PODSTAWY TERMODYNAMIKI CHEMICZNEJ

skrypt do wykładów

Maria Bełtowska-Brzezinska

Wydział Chemii UAM

Poznań 2009

Spis treści:

1. Pojęcia podstawowe 4
    1.1 Układ, stan układu 4
    1.2 Procesy odwracalne i nieodwracalne 6
    1.3. Reakcje chemiczne 6
2. Właściwości faz gazowych 7
    2.1 Gaz doskonały 8
    2.2. Gazy rzeczywiste 11
    2.2.1 Równanie van der Waalsa 12
    2.2.2. Zasada stanów odpowiadających sobie i zredukowane równanie van der Waalsa 15
    2.3. Mieszaniny gazów. Prawo Daltona. 15
3. Energia wewnętrzna i entalpia 16
    3.1. Energia wewnętrzna układu 16
    3.2. Entalpia 18
    3.3. Prawo Gay-Lussaca 20
4. Praca i ciepło. Konwencja znaku 20
    4.1. Praca nieobjętościowa 21
    4.2. Praca objętościowa 21
    4.2.1. Nieodwracalne rozprężanie i sprężanie gazu 23
    4.2.2. Kwazi-odwracalne rozprężanie i sprężanie gazu 24
5. Pierwsza zasada termodynamiki 27
    5.1. Pierwsza zasada termodynamiki wyrażona przez zmiany energii wewnętrznej 27
    5.2. Pierwsza zasada termodynamiki wyrażona przez zmianę entalpii układu 28
    5.2.1. Układy zamknięte 28
    5.2.1. Układy otwarte 29
    5.3. Zależność energii wewnętrznej i entalpii od temperatury 31
    5.3.1. Pojemność cieplna układu przy V =const 31
    5.3.2. Pojemność cieplna układu przy stałym ciśnieniu 34
    5.4. Energia wewnętrzna, entalpia i ciepło w reakcjach chemicznych 38
    5.4.1. Związek między entalpią i energią wewnętrzną reakcji z udziałem reagentów gazowych 42
    5.5. Termochemia 43
    5.6 Zależność ciepła reakcji chemicznej od temperatury Prawo Kirchhoffa 50
    5.6.1 Warunki izobaryczne 50
    5.6.2. Warunki izochoryczne 52
    5.6.3. Efekt cieplny reakcji zobojętniania 57
    5.7. Entalpia procesów fizycznych 59
6. Druga i trzecia zasada termodynamiki 60
    6.1. Entropia, nierówność Clausius 60
    6.1.2. Wpływ temperatury na zmianę entropii 65
    6.2. Trzecia zasada termodynamiki 65

7. Połączenie I i II zasady termodynamiki. 66
7.1. Właściwości entalpii swobodnej i energii swobodnej 67
7.1.1. Entalpia swobodna i energia swobodna reakcji chemicznej 70
7.2. Kryteria równowagi i samorzutnego przebiegu procesów w układach zamkniętych 73
7.3. Powinowactwo chemiczne 75
8. Związki między funkcjami termodynamicznymi 76
8.1. Wpływ temperatury na entalpię swobodną układu 79
8.2. Wpływ ciśnienia na entalpię swobodną i potencjał chemiczny 80
8.3. Potencjał chemiczny jako pochodna U, H, F i G 83
8.4. Doświadczalne wyznaczanie entalpii swobodnej, entalpii i entropii reakcji chemicznych 83
9. Równowaga chemiczna 86
9.1. Systemy aktywności. 86
9.2. Izoterma van't Hoffa, termodynamiczne stałe równowagi 89
9.3. Przybliżone stałe równowagi 93
9.4. Zależność stałych równowagi reakcji chemicznych od T 100
9.5. Zależność stałych równowagi od ciśnienia 103
10. Warunki równowagi w układach wieloskładnikowych i wielofazowych 105
10.1. Reguła faz Gibbsa 105
10.2. Zastosowanie reguły faz. Układy jednoskładnikowe 107
10.2.1. Diagramy fazowe w układzie jednoskładnikowym 107
10.2.2. Współistnienie dwóch faz w układzie jednoskładnikowym. Równanie Clausiusa-Clapeyrona 109
10.2.2.1 Równowaga ciecz–para nasycona i ciało stałe-para nasycona 111
10.2.2.2. Równowaga ciało stałe – ciecz 112
10.3 Układy dwuskładnikowe i trójskładnikowe 113
10.3.1. Stała równowagi fazowej w wieloskładnikowym W układzie dwufazowym 114
10.3.1.1. Prawo podziału Nernsta 115
10.3.1.2. Wpływ temperatury na termodynamiczną stałą równowagi fazowej 117
10.3.2. Prężność pary nasyconej nad roztworemdwuskładnikowym. Prawo Raoulta 118
10.3.2.1. Skład pary nad roztworem 123
10.3.3 Roztwory substancji nielotnych. Podwyższenie temperatury wrzenia i obniżenie temperatury krzepnięcia. Ebuliometria i kriometria 123
10.4. Ciśnienie osmotyczne 126
Literatura 128

Termodynamika chemiczna zajmuje się procesami fizykochemicznym i reakcjami chemicznymi oraz biochemicznymi w otaczającym nas świecie, w aspekcie prawdopodobieństwa ich przebiegu, efektów energetycznych (w tym cieplnych) oraz stanów równowagi.

1. Pojęcia podstawowe

1.1 Układ, stan układu

Celem uściślenia przedmiotu rozważań termodynamicznych wyodrębnia się układy i ich otoczenie. ***Układ*** definiowany jest jako część materii o określonych jednoznacznie właściwościach fizycznych i chemicznych, oddzielona osłoną od otoczenia (np. zlewka z wodą, gaz zamknięty w cylindrze, kolba w której zachodzi reakcja, ogniwo elektrochemiczne, komórka biologiczna). Pojęciem ***otoczenia*** nazywa się pozostającą poza układem część wszechświata.

Układ określany jest jako:

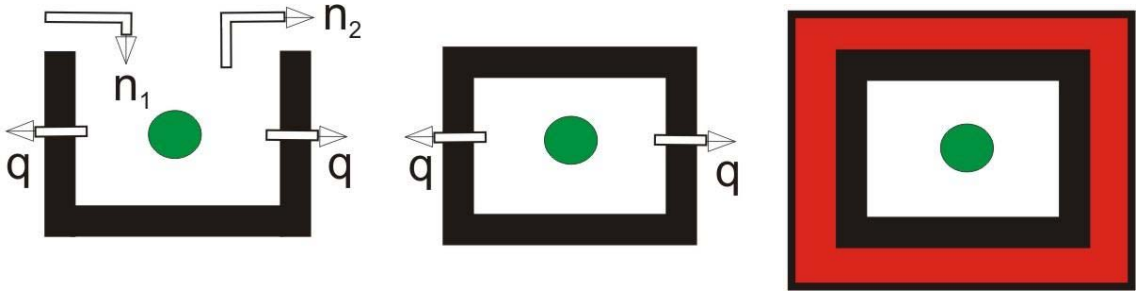
- *otwarty* – jeżeli może wymieniać materię i energię z otoczeniem (otwarta zlewka, otwarty reaktor),

- *zamknięty* – jeżeli może wymieniać energię z otoczeniem, natomiast nie wymienia materii (zamknięty cylinder, zamknięta kolba),

- *izolowany* – jeżeli nie wymienia z otoczeniem ani materii ani energii (izolowany i zamknięty termos),

- *nie izolowany* – jeżeli wymienia materię lub energię z otoczeniem, względnie wymienia zarówno materię jak i energię.

Każdy układ otwarty jest nie izolowany. Jednak wśród układów nie izolowanych niektóre mogą być zamknięte. Z kolei każdy układ izolowany jest układem zamkniętym (ale nie na odwrót). Wyróżnia się układy izolowane adiabatycznie, które nie wymieniają masy i ciepła z otoczeniem, ale mogą wymieniać energię pod innymi postaciami (np. wykonywać pracę mechaniczną.



Rys.1.1 Układ otwarty, zamknięty i izolowany (od lewej).

Osłony ograniczające układ nazywane są ***osłonami adiabatycznymi*** jeżeli nie pozwalają na przepływ energii na sposób ciepła miedzy układem i otoczeniem. Natomiast określenie ***osłon diatermicznych*** stosowane jest wtedy, kiedy pozwalają na przepływ energii na sposób ciepła między układem i otoczeniem,

Stan układu opisywany jest za pomocą wielkości fizycznych nazywanych parametrami lub zmiennymi stanu. Zmienne stanu układu (parametry stanu) mogą być wielkościami ekstensywnymi lub intensywnymi.

Ekstensywne parametry stanu są zależne od ilości substancji w danym układzie (objętość układu (V), liczba moli cząsteczek składników (n_i) układu). ***Intensywne parametry stanu*** nie zależą od ilości substancji w układzie. Należą do nich ułamek molowy (x_i), objętość molowa V_m (czyli objętość 1 mola substancji [cm^3/mol, m^3/mol]), objętość właściwa ($v_{wł}$ = V/m czyli objętość jednostkowej masy substancji [cm^3/g, m^3/kg]), gęstość równa odwrotności objętości właściwej d = $v_{wł}^{-1}$, a także temperatura (T).

W termodynamice stosuje się ***temperaturę bezwzględną*** wyrażoną w skali Kelvina: T = 273,15 + t [K], gdzie t oznacza temperaturę względną wyrażoną w stopniach Celsiusa [^oC]. Ciśnienie (p) zdefiniowane jest przez wartość siły (F) działającej na powierzchnię (A): $p = F / A$. Za ***jednostkę ciśnienia w układzie SI*** przyjęto $1 N / m^2 = 1 Pa$ (Paskal). Inne jednostki ciśnienia stosowane w praktyce to: 1 atm = $1{,}013 \cdot 10^5$ $N \cdot m^{-2}$; 1 bar = 10^5 $N \cdot m^{-2}$; 1 Tor $\approx$ 1 mm Hg = $(1{,}013 \cdot 10^5/760)$ $N \cdot m^{-2} = 1{,}333 \cdot 10^2$ $N \cdot m^{-2}$. Pomiar ciśnienia dokonywany jest przy pomocy barometru lub manometrów (patrz podręcznik [2]).

