^a \Rightarrow dG = 0 (\text{denge durumu})$$

Örneğin denge halinde olan su-buz karışımını alalım



Bu durumda

$$\mu^{\text{buz}}(T,p) = \mu^{\text{su}}(T,p)$$

Su ile buz denge halinde bir arada mevcuttur

Tuzlu su içinde olan canlı hücre de ise $\mu^{\text{su(hücrede)}}(T,p) > \mu^{\text{su(çözeltide)}}(T,p)$ şeklinde

olup hücreden çözeltiliye su aktıkça hücre ölür (biz buna osmoz olayı diyoruz)

Kimyasal potansiyel ve onun kimyasal dengeye erişmek için yaptığı zorlama bundan

sonra inceleyeceğimiz faz geçişleri, kimyasal reaksiyonlar ve biyokimyasal

olaylarda bize kılavuz olacaktır.

- **Kısmi molar özellikler**

μ_i 1mol "i" bileşeni için olan Gibbs serbest enerjisi veya başka bir deyişle kısmi

molar Gibbs serbest enerjisidir

$$\mu_j = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \bar{G}_i$$

G'nin bir kapasite özelliği olduğu gerçeğini kullanarak bunu ispat edelim

$$G(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2) = \lambda G(T,p,n_1,n_2)$$

$$\frac{dG}{d\lambda}(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2) = G(T,p,n_1,n_2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda n_1)} \right)_{T,p,\lambda n_2} \underbrace{\left(\frac{\partial(\lambda n_1)}{\partial \lambda} \right)_{T,p,\lambda n_2}}_{n_1} + \left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda n_2)} \right)_{T,p,\lambda n_1} \underbrace{\left(\frac{\partial(\lambda n_2)}{\partial \lambda} \right)_{T,p,\lambda n_1}}_{n_2} = G$$

$$\Rightarrow n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = G$$

Diğer kısmi molar değerler de aynı şekilde tanımlanabilir

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \bar{A}_i \Rightarrow A = n_1 \bar{A}_1 + n_2 \bar{A}_2 + \dots + n_i \bar{A}_i = \sum_i n_i \bar{A}_i$$

Kısmi molar Helmholtz enerjisi

Sabit tutulan değerlere dikkat edin. Bunu $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \mu_i$ ile karıştırmayın.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \bar{H}_i \Rightarrow H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 + \dots + n_i \bar{H}_i = \sum_i n_i \bar{H}_i$$

Kısmi molar entalpi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \bar{U}_i \Rightarrow U = n_1 \bar{U}_1 + n_2 \bar{U}_2 + \dots + n_i \bar{U}_i = \sum_i n_i \bar{U}_i$$

Kısmi molar enerji

Şimdi de saf bir ideal gazın kimyasal potansiyelini bir ideal gaz karışımının kimyasal potansiyeli ile karşılaştıralım

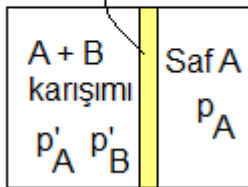
•Saf (tek-bileşenli) bir ideal gazın kimyasal potansiyeli

$$\bar{G}(T,p) = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \Rightarrow \mu(T,p) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

•Bir ideal gaz karışımının kimyasal potansiyeli

Aşağıdaki denge durumunu göz önüne alalım

Sadece A'ya geçirgen olan zar



$$p_{\text{top}} = p'_A + p_A$$

Denge durumunda

$$\mu_A(\text{kar.}, T, p_{\text{top}}) = \mu_A(\text{saf}, T, p_A)$$

Ayrıca

$$p_A(\text{saf}) = p_A'(\text{kar.}) = p_A' x_A \text{ (Dalton yasası)}$$

Dolayısıyla

$$\begin{aligned} \mu_A(\text{kar.}, T, p_{\text{top}}) &= \mu_A(\text{saf}, T, p_{\text{top}} x_A) \\ &= \mu_A^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{top}} x_A}{p_0} \right) \\ &= \underbrace{\mu_A^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{top}}}{p_0} \right)}_{\mu_A(\text{saf}, T, p_{\text{top}})} + RT \ln x_A \end{aligned}$$

$$\boxed{\mu_A(\text{kar.}, T, p_{\text{top}}) = \mu_A(\text{saf}, T, p_{\text{top}}) + RT \ln x_A}$$

Burada $x_A < 1$ ise $\mu_A(\text{kar.}, T, p_{\text{top}}) < \mu_A(\text{saf}, T, p_{\text{top}})$

Aynı toplam basınç altında A'nın bir çözelti içindeki kimyasal potansiyeli daima

saf haldeki kimyasal potansiyelinden daha küçüktür. Bu temelde entropiden

kaynaklanır. A'nın çözeltideki kimyasal potansiyelinin aynı sıcaklık ve basınç

altında saf haldeki kimyasal potansiyelinden büyük olması (burada pek açık olmasa

da) entropi değişiminden kaynaklanır.