[Przypomnienie: $1N = kg \cdot m \cdot s^{-2}$, a więc $1Pa = 1N / m^2 = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$].

Parametry stanu określają jednoznacznie wartość funkcji termodynamicznych charakterystycznych dla układów i procesów: energii wewnętrznej (U), entalpii (H), entropii (S), energii swobodnej (F) i entalpii swobodnej (G) oraz ich pochodnych.. Dla 1 mola substancji tworzącej układ jednoskładnikowy właściwe są ***molowe funkcje termodynamiczne,*** oznaczane odpowiednio symbolami z indeksem: U_m, H_m, S_m, F_m, G_m. Z kolei ***cząstkowe molowe funkcje termodynamiczne,*** oznaczane symbolami: $U_{m,i}$, $H_{m,i}$, $S_{m,i}$, $F_{m,i}$, $G_{m,i}$ odniesione są do 1 mola substancji wchodzącej w skład ***układów wieloskładnikowych.***

W procesach elementarnych (granicznie małych), zmianę każdej funkcji termodynamicznej, określonej jednoznacznie przez parametry stanu, odzwierciedla różniczka zupełna. Także w procesach skończonych istotny jest stan początkowy i końcowy układu, a nieistotna jest droga (sposób przebiegu) procesu.

Za ***stan standardowy substancji przyjmuje się stan jej czystej, najbardziej trwałej postaci pod ciśnieniem standardowym*** $p^\ominus$ ***= 1,0132 10^5 N m^{-2} = 101,32 kPa (1 atm), w wybranych warunkach T = const, na ogół przy T = 298,15K.*** I tak np. stanem standardowym dla wody jest woda w stanie ciekłym, a w przypadku wodoru – cząsteczkowy wodór w stanie gazowym. Dla roztworów za stan standardowy przyjęty został stan jedno-molowego lub jedno-molalnego roztworu doskonałego przy ciśnieniu standardowym $p^\ominus$ = 101,32 kPa.

Zarówno układy jednoskładnikowe jak i wieloskładnikowe mogą występować w postaci jednej fazy (***układy jednofazowe***) jak i wielu faz (***układy wielofazowe***).

Pojęcie fazy stosowane jest do części (lub całości) układu wykazującej w całej swojej masie jednakowe właściwości fizyczne oraz chemiczne, przy tym wyraźnie oddzielonej granicą rozdziału od pozostałej części układu (lub otoczenia). Osobne fazy stanowi np. para wodna, woda ciekła i lód. Określając stan fazy złożonej trzeba obok temperatury i ciśnienia podać jej skład jakościowy i ilościowy (stężenie).

1.2 Procesy odwracalne i nieodwracalne

Podczas procesów fizycznych lub chemicznych ulegają zmianie parametry stanu układu od wartości początkowych (x_p) do wartości końcowych (x_k). ***Jeżeli po procesie pierwotnym zachodzi proces w odwrotnym kierunku, w wyniku którego parametry stanu układu przyjmują ponownie wartości początkowe (x_p) i zostaje przywrócony początkowy stan otoczenia, to mówimy o procesie odwracalnym***. Ma to miejsce wtedy, kiedy ilości masy, ciepła i pracy wymieniane z otoczeniem podczas przeciwnych co do kierunku procesów różnią się jedynie znakiem, a układ przechodzi przez takie same stany pośrednie.

W sposób odwracalny przebiegają procesy kwazistatyczne, ***będące wynikiem ciągłego, bardzo małego zakłócenia stanu równowagi układu.*** Oczywiście nieskończenie mała jest wtedy szybkość procesu, a jego droga stanowi kontinuum kolejnych stanów równowagi (np. kwazistatyczne rozprężanie lub sprężanie gazu).

Jeżeli którykolwiek z wymienionych warunków nie jest spełniony, to ***proces nazywany jest nieodwracalnym***. Do procesów nieodwracalnych zalicza się na przykład gwałtowne rozprężenie gazu, bowiem przy powtórnym sprężeniu gazu trzeba wykonać większą pracę od uzyskanej z układu podczas rozprężania. Także przepływ masy pomiędzy dwoma obszarami o różnym stężeniu na drodze dyfuzji należy do procesów nieodwracalnych.

Przebieg każdego procesu wywołany jest przez działanie bodźców termodynamicznych mających związek z właściwościami substancji tworzących dany układ lub z siłami zewnętrznymi działającymi na układ. ***Nieodwracalne procesy samorzutne zachodzą kosztem energii układu, a w procesach wymuszonych układ pobiera energię od otoczenia.*** I tak wodór łączy się z tlenem w procesie samorzutnym tworząc wodę, ale rozkład wody do wodoru i tlenu trzeba wymusić dostarczając energię w postaci pracy elektrycznej w elektrolizerze.

Mówi się, że ***układ znajduje się w stanie równowagi - jeżeli parametry stanu nie ulegają żadnej zmianie,*** czyli stały jest skład jakościowy i ilościowy układu, a między układem i otoczeniem nie występują gradienty sił i energii.

1.3. Reakcje chemiczne

Samorzutne reakcje chemiczne przebiegają na skutek działania bodźców wewnętrznych związanych z właściwościami i stanem substancji tworzących dany układ, głównie z ich zdolnością do tworzenia nowych połączeń. Liczby moli poszczególnych składników układu w każdej reakcji ulegają zmianie zgodnie z równaniem stechiometrycznym, zapisywanym na ogół w taki sposób, że substraty znajdują się po lewej a produkty po prawej stronie:

$$\nu_{S_1} S_1 + \nu_{S_2} S_2 + ... + \nu_{S_k} S_k = \nu_{P_1} P_1 + \nu_{P_2} P_2 + ... + \nu_{P_k} P_k \qquad 1\text{-}3$$

Według przyjętej konwencji, ***współczynniki stechiometryczne*** występujące w równaniu reakcji chemicznej ***są liczbami ujemnymi dla substratów*** ($\nu_{S_1} ... \nu_{S_k}$) i ***dodatnimi dla produktów*** ($\nu_{P1} ... \nu_{P_k}$). Każde równanie stechiometryczne można też zapisać w postaci: $\Sigma \nu_i R_i = 0$, gdzie ν_i to współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta R_i.

R***eakcję chemiczną określa się jako nieodwracalną, jeżeli przebiega tylko w jednym kierunku, aż do wyczerpania jednego ze substratów*** (np. reakcje spalania) i wtedy w równaniu stechiometrycznym stawiana jest strzałka w jednym kierunku.
Natomiast ***jako odwracalną określa się taką reakcję chemiczną, która w danych warunkach p i T może przebiegać w dwu kierunkach, tj. od substratów do produktów i odwrotnie, przy czym ustala się charakterystyczny dla danego układu stan równowagi*** (np. reakcje dysocjacji jonowej). Odwracalność reakcji jest zaznaczana przeciwnie skierowanymi strzałkami w równaniu stechiometrycznym.

Podczas każdej reakcji chemicznej przebiegającej w układzie zamkniętym, zmiana liczby moli i-tego reagenta (Δn_i) jest zawsze proporcjonalna do jego współczynnika stechiometrycznego (ν_i):

$$\Delta n_1 = \xi\, \nu_1, \quad \Delta n_2 = \xi\, \nu_2, \ldots\ldots \Delta n_k = \xi\, \nu_k$$

Współczynnik proporcjonalności (ξ), o wymiarze [mol], określany jest nazwą liczby postępu reakcji i jest definiowany przez stosunek przyrostu lub ubytku liczby moli reagentów do odpowiednich współczynników stechiometrycznych:

$$\xi = \frac{\Delta n_{S_k}}{\nu_{S_k}} = \frac{\Delta n_{P_k}}{\nu_{P_k}} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \text{const} \qquad 1\text{-}4$$

co dla granicznie małej liczby postępu reakcji zapisywane jest w postaci:

$$d\xi = \frac{dn_{S_k}}{\nu_{S_k}} = \frac{dn_{P_k}}{\nu_{P_k}} = \frac{dn_i}{\nu_i} = \text{const} \qquad 1\text{-}5$$

Stąd $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ oraz $\nu_i = \frac{dn_i}{d\xi} \cdot$ 1-6

Liczba postępu reakcji, będąca wielkością niezależną od rodzaju reagenta, pokazuje jak daleko przebiegła reakcja od momentu uznanego za początkowy, dla którego $\xi = 0$. Dodatnie wartości ξ odpowiadają przebiegowi reakcji ze strony lewej na prawą. Liczba postępu reakcji równa jedności ($\xi = 1$) oznacza, że w reakcji zużytych zostało tyle moli substratów i powstało tyle moli produktów ile wynoszą ich współczynniki stechiometryczne w równaniu opisującym daną reakcję: $\Delta n_i = \nu_i$.

Na przykład dla reakcji $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ przy $\xi = 1$ zgodnie z przyjętą konwencją $\Delta n(H_2) = \nu(H_2) = -2$, $\Delta n(O_2) = \nu(O_2) = -1$ i $\Delta n(H_2O) = \nu(H_2O) = 2$.
Odpowiednio, jeżeli $\xi = 2$ to $\Delta n(H_2) = -4$, $\Delta n(O_2) = -2$ i $\Delta n(H_2O) = 4$.

2. Właściwości faz gazowych

Wiele procesów fizycznych i chemicznych, stanowiących przedmiot rozważań termodynamicznych, związanych jest ze zmianą objętości układu. Zmiana objętości jest szczególnie istotna wtedy, kiedy układ utworzony jest przez fazę gazową, lub kiedy faza gazowa (jednoskładnikowa lub wieloskładnikowa) stanowi część układu. Warto więc przypomnieć właściwości gazów, doskonałych i rzeczywistych. Zachowanie i właściwości makroskopowe gazów doskonałych i rzeczywistych zinterpretowane zostały przy zastosowaniu tzw. teorii kinetycznej gazów.

2.1 Gaz doskonały

Model gazu doskonałego oparty został na następujących założeniach:

- gaz składa się z cząsteczek będących punktami materialnymi o masie m, pozostających w nieustannym ruchu prostoliniowym w różnych kierunkach i z różnymi prędkościami, od zderzenia do zderzenia – co potwierdzone zostało przy pomocy współczesnych technik doświadczalnych,

- między cząsteczkami gazu nie występują siły odpychania ani przyciągania, a ich zderzenia są idealnie sprężyste (zachowany jest pęd i energia), przy czym średnia odległość przebyta przez cząsteczki gazu między kolejnymi zderzeniami jest znacznie większa od ich wymiaru.

Ciśnienie gazu rozpatrywane jest jako wynik zderzeń cząsteczek gazu ze ścianami naczynia i jest równe pędowi jaki cząsteczki gazu przekazują w czasie 1 s jednostkowej powierzchni naczynia. Funkcja rozkładu Maxwella-Boltzmanna określa jaką część ogólnej liczby cząsteczek stanowią cząsteczki o określonej prędkości [1, 2]. Temperaturę odnosi się do średniej energii translacyjnej cząsteczek.

Teoria kinetyczna pozwoliła na wyprowadzenie i potwierdzenie słuszności empirycznego równania wiążącego ciśnienie, objętość i temperaturę gazu doskonałego, tzw. ***równania stanu gazu doskonałego*** Clapeyrona:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{lub} \quad pV = nRT \qquad 2\text{-}1$$

gdzie: $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

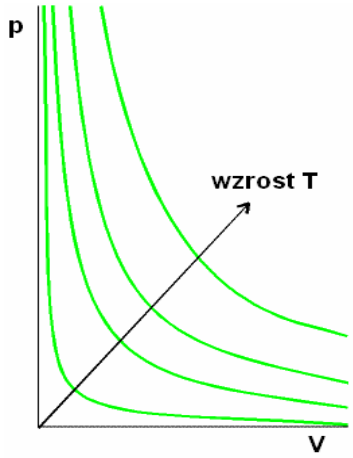
Równanie stanu gazu doskonałego łączy w sobie prawa podane przez: Avogadra, Boyle'a – Mariotte'a, Gay-Lussaca i Charlesa.

Prawo Avogadra: W równej objętości różnych gazów w takich samych warunkach T i p zawarte są takie same liczby cząsteczek (n): $V = const\ n$.
W warunkach standardowych, 1 mol dowolnego gazu zawierający $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów lub cząsteczek zajmuje objętość 22,4 dm^3.

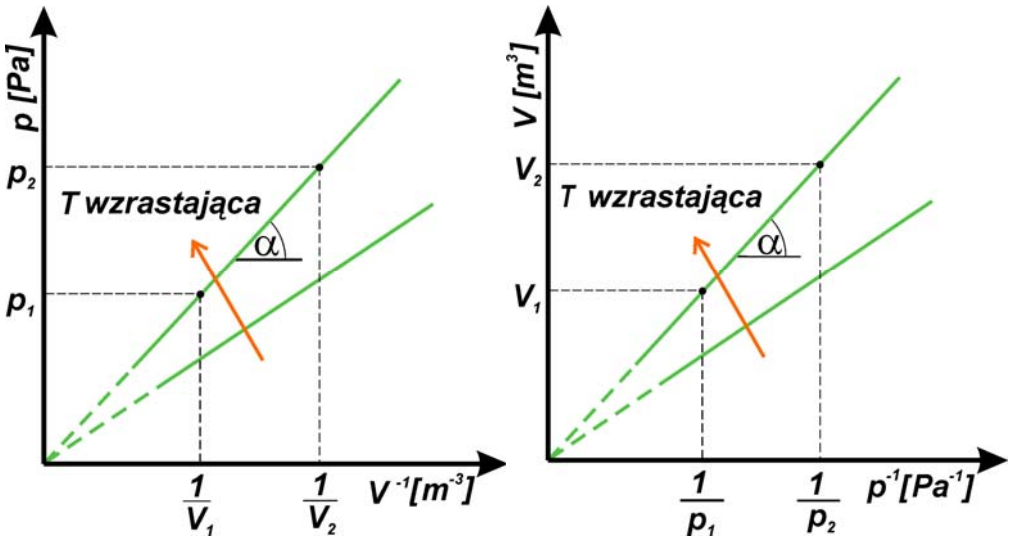
Prawo Boyle'a- Mariotte'a: przy T = const stała jest wartość iloczynu p i V:

$pV = const$, skąd: $p = \frac{const}{V} = \frac{nRT}{V}$ i $V = \frac{const}{p} = \frac{nRT}{p}$ 2-2

Powyższe zależności są oczywiste przy założeniu, że układ gazowy jest układem zamkniętym (liczba cząsteczek gazu w zbiorniku nie ulega zmianie). Ponieważ i-krotne zmniejszenie objętości gazu powoduje odpowiednie zwiększenie liczby cząsteczek gazu w jednostce objętości i tym samym liczby cząsteczek gazu uderzających o ścianę naczynia, to tym samym ciśnienie w układzie rośnie i-krotnie.
Zgodnie z prawem Boyle'a- Mariotte'a, wykres zależności p od V jest hiperbolą (rys. 2.1). Natomiast liniowa jest zależność p od 1/V oraz V od 1/p, przy czym współczynnik kierunkowy prostej ($y = ax + b$) jest równy odpowiednio $a = dp/d(1/V) = nRT$ i $a = dV/d(1/p) = nRT$ (rys. 2.2).



Rys. 2.1 Izotermy Boyle'a- Mariotte'a dla gazu doskonałego przy różnych T = const.



Rys. 2.2. Zależność V od 1/p oraz p od 1/V dla gazu doskonałego przy różnych T = const.

Jeżeli znane są wartości objętości gazu i odpowiadającego im ciśnienia przy pewnej T = const: $V_2 = n\,R\,T\frac{1}{p_2}$ i $V_1 = n\,R\,T\frac{1}{p_1}$

to: $V_2 - V_1 = n\,R\,T\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right)$

Obliczając współczynnik kierunkowy liniowej zależności V = f(1/p) korzystamy z wyrażenia:

$$a\left[N \cdot m\right] = \frac{V_2 - V_1}{\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}}\left[\frac{m^3}{N^{-1}m^2}\right] = nRT\left[mol\frac{J}{mol \cdot K}K = J\right]$$

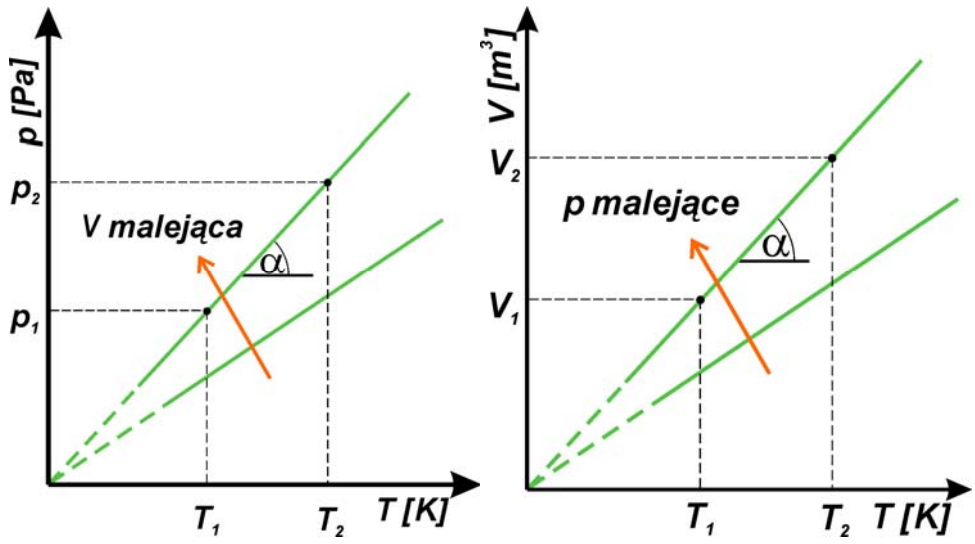
a w przypadku liniowej zależności p = f(1/V) przyT = const ($p_2 = n\,R\,T\frac{1}{V_2}$ i $p_1 = n\,R\,T\frac{1}{V_1}$):

$$a[N \cdot m] = \frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}} \left[\frac{N\,m^{-2}}{m^{-3}}\right] = nRT \left[mol\,\frac{J}{mol \cdot K}K = J\right]$$

Prawo Charlesa i Gay-Lussaca: przy V = const ciśnienie gazu zmienia się wprost proporcjonalnie do temperatury, a przy p = const objętość gazu zmienia się wprost proporcjonalnie do temperatury:

$$p = const \cdot T = \frac{nR}{V}T \qquad \text{oraz} \qquad V = const \cdot T = \frac{nR}{p}T \qquad\qquad 2\text{-}3$$

Liniową zależność V od T i p od T ilustruje rys. 2.3. Współczynnik kierunkowy prostej (y = ax + b)i jest równy odpowiednio a = dV/dT = nR/p i a = dp/dT = nR/V.



Rys. 2.3. Zależność V od T przy p= const oraz p od T przy V = const dla gazów doskonałych

Jeżeli znane są objętości gazu w różnej temperaturze przy pewnym stałym ciśnieniu (p = const): $V_2 = \frac{nR}{p}T_2$ i $V_1 = \frac{nR}{p}T_1$

to: $V_2 - V_1 = \frac{nR}{p}(T_2 - T_1)$

Tak więc obliczając współczynnik kierunkowy liniowej zależności V = f(T) korzystamy z wyrażenia:

$$a = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}\left[\frac{m^3}{K}\right] = \frac{nR}{p}\left[\frac{\text{mol J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}}{\text{N m}^{-2}} = \frac{m^3}{K}\right] \qquad [1\text{J} = 1\,\text{N}\cdot\text{m}]$$

Z kolei dla zależności p = f(T) przy V = const $\left(p_2 = \frac{nR}{V}T_2 \text{ i } p_1 = \frac{nR}{V}T_1\right)$ współczynnik kierunkowy wynosi:

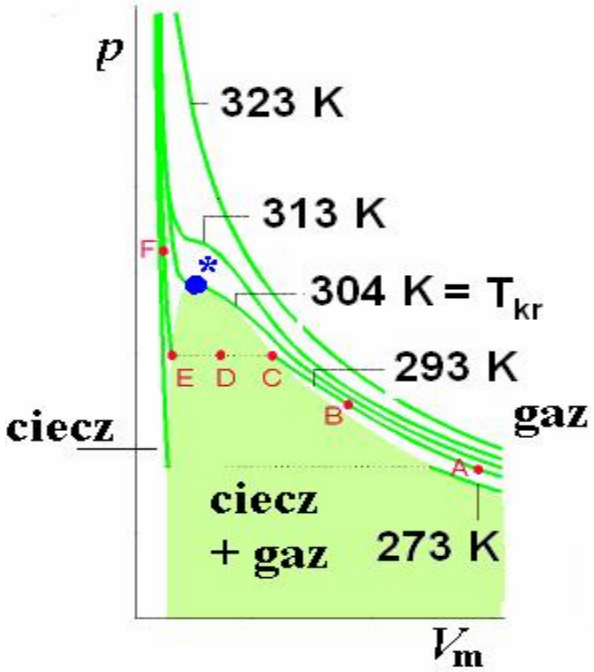
$$a = \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}\left[\frac{\text{N m}^{-2}}{K}\right] = \frac{nR}{V}\left[\frac{\text{mol J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}}{m^3} = \frac{\text{N m}^{-2}}{K}\right]$$

2.2. Gazy rzeczywiste

W gazach rzeczywistych cząsteczki posiadają pewien skończony wymiar, a ponadto oddziałują ze sobą. Przy bardzo małych odległościach przeważają siły odpychania między cząsteczkami, a przy większych siły przyciągania. Jednak oddziaływania międzycząsteczkowe zanikają przy niskim ciśnieniu, a także przy odpowiednio wysokiej T (powyżej temperatury skroplenia) w związku ze wzrostem odległości między cząsteczkami i/lub zwiększeniem prędkości ich ruchu, a właściwości gazów rzeczywistych upodabniają się do gazu doskonałego. Tak więc ***równanie stanu oraz pozostałe prawa właściwe dla gazów doskonałych stosują się z dobrym przybliżeniem do gazów rzeczywistych pod niewielkim ciśnieniem lub przy odpowiednio wysokiej T.*** Natomiast w warunkach ciśnienia o skończonej wartości (większej nią około 0,1 M Pa) i odpowiednio niskiej temperaturze (niższej od temperatury skroplenia, nazywanej temperaturą krytyczną, T_{kr}) nie można zaniedbać ani wymiarów cząsteczek gazów rzeczywistych, ani sił międzycząsteczkowego oddziaływania.

Różnice we właściwościach gazów rzeczywistych w stosunku do gazów doskonałych można prześledzić na przykładzie izoterm. Jak pokazuje rys. 2.4, zależność między ciśnieniem (p) i objętością molową (V_m) gazu rzeczywistego zamkniętego w cylindrze pod tłokiem przy dostatecznie wysokiej temperaturze ma przebieg zbliżony do hiperboli opisanej przez równanie Boyl'a - Mariotte'a. Jednak w miarę obniżania T pojawiają się odchylenia związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. W temperaturze niższej od temperatury krytycznej T_{kr} prawo Boyl'a - Mariotte'a jest spełnione wyłącznie w zakresie dostatecznie niskich ciśnień (odcinek AB). Następnie odchylenia są coraz większe (BC), aż ciśnienie gazu wewnątrz cylindra osiąga wartość odpowiadającą prężności pary nasyconej danej substancji (punkt C). Dalszemu zmniejszaniu objętości układu towarzyszy wtedy skraplanie gazu i układ zawiera dwie fazy: gaz i ciecz. Stąd ponowne zmniejszenie objętości pod tłokiem nie powoduje już zmian ciśnienia (prosta CDE), ponieważ skroplenie się kolejnej ilości gazu wyrównuje chwilowe wzrosty ciśnienia. Dopiero wtedy, kiedy prawie całkowita ilość gazu ulegnie skropleniu i tłok dotyka powierzchni cieczy, to nawet przy niewielkich zmianach objętości będzie następować duży wzrost ciśnienia (odcinek EF).

Im wyższa jest temperatura tym większa jest prężność pary nasyconej i wartości objętości molowej gazu i cieczy coraz bardziej zbliżają się do siebie. Wreszcie w temperaturze określanej jako temperatura krytyczna (T_{kr}) i przy pewnej objętości krytycznej (V_{kr}), ciśnienie gazu osiąga wartość krytyczną (p_{kr}) odpowiadającą prężności pary nasyconej danej substancji. Zanikają wtedy różnice fizycznych właściwości pary nasyconej i cieczy, a na izotermie występuje punkt przegięcia. Mówi się, że układ osiągnął stan krytyczny.



Rys. 2.4. Izotermy van der Waalsa dla gazu rzeczywistego (CO_2).
Punkt krytyczny oznaczony gwiazdką

Powyżej T_{kr} faza ciekła nigdy nie występuje, bez względu na wartość ciśnienia. Oznacza to, że gaz można skroplić wyłącznie w temperaturze niższej od temperatury krytycznej. Przykładowe wartości parametrów krytycznych:
dla azotu $T_{kr} = 126{,}2$ K; $p_{kr} = 3{,}39$ MPa; $V_{kr} = 8{,}94\ 10^{-5}$ m^3/mol,
dla wodoru $T_{kr} = 33{,}2$ K; $p_{kr} = 1{,}31$ MPa; $V_{kr} = 6{,}69\ 10^{-5}$ m^3/mol.

2.2.1 Równanie van der Waalsa

Stan gazów rzeczywistych jest opisywany za pomocą szeregu pół-empirycznych i empirycznych równań. Tym niemniej każde z równań może być przedstawione w ogólnej postaci: p = f (T, V, n) lub V = f (T, p, n) pokazującej, że wystarczy znać wartość trzech spośród parametrów stanu gazu (np. objętość V, temperaturę T oraz ilość substancji n) aby określić wartość czwartego parametru (np. ciśnienie p).

Ze względu na prostotę, najbardziej popularnym równaniem opisującym stan gazów rzeczywistych jest równanie van der Waalsa. Stosowane jest także równanie Berthelota, jak również równania Redlicha-Kwonga, Soave-Redlicha-Kwonga i Penga-Robinsona (patrz [1], [4]).

Van der Waals określając równanie stanu gazu rzeczywistego wprowadził następujące poprawki do równania stanu gazu doskonałego:

- uwzględnił skończoną wartość objętości cząsteczek w wyniku czego poruszają się one w objętości (V – nb), mniejszej od objętości zbiornika (V) o objętość własną cząsteczek gazu (nb);
- przyjął, że siły oddziaływania międzycząsteczkowego powodują zmniejszenie częstości i siły zderzenia cząsteczek gazu ze ścianą naczynia, a w rezultacie zmniejszenie ciśnienia gazu rzeczywistego w stosunku do ciśnienia gazu doskonałego o wielkość proporcjonalną do kwadratu stężenia molowego gazu, $a(n/V)^2$.

Równanie stanu gazu rzeczywistego van der Waalsa ma postać:

$$p = \frac{n\,R\,T}{V - b\,n} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad 2\text{-}4$$

lub

$$[p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2]\cdot[V - b\,n] = n\,R\,T \qquad 2\text{-}4a$$

Dla n=1 można zastosować objętość molową

$$p = \frac{R\,T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad 2\text{-}5$$

$$[p + a\left(\frac{1}{V_m}\right)^2]\cdot[V_m - b\,] = R\,T \qquad 2\text{-}5a$$

gdzie: a / V_m^2 ma wymiar p, natomiast b ma wymiar objętości.

W związku z występowaniem przegięcia na izotermie gazu rzeczywistego w punkcie krytycznym łatwo można powiązać współczynniki stałe w równaniu van der Waalsa z parametrami krytycznymi. Matematyczną konsekwencja obecności punktu przegięcia jest zerowanie pierwszej i drugiej pochodnej:

$$\frac{dp_{kr}}{dV_{kr}} = 0 \quad \text{i} \quad \frac{d^2p_{kr}}{dV_{kr}^{\,2}} = 0$$

Po zapisaniu równania van der Waalsa dla warunków krytycznych:

$$p_{kr} = \frac{R\,T_{kr}}{V_{kr} - b} - \frac{a}{V_{kr}^2} \qquad 2\text{-}6$$

przeprowadza się różniczkowanie (patrz pochodne funkcji złożonych), otrzymując:

$$\frac{dp_{kr}}{dV_{kr}} = -\frac{R\,T_{kr}}{(V_{kr} - b)^2} + \frac{2\,a}{V_{kr}^3} = 0$$

I

$$\frac{d^2p_{kr}}{dV_{kr}^{\,2}} = \frac{2\,R\,T_{kr}}{(V_{kr} - b)^3} - \frac{6\,a}{V_{kr}^4} = 0$$

skąd wynika:

$$\frac{R\,T_{kr}}{(V_{kr}-b)^2}=\frac{2\,a}{V_{kr}^3} \qquad 2\text{-}7$$

$$\frac{2\,R\,T}{(V_{kr}-b)^3}=\frac{6\,a}{V_{kr}^4} \qquad 2\text{-}8$$

Z podzielenia pierwszego równania (2-7) przez drugie (2-8):

$$\frac{R\,T_{kr}\,(V_{kr}-b)^3}{(V_{kr}-b)^2\,2\,R\,T_{kr}}=\frac{2\,a\;V_{kr}^4}{V_{kr}^3\;6\,a}$$

po uproszczeniu:

$$(V_{kr}-b)=\frac{2}{3}V_{kr}$$

zatem: $V_{kr}=3b$ 2-9

Po podstawieniu V_{kr} = 3b do równania 2-7

$$\frac{R\,T_{kr}}{(3\,b-b)^2}=\frac{2\,a}{(3\,b)^3}$$

otrzymujemy:

$$T_{kr}=\frac{2\,a\,4\,b^2}{27\,b^3\,R}=\frac{8\,a}{27\,b\,R} \qquad 2\text{-}10$$

Wreszcie z podstawienia prawej strony wyrażeń opisujących V_{kr} (2-9) i T_{kr} (2-10) do równania van der Waalsa zapisanego dla warunków krytycznych (2-6), po przekształceniach wynika:

$$p_{kr}=\frac{R\,T_{kr}}{V_{kr}-b}-\frac{a}{V_{kr}^2}=\frac{R\,8\,a}{(3\,b-b)\,27\,R\,b}-\frac{a}{9\,b^2}=$$

$$=\frac{8\,a}{2\,b^2\;27}-\frac{a}{9\,b^2}=\frac{4\,a-3\,a}{27\,b^2}=\frac{a}{27\,b^2}=\frac{RT_k}{8b} \qquad 2\text{-}11$$

Zestawienie: $V_{kr}=3b$, $p_{kr}=\frac{a}{27\,b^2}=\frac{RT_k}{8b}$; $T_{kr}=\frac{8\,a}{27\,b\,R}$

Tym samym wartości stałych a i b zostały określone przez wartość parametrów krytycznych:

$$a=3\,p_{kr}\,(V_{kr})^2=\frac{9}{8}RT_{kr}V_{kr}=\frac{27R^2T_{kr}^2}{64p_{kr}}; \qquad b=\frac{V_{kr}}{3}=\frac{RT_{kr}}{8p_{kr}}; \qquad 2\text{-}12$$

Stąd: $$R = \frac{8}{3}\frac{p_{kr}V_{kr}}{T_{kr}} \qquad 2\text{-}12a$$

Zgodnie z doświadczeniem, równanie van der Waalsa przyjmuje postać właściwą dla gazu doskonałego w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej i przy dostatecznie dużej objętości molowej gazu, $V_m >> b$. Wtedy w równaniu 2-5 $V_m - b \approx V_m$ oraz $(a / V_m^2) \to 0$.

2.2.2. Zasada stanów odpowiadających sobie i zredukowane równanie van der Waalsa

Biorąc pod uwagę, że T_{kr}, V_{kr} i p_{kr} są wielkościami charakterystycznymi dla każdego gazu zdefiniowano tzw. zredukowaną objętość, ciśnienie i temperaturę:

$$V_r = \frac{V_m}{V_{kr}}, \qquad p_r = \frac{p}{p_{kr}}, \qquad T_r = \frac{T}{T_{kr}}$$

Okazało się, że różne gazy rzeczywiste o tej samej objętości zredukowanej (V_r) i posiadające taka samą temperaturę zredukowaną (T_r) wykazują to samo ciśnienie zredukowane (p_r). Prawidłowość ta, nazwana zasadą stanów odpowiadających sobie, jest spełniona najlepiej dla gazów o cząsteczkach sferycznych, niepolarnych.

Po zastąpieniu parametrów a, b i R przez parametry punktu krytycznego i podzieleniu obu stron równania van der Waalsa (2-5) przez p_{kr} i V_{kr} oraz pomnożeniu przez 3 otrzymujemy:

$$[\frac{p}{p_{kr}} + 3\left(\frac{V_{kr}}{V_m}\right)^2] \cdot [\frac{3V_m}{V_{kr}} - 1] = 8\frac{T}{T_{kr}} \qquad 2\text{-}13$$

skąd po wprowadzeniu parametrów zredukowanych wynika tzw. ***zredukowane równanie van der Waalsa***

$$(p_r + \frac{3}{V_r^2})(3V_r - 1) = 8T_r \qquad 2\text{-}13a$$

Trzeba zauważyć, że poniżej temperatury krytycznej na izotermach van der Waalsa występują tzw. pętle nie posiadające fizycznego znaczenia, ponieważ sugerują wzrost objętości molowej przy wzroście ciśnienia. Pętle zastępuje się linią poziomą poprowadzoną tak, aby pola powierzchni obszarów ograniczonych pętlą i linią poziomą były takie same (patrz [2]).

2.3. Mieszaniny gazów. Prawo Daltona.

Ciśnienie cząstkowe składnika mieszaniny gazów doskonałych, a także gazów rzeczywistych w warunkach niskiego ciśnienia, jest równe ciśnieniu z jakim na ściany zbiornika zamkniętego o pewnej objętości (V) działał by dany składnik mieszaniny samodzielnie wypełniając całą objętość. Zgodnie z tą definicją, ciśnienie cząstkowe i-tego składnika mieszaniny jest więc wrażane za pomocą iloczynu**:**

$$p_i = x_i p \qquad 2\text{-}14$$

Zatem ***ciśnienie całkowite (p) mieszaniny gazów doskonałych, a przy niskim ciśnieniu również mieszaniny gazów rzeczywistych, jest równe sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych składników (i):***

$$p_A + p_B + p_C = x_A\, p + x_B\, p + x_C\, p = (x_A + x_B + x_C + ...)\, p = p \qquad 2\text{-}14a$$

Prawidłowość ta nosi nazwę prawa Daltona.

3. Energia wewnętrzna i entalpia

3.1. Energia wewnętrzna układu

Pojęciem energii wewnętrznej układu (U) określa się całkowitą energię materii tworzącej dany układ, a w tym: energię kinetyczną ruchu postępowego (translacyjnego) cząsteczek, ruchu obrotowego (rotacji), drgań (oscylacji) atomów i cząsteczek, ruchu elektronów oraz energię potencjalną stanów elektronowych, jąder, wiązań atomów w cząsteczkach, oddziaływań wewnątrz-cząsteczkowych i między-cząsteczkowych.

Podstawową jednostką energii w układzie SI jest dżul (1 J = 1 N m). Niekiedy stosowana jest też kaloria, zdefiniowana przez ilość energii potrzebną do ogrzania 1g wody o 1 stopień (1 cal = 4,184 J), a także elektronowolt eV – równy energii kinetycznej elektronu poruszającego się w polu elektrycznym o różnicy potencjałów 1V ($1eV = 1{,}6\cdot10^{-19}$ J = $1{,}6\cdot10^{-19}$ VAs).

Energia wewnętrzna układu jest wielkością ekstensywną, jednoznacznie określoną przez niezależne parametry charakteryzujące stan układu (T, V i liczbę moli poszczególnych składników (n_i). Mówi się więc, że ***energia wewnętrzna układu jest funkcją niezależnych parametrów stanu:*** $U = f(T, V, n_i...n_k)$.

Przy T, V = const, energia wewnętrzna zamkniętego układu utworzonego z czystej substancji jest równa iloczynowi liczby moli tej substancji (n_i) i jej molowej energii wewnętrznej ($U^o_{m,i}$):

$$U = n_i U^o_{m,i} \qquad 3\text{-}1$$

Z kolei energia wewnętrzna zamkniętego jednofazowego układu złożonego (mieszaniny substancji) jest równa sumie udziałów pochodzących od wszystkich składników:

$$U = \sum n_i U_{m,\,i} \qquad 3\text{-}2$$

gdzie $U_{m,i}$ – cząstkowa molowa energia wewnętrzna składnika (i).

Cząstkowa molowa energia wewnętrzna składnika układu złożonego ($U_{m,\,i}$) ***zdefiniowana jest przez zmianę energii wewnętrznej układu (U) gdy ilość danego składnika (i) zmieni się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu***:

$$U_{m,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} \qquad 3\text{-}3$$

Także ***molowa energia wewnętrzna czystej substancji jest określona przez zmianę energii wewnętrznej układu (U) gdy ilość tworzącej go substancji (i) zmieni się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu:***

$$U^{o}_{m,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V} \qquad 3\text{-}3a$$

Ponieważ cząstkowa molowa energia wewnętrzna jest w pewnym stopniu zależna od składu i stężenia układu, to zatem nie można jej utożsamiać z molową energią wewnętrzną czystych składników, to jest $U_{m,\,i} \neq U^{o}_{m,\,i}$

Z definicji energii wewnętrznej jako funkcji parametrów stanu wynikają następujące konsekwencje matematyczne:

1) ***zmianę energii wewnętrznej dU w procesie elementarnym wyraża różniczka zupełna*** opisana przez równanie uwzględniające wpływ zmiany wszystkich niezależnych parametrów stanu układu (T, V i n_i):

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{V,n_i} dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_{T,\,n_i} dV + \sum\left[\frac{\partial U}{\partial n_i}\right]_{V,T,n_{j\neq i}} dn_i$$

$$= \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{V,n_i} dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_{T,n_i} dV + \sum U_{m,i}\, dn_i \qquad 3\text{-}4$$

2) ***o zmianie energii wewnętrznej układu w procesie skończonym decyduje stan układu przed rozpoczęciem procesu (stan początkowy) charakteryzujący się energią*** U_p ***i po zakończeniu procesu (stan końcowy) charakteryzujący*** się energią U_k, natomiast nieistotna jest droga (sposób przebiegu) procesu:

$$\Delta U = \int_{p}^{k} dU = U_k - U_p \qquad 3\text{-}5$$

Na podstawie równania 3-4 łatwo można zauważyć, że jeżeli układ stanowi substancja czysta, względnie jednofazowy układ złożony o stałym składzie (Σn_i = const), to energia wewnętrzna takiego układu może ulec zmianie wyłącznie przy zmianie dwu niezależnych parametrów stanu, T i/lub V. Z kolei zmiana U jednorodnego układu jednoskładnikowego w warunkach izotermiczno - izochorycznych (przy V, T = const) może się dokonać wyłącznie w wyniku zmiany liczby moli substancji tworzącej dany układ, co dla procesu elementarnego opisuje równanie:

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial n_i}\right]_{V,T} dn = U^{o}_{m,i}\, dn_i \qquad 3\text{-}6$$

W przypadku układu wieloskładnikowego o zmianie U decyduje w sposób addytywny zmiana liczby moli poszczególnych składników układu:

$$dU = \sum\left[\frac{\partial U}{\partial n_i}\right]_{V,T,n_{j\neq i}} dn_i = \sum U_{m,i}\, dn_i \qquad 3\text{-}7$$

Odpowiednio w procesie skończonym przy T, V = const, w układzie jednoskładnikowym:

$$\Delta U = U^{o}_{m,i} \Delta n_i \qquad 3\text{-}6a$$

a w układzie wieloskładnikowym

$$\Delta U = \Sigma U_{m,i}\, \Delta n_i . \qquad 3\text{-}7a$$

Uwaga: Powyższe prawidłowości dotyczą także pozostałych funkcji stanu (patrz poniżej).

3.2. Entalpia (H)

Ważną funkcją termodynamiczną jest entalpia, zdefiniowana jako:

$$H \overset{def}{=} U+pV \qquad 3\text{-}8$$

Ponieważ energia wewnętrzna układu (U) jest jednoznacznie określona przez stan układu, a ciśnienie (p) i objętość (V) są parametrami stanu, to z definicji entalpia jest wielkością jednoznacznie określoną przez niezależne parametry charakteryzujące stan układu (T, p i liczbę moli poszczególnych składników (n_i)). Mówi się więc, że ***entalpia jest funkcją niezależnych parametrów stanu:*** $H = f(T,p,n_i...n_k)$.

Entalpia układu, tak jak U, jest wielkością ekstensywną o własnościach addytywnych. Przy T, p = const entalpia zamkniętego układu utworzonego z czystej substancji jest równa iloczynowi liczby moli tej substancji (n_i) i jej molowej entalpii ($H^{o}_{m,i}$):

$$H = n_i \; H^{o}_{m,i} \qquad 3\text{-}9$$

Z kolei entalpia zamkniętego jednofazowego układu wieloskładnikowego jest równa sumie udziałów pochodzących od wszystkich składników:

$$H = \Sigma n_i H_{m,i} \qquad 3\text{-}10$$

gdzie: $H_{m,i}$ – cząstkowa molowa entalpia składnika (i).

Cząstkowa molowa entalpia składnika układu złożonego ($H_{m,i}$) zdefiniowana jest przez zmianę entalpii układu (H) gdy ilość danego składnika zmienia się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu:

$$H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \qquad 3\text{-}11$$

Także ***molowa entalpia czystej substancji jest określona przez zmianę entalpii układu (H) gdy ilość tworzącej go substancji (i) zmieni się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu:***

$$H^{o}_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p} \qquad 3\text{-}11a$$

Na wartość cząstkowej molowej entalpii wpływa w pewnym stopniu rodzaj i stężenie wszystkich składników, a więc nie można jej utożsamiać z molową entalpią czystego składnika, $H_{m,\,i} \neq H^{o}_{m,\,i}$.

Z definicji entalpii układu jako funkcji niezależnych parametrów stanu wynika, że zmianę tej funkcji w procesie elementarnym wyraża różniczka zupełna dH. Po zróżniczkowaniu równania definicyjnego otrzymujemy:

$$dH = dU + d(pV) = dU + p\,dV + V\,dp \qquad 3\text{-}12$$

Jednocześnie różniczka zupełna odzwierciedlająca zmianę entalpii w procesie elementarnym dana jest równaniem uwzględniającym wpływ zmiany wszystkich niezależnych parametrów stanu układu, to jest temperatury, ciśnienia i liczby moli poszczególnych składników (T, p i n_i):

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_{p,n_i} dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p}\right]_{T,n_i} dp + \sum \left[\frac{\partial H}{\partial n_i}\right]_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i$$

$$= \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_{p,n_i} dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p}\right]_{T,n_i} dp + \sum H_{m,i}\,dn_i \qquad 3\text{-}13$$

W procesie skończonym o zmianie entalpii układu decyduje stan układu przed rozpoczęciem procesu (stan początkowy) charakteryzujący się entalpią H_p ***i po zakończeniu procesu (stan końcowy) charakteryzujący się entalpią*** H_k***, a nieistotna jest droga (sposób przebiegu) procesu***:

$$\Delta H = \int_p^k dH = H_k - H_p \qquad 3\text{-}14$$

Rozpatrując równanie 3-13 zauważamy, że entalpia zamkniętego układu jedno- lub wieloskładnikowego (substancja czysta względnie jednofazowa mieszanina o stałym składzie, $\Sigma n_i = const$), może ulec zmianie wyłącznie przy zmianie dwu niezależnych parametrów stanu: p i/lub T. Natomiast w warunkach izotermiczno-izobarycznych zmiana H jednorodnego układu jednoskładnikowego dokonać się może wyłącznie w wyniku zmiany liczby moli substancji tworzącej dany układ, co dla procesu elementarnego opisuje równanie:

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial n}\right]_{p,T} dn = H^o_{m,i}\,dn_i \qquad 3\text{-}15$$

a w przypadku układu wieloskładnikowego o zmianie H decyduje w sposób addytywny zmiana liczby moli poszczególnych składników układu

$$dH = \sum \left[\frac{\partial H}{\partial n_i}\right]_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i = \sum H_{m,i}\,dn_i \qquad 3\text{-}16$$

Odpowiednio w procesie skończonym przy T, p = const, w układzie jednoskładnikowym:

$$\Delta H = H^o_{m,i}\,\Delta n_i \qquad 3\text{-}15a$$

a w układzie wieloskładnikowym

$$\Delta H = \Sigma H_{m,i}\,\Delta n_i. \qquad 3\text{-}16a$$

3.3. Prawo Gay-Lussaca

Zależność U od V i H od p dla układów zamkniętych bez reakcji chemicznej (o stałej liczbie n), nie wymieniających z otoczeniem pracy nieobjętościowej ($w_e = 0$) i znajdujących się w stałej temperaturze, podają równania określane nazwą prawa Gay-Lussaca (wyprowadzenie w rozdz. 8):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\,n} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\,n} \qquad 3.17$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\,n} = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\,n} \qquad 3.18$$

Z powyższych równań wynika, że ***zmiana objętości nie powoduje zmiany energii wewnętrznej układu utworzonego przez gaz spełniający równanie stanu gazu doskonałego*****:** $p = nRT/V$. Ponieważ $\partial p / \partial T = nR/V$, to zatem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\,n} = -p + T\left(\frac{nR}{V}\right) = -p + p = 0 \qquad 3\text{-}17a$$

Analogicznie, ***zmiana ciśnienia nie powoduje zmiany entalpii układu utworzonego przez gaz spełniający równanie stanu gazu doskonałego***. Ponieważ $\partial V / \partial T = nR/p$, to zatem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\,n} = V - T\frac{nR}{p} = 0 \qquad 3\text{-}18a$$

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku gazów rzeczywistych, których stan można opisać równaniem van der Waalsa (2-4):

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{lub} \quad V \cong \frac{RT}{p} + b - \frac{an^2}{RT} \qquad [b = V_{kr}/3;\ a = 3\,p_{kr}(V_{kr})^2]$$

Odpowiednio $\partial p / \partial T = \dfrac{nR}{V - nb}$ i $\partial V / \partial T = \left(\dfrac{R}{p} + \dfrac{an^2}{RT^2}\right)$

Zatem: $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^{rz}_{T,\,n} = -\frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2} + T\frac{nR}{V - nb} = +\frac{an^2}{V^2} \qquad 3.19$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)^{rz}_{T,\,n} = \frac{RT}{p} - \frac{an^2}{RT} + b - T\left(\frac{R}{p} + \frac{an^2}{RT^2}\right) = b - \frac{2an^2}{RT} \qquad 3.19a$$

4. Praca i ciepło. Konwencja znaku

Ważną cechą energii jest zdolność przemiany jednej jej formy w inną. Na przykład sprężony gaz tracąc część swojej energii podczas rozszerzenia wykonuje pracę mechaniczną. Ponowne zwiększenie energii układu można uzyskać sprężając gaz, względnie dostarczając ciepło do układu z otoczenia (przez przewodzenie, konwekcję, promieniowanie).

Energia może być przekazywana między układem i otoczeniem na sposób ciepła i pracy. Ciepło oznaczane jest symbolem *q (lub Q)*, a praca oznaczana jest symbolem *w (lub W)*. Wyróżnia się przy tym pracę objętościową oznaczaną symbolem w_{obj} (lub W_{obj}) i nieobjętościową, w_e (lub W_e)**.** Ta ostatnia praca nazywaną jest też pracą dodatkową, przy czym niektórzy autorzy stosują symbole $\overline{w}$ lub $\overline{W}$ dla pracy nieobjętościowej.

Zgodnie z przyjętą umową zarówno ciepło dostarczane do układu jak i praca wykonywana na układzie, które zwiększają energię układu oznaczane są jako dodatnie ($q > 0$, $w > 0$). Natomiast ciepło odprowadzane od układu i praca wykonywana przez układ oznaczane są jako ujemne ($q < 0$, $w < 0$)**,** ponieważ energia układu ulega wtedy zmniejszeniu. W takiej konwencji, ***dodatni efekt cieplny towarzyszy procesowi endoenergetycznemu***, w którym ciepło przekazywane jest z otoczenia do układu. Natomiast ujemny ***efekt cieplny towarzyszy procesowi egzoenergetycznemuy***, w którym ciepło przekazywane jest z układu do otoczenia.

Ciepło i praca wymieniane w procesie elementarnym opisywane są symbolem różniczki niezupełnej đq i đw (niekiedy δq i δw), bowiem ich wartość często zależy od sposobu prowadzenia procesu, czyli sposobu przejścia między stanem początkowym i końcowym układu (np. proces odwracalny lub nieodwracalny). Zauważymy to bardzo wyraźnie porównując pracę wykonywaną przez układ podczas nieodwracalnego i odwracalnego rozprężania gazu (patrz rozdz. 4.2).

Alternatywnie, niektórzy autorzy zamiast różniczki niezupełnej stosują symbole. $q_{el,}$ lub Q_{el} i w_{el} lub W_{el} dla ciepła i pracy wymienianych w procesie elementarnym.

4.1. Praca nieobjętościowa (w_e)

Nazwą ***pracy nieobjętościowej*** **(**w_e) określa się każdą pracę, która nie jest związana ze zmianą objętości układu, np. praca rozciągania, czyli zmiany długości dl pod działaniem siły F: $đw_e = F\,dl$, praca elektryczna przy przepływie ładunku dq w polu elektrycznym o napięciu U: $đw_e = U\,dq$.

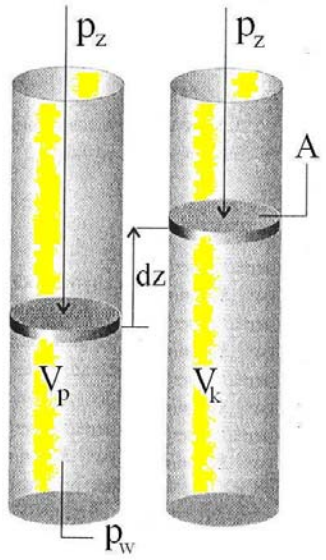
4.2. Praca objętościowa (w_{obj})

Pojęciem ***pracy objętościowej*** **(**w_{obj}**)** ***określa się pracę wykonaną przez układ lub na układzie przy zmianie objętości układu, przeciw ciśnieniu zewnętrznemu*** **(**p_Z**)** ***lub w wyniku działania zewnętrznego ciśnienia***. Wyobraźmy sobie, że tłok (charakteryzujący się zerową masą i poruszający się bez tarcia) o pewnej powierzchni (A) zamyka gaz znajdujący się w zbiorniku pod pewnym ciśnieniem własnym (p). Jeżeli ten tłok zostanie obciążony ciśnieniem zewnętrznym ($p_Z = F/A$) mniejszym od ciśnienia gazu pod tłokiem, to nastąpi szybkie rozprężenie gazu, przy czym ciśnienie gazu wewnątrz zbiornika (pod tłokiem) zmniejszy się do wartości p_Z

Rozprężeniu gazu w procesie elementarnym, przy niewielkim przesunięciu tłoka o odcinek dz, towarzyszy wykonanie pracy przeciw sile zewnętrznej działającej na tłok $F = p_Z A$, przy czym zwiększa się objętość gazu ($dV = A \cdot dz > 0$).

Zgodnie z przyjętą konwencją znakowania, praca objętościowa wykonana przez układ podczas rozprężania gazu ma znak ujemny, $đw_{obj} < 0$, ***a jej wartość podaje wyrażenie:***

$$đw_{obj} = - p_z A\, dz = - p_z\, dV \qquad 4\text{-}1$$



Rys. 4.1 Rozprężenie gazu przez przesuniecie o odcinek dz tłoka o powierzchni A, na który działa ciśnienie zewnętrzne (p_z) mniejsze od początkowego ciśnienia własnego (p_w) gazu w zbiorniku [2]

Zauważamy, że o wartości pracy rozprężania gazu decyduje wartość ciśnienia zewnętrznego (p_z), a nie ciśnienie gazu wewnątrz zamkniętego zbiornika (p). Zatem układ nie wykona żadnej pracy mechanicznej podczas swobodnego rozprężania gazu przy $p_z = 0$.

Taki sam wzór opisuje pracę wykonywaną na układzie w elementarnym procesie sprężaniu gazu, podczas wciskania tłoka do wnętrza zbiornika pod ciśnieniem $p_z > p$. Ponieważ następuje zmniejszenie objętości gazu ($dV < 0$), to praca związana ze sprężaniem gazu jest wielkością dodatnią, $đw_{obj} = -p_z dV > 0$. Jest to zgodne z przyjętą konwencją, ponieważ następuje zwiększenie energii układu. Jednak ciśnienie zewnętrzne podczas sprężania gazu do pierwotnego ciśnienia (o takiej samej wartości, jaką on posiadał przed rozprężeniem) musi być większe niż to docelowe ciśnienie własne gazu i tym samym większe od ciśnienia zewnętrznego podczas rozprężania. Zatem podczas nieodwracalnego sprężania musi zostać wykonana na układzie praca o większej wartości bezwzględnej od wykonanej przez układ podczas rozprężania (przy takiej samej zmianie objętości gazu).

Pracę objętościową wykonaną przez układ lub na układzie w procesie sprężania lub rozprężania gazu przy pewnej skończonej zmianie objętości od wartości początkowej V_p (przed rozpoczęciem procesu) do wartości końcowej V_k (po zakończeniu procesu) określa wartość całki:

$$w_{obj} = -\int_{V_p}^{V_k} p_z dV \qquad 4\text{-}2$$

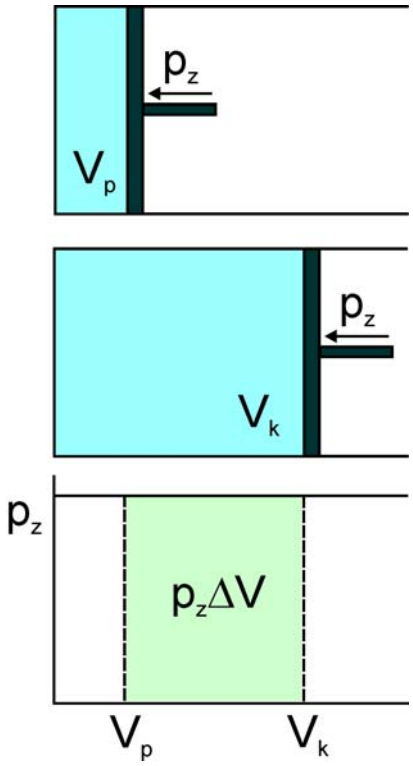
przy czym konieczna jest znajomość ciśnienia p_z w każdym momencie procesu. Wpływ sposobu prowadzenia procesu na wartość pracy łatwo można wykazać obliczając pracę wykonaną podczas nieodwracalnego i odwracalnego rozprężania gazu w warunkach izotermicznych (patrz rozdz. 4.2.1 i 4.2.2).

4.2.1. Nieodwracalne rozprężanie i sprężanie gazu

W przypadku nieodwracalnego izotermicznego rozprężania gazu przy stałym ciśnieniu zewnętrznym p_z = ***const*** (kiedy bardzo szybko dochodzi do zrównania ciśnienia zewnętrznego i ciśnienia gazu pod tłokiem), ***całkowita praca objętościowa wykonana przez układ w procesie skończonym jest określona przez iloczyn ciśnienia zewnętrznego (*** p_z ***) i zmiany objętości (*** $\Delta V = V_k - V_p$ ***):***

$$w_{obj} = -\int_{V_p}^{V_k} p_z dV = -p_z \int_{V_p}^{V_k} dV = -p_z \cdot V \Big|_{V_p}^{V_k} = -p_z\left(V_k - V_p\right) = -p_z \Delta V \qquad 4\text{-}3$$

Pracę tę odzwierciedla pole powierzchni prostokąta utworzonego przez linią poziomą poprowadzoną przez p_z oraz linie pionowe poprowadzone przez objętość początkową (V_p) i objętość końcową (V_k).



Rys.4.2 Praca wykonana podczas izotermicznego nieodwracalnego rozprężania gazu pod stałym ciśnieniem zewnętrznym [2]

4.2.2. Kwazi-odwracalne rozprężanie i sprężanie gazu

Kwazi-odwracalne (kwazistatyczne) rozprężanie lub sprężanie gazu przebiega przez szereg stanów bliskich równowagi, kiedy to ciśnienie zewnętrzne w czasie całego procesu jest równe ciśnieniu własnemu gazu pod tłokiem ($p_z \approx p$). Ponieważ ciśnienie gazu pod tłokiem ulega ciągłej zmianie odpowiednio do zmieniającej się jego objętości: p = p(V), to i ciśnienie zewnętrzne podczas procesu musi być taka samą funkcją objętości gazu pod tłokiem $p_z \approx p(V)$.

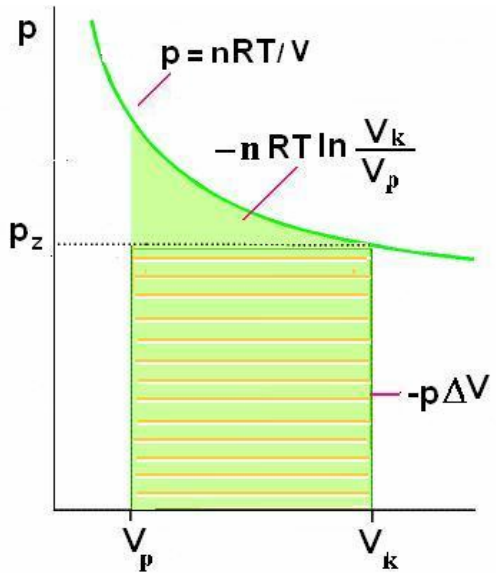
Aby określić wartość pracy związanej z rozprężaniem lub sprężaniem gazu konieczna jest znajomość postaci zależności wiążącej ciśnienie (p) i objętość (V) układu w każdym momencie przeprowadzanego kwazi-odwracalnego procesu (izoterma, adiabata), oczywiście obok znajomości parametrów stanu układu przed rozpoczęciem procesu i po jego zakończeniu.

Jeżeli gaz spełnia prawa gazu doskonałego **(**$p = nRT / V$**),** ***to praca odwracalnego izotermicznego rozprężania lub sprężania jest opisana przez wyrażenie***:

$$w_{obj} = -\int_{V_p}^{V_k} p(V)\,dV = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{n\,R\,T\,dV}{V} = \tag{4-4}$$

$$= -n\,R\,T\int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} = -n\,R\,T\ln\frac{V_k}{V_p} = n\,R\,T\ln\frac{p_k}{p_p}$$

Pracę tę odzwierciedla pole powierzchni zawartej miedzy izotermą $p = nRT / V$ a osią odciętych (V), ograniczonej przez rzędne ciśnienia początkowego i końcowego p_p i p_k. Jak pokazuje rys. 4.3, praca objętościowa wykonana przez gaz doskonały podczas odwracalnego rozprężania (pole pod izotermą) jest większa niż podczas nieodwracalnego rozprężania (zakreskowane pole prostokąta), pomimo takiej samej zmiany objętości gazu. Stwierdzamy, że w odwracalnym procesie rozprężania układ wykonuje pracę maksymalną.



Rys. 4.3. Praca wykonana przez rozprężający się gaz doskonały przy T = const [2]
a) odwracalnie (pole zielone pod izotermą p = RT/V i b) nieodwracalnie (zakreskowany prostokąt)

W przypadku gazów rzeczywistych spełniających równanie stanu van der Waalsa: $p = \frac{n\,R\,T}{V - b\,n} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ proces odwracalnego sprężania i rozprężania w warunkach izotermicznych związany jest z pracą:

$$
\begin{aligned}
w_{obj} &= -\int_{Vp}^{Vk}\left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)dV = \\
&= -nRT\int_{Vp}^{Vk}\frac{dV}{V-nb} - an^2\int_{Vp}^{Vk}\frac{dV}{V^2} = \\
&= -nRT\ln\frac{V_k - nb}{V_p - nb} - an^2\left(-\frac{1}{V_k} + \frac{1}{V_p}\right) = \\
&= -nRT\ln\frac{V_k - nb}{V_p - nb} + \frac{an^2\left(V_k - V_p\right)}{V_k \cdot V_p}
\end{aligned}
\qquad 4\text{-}5
$$

Z kolei obliczając ***pracę adiabatycznego rozprężania gazu doskonałego*** należy uwzględnić tzw. równania adiabaty (Poissona):

$$pV^{\gamma} = \text{const};\ TV^{\gamma-1} = \text{const};\ T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{const} \qquad 4\text{-}6$$

gdzie: $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, $C_{p,m}$ i $C_{V,m}$ to odpowiednio molowa pojemność cieplna gazu przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości o wartości niezależnej od temperatury, przy czym $C_{p,m} = C_{V,m} + R$. Dla gazu jedno-atomowego $\gamma = (1{,}5R + R)/1{,}5R \cong 1{,}65$, gdyż $C_{V,m} = (3/2)R$, a dla gazu dwuatomowego $C_{V,m} = (5/2)\,R$ i $\gamma = 7/3 \cong 2{,}33$.

Z równań adiabaty wynika, że podczas odwracalnego adiabatycznego rozprężania gazu jego temperatura ulega obniżeniu i to tym bardziej im mniejsza jest wartość C_V. W rezultacie ciśnienie w tego typu przemianie szybciej maleje ze wzrostem objętości niż w procesie izotermicznym. Zjawisko oziębiania podczas adiabatycznego rozprężania gazu nazywane jest efektem Joula-Thomsona [patrz 1, 2, 3].

Praca związana ze zmianą objętości gazu doskonałego w warunkach adiabatycznych wynosi:

$$
\begin{aligned}
w_{obj} &= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} = nR\,\frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1} \\
w_{obj} &= \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left(\frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1\right) = \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left(\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right) \\
w_{obj} &= n\,C_V\,(T_2 - T_1)
\end{aligned}
\qquad 4\text{-}7
$$

Należy zauważyć, że ***niekiedy praca objętościowa*** w_{obj} ***towarzyszy reakcji chemicznej, jeżeli różna jest objętość gazowych produktów reakcji i substratów***.

Przykład: W warunkach izotermicznych (T = 298K) odwracalnie i nieodwracalnie rozprężono gaz doskonały od $V_p = 10dm^3 = 10 \cdot 10^{-3} m^3 = 0{,}01\ m^3$ przy $p_p = 10^6\ N\ m^{-2}$ do $p_k = p_z = 10^5\ N\ m^{-2}$. Jaka jest wartość pracy objętościowej związanej z rozprężaniem?

Rozwiązanie:

$$n = pV/RT = (10^6 \cdot 0{,}01)/(8{,}314\ 298)\ [N\ m^{-2}\ m^3 N^{-1}\ m^{-1}\ mol\ K\ K^{-1}] = 4{,}04\ [mol]$$

$$V_k = \frac{nRT}{p_z} = \frac{4{,}04 \cdot 8{,}314 \cdot 298\ mol\ Nm \cdot mol^{-1} K^{-1} K}{10^5\ Nm^{-2}} =$$

$$= 0{,}1 m^3 = 100 \cdot 10^{-3}\ m^3 = 100\ dm^3$$

1) praca w procesie nieodwracalnym

$$w_{obj} = -p_z (V_k - Vp) =$$

$$= -10^5 (100 - 10)\ 10^{-3} \cdot [Nm^{-2}\ m^3 = J] \approx -\ 9\ 000 J$$

2) praca w procesie odwracalnym

$$w_{obj} = nRT \ln(p_k / p_p) =$$

$$= 4{,}04\ (8{,}314 \cdot 298) \ln \frac{10^5}{10^6}\ [mol\ J\ mol^{-1} K^{-1} K] \approx -\ 23\ 000 J$$

Przykład: Trzy mole wody zostały odparowane w warunkach izobarycznych pod ciśnieniem 101,3 kPa przy T = 373 K. Jaka jest wartość pracy wykonanej w tym procesie.

Rozwiązanie: Objętość pary jest znacznie większa od objętości cieczy ($V_k >> V_p$), a więc $w_{obj} = - p V_k$. Zakładając, że para spełnia równanie stanu gazu doskonałego $V_k = nRT / p$ to

$$w_{obj} = -\ nRT = 3\ mol\ 8{,}314 \frac{J}{mol \cdot K} 373K = 9{,}3\ kJ$$

Przykład: Obliczenie pracy objętościowej wykonanej podczas reakcji trzech moli sodu z wodą w temperaturze 20°C = 293K przy p=const. Liczba n odpowiada w tym przypadku liczbie moli wodoru, gdyż pozostałe reagenty stanowią fazy skondensowane i nie zmieniają swojej objętości.

Rozwiązanie: $3Na_{(s)} + 3H_2O_{(c)} \rightarrow 3NaOH_{(s)} + \frac{3}{2} H_{2(g)}$

Pracę objętościową oblicza się ze wzoru $w_{obj} = -\ nRT$, przy założeniu, że wodór spełnia równanie stanu gazu doskonałego:

$$w_{obj} = -\ (3/2)\ mol\ 8{,}314\ \frac{J}{mol \cdot K}\ 293\ K = -\ 3654\ J$$

5. Pierwsza zasada termodynamiki

I–sza zasada termodynamiki, czyli tzw. zasada zachowania energii, może być wyrażona przez zmiany 1) energii wewnętrznej lub 2) entalpii układu związane z przebiegiem procesów fizycznych lub chemicznych.

5.1. Pierwsza zasada termodynamiki wyrażona przez zmiany energii wewnętrznej

I–sza zasada termodynamiki stwierdza: ***energia wewnętrzna układu izolowanego od otoczenia*** (***nie wymieniającego żadnego rodzaju energii z otoczeniem***) ***pozostaje nie zmieniona (stała), niezależnie od procesów przebiegających w takim układzie:***

$$U = \text{const} \;\; i \;\; dU = 0 \;\; \text{oraz} \;\; \Delta U = 0 \qquad 5\text{-}1$$

Natomiast energia wewnętrzna układów nieizolowanych, zamkniętych może ulec zmianie na skutek wymiany pracy i ciepła z otoczeniem, przy czym ***zmiana energii wewnętrznej układu zamkniętego, nieizolowanego jest równa sumie energii dostarczonej do układu lub odprowadzonej z układu pod postacią ciepła (q) i/lub pracy (w).*** Dla procesów elementarnych (granicznie małych) w układach zamkniętych, równanie pierwszej zasady termodynamiki ma zatem następujacą postać:

$$dU = đq + đw \quad [J] \qquad 5\text{-}2$$

a przy uwzględnieniu podziału pracy na objętościową ($đw_{obj} = -p\,dV$) i nieobjętościową ($đw_e$):

$$dU = đq + đw_{obj} + đw_e = đq - p\,dV + đw_e \qquad 5\text{-}2a$$

Odpowiednio w skończonych procesach nieodwracalnych $w_{obj} = -p\Delta V$ i zatem zachodzi związek:

$$\Delta U = q - p\Delta V + w_e \qquad 5\text{-}3$$

Łatwo można zauważyć, że jeżeli dany proces odbywa się w warunkach izochorycznych (V = const) i nie towarzyszy mu wykonanie pracy nieobjętościowej (w_e = 0), to równanie I zasady termodynamiki wyrażonej przez zmiany energii wewnętrznej układu odpowiednio dla procesu elementarnego i dla procesu skończonego upraszcza się do postaci:

$$dU = dq_V \qquad 5\text{-}4$$

i

$$\Delta U = q_V \qquad 5\text{-}4a$$

Oznacza to, że ***zmiana energii wewnętrznej układu podczas procesu przebiegającego w warunkach V = const, w_e = 0 jest równa ciepłu wymienionemu z otoczeniem.*** Oznacza to jednocześnie, że ***ciepło wymieniane między układem zamkniętym i otoczeniem podczas procesu przebiegającego przy stałej objętości układu, bez wykonania pracy nieobjętościowej (w_e = 0), przyjmuje właściwości funkcji stanu***. Tak więc, ciepło związane z procesem elementarnym przy $V = \text{const}$ może być wyrażone różniczką zupełną a jego wartość w procesie skończonym jest określona wyłącznie przez stan początkowy i stan końcowy układu. Tym samym mierząc ciepło q_V, dostarczone do układu lub oddane z układu w trakcie procesu, można wyznaczyć zmianę energii wewnętrznej układu. W pomiarach stosowane są kalorymetry adiabatyczne (patrz [1, 2]).

Jest oczywistym, że wartość energii wewnętrznej układu wzrasta ($dU > 0$ i $\Delta U > 0$) gdy ciepło dostarczane jest z otoczenia do układu ($dq_V > 0$ i $q_V > 0$). Natomiast energia wewnętrzna układu maleje ($dU < 0$ i $\Delta U < 0$) gdy ciepło oddawane jest z układu do otoczenia ($dq_V < 0$ i $q_V < 0$).

Przykłady:

- W procesie (przemianie) adiabatycznej (q=0) przy $w_e = 0$ zmiana energii wewnętrznej jest równa pracy objętościowej wymienionej z otoczeniem:

$$\Delta U = w_{obj}$$

- W procesie izobarycznego ogrzewanie gazu doskonałego przy $p_z = const$, $w_e = 0$

$$w_{obj} = - p_z (V_k - V_p) = nR(T_k - T_p) = -nR \Delta T \qquad 5\text{-}5$$

Zatem: $\Delta U = q_p - nR\Delta T$

Dla układów jednomolowych (n = 1) przy $\Delta T = 1K$ $\quad w_{obj} = -R$

- W nieodwracalnych procesach izotermiczno-izobarycznych przy n = const w zamkniętym układzie gazu doskonałego

$$\Delta U = 0 \;\; i \;\; q = -w_{obj} = p_z (V_k - V_p) = p_z \Delta V$$

a w przypadku odparowywania cieczy przy T = const, kiedy $V_g >> V_c$:

$$w_{obj} = -p_z V_g = -nR \Delta T \;\; i \;\; q = -w_{obj} = nRT$$

5.2. Pierwsza zasada termodynamiki wyrażona przez zmianę entalpii układu

5.2.1. Układy zamknięte

W praktyce większość procesów, a zwłaszcza reakcje chemiczne przebiegają pod stałym ciśnieniem (warunki izobaryczne) w układach zamkniętych. Jest więc celowe opisywanie stanu układu oraz jego zmian za pomocą funkcji nazywanej ***entalpią***, zdefiniowanej wzorem 3-8 ($H = U + pV$) i będącej funkcją temperatury, ciśnienia oraz liczby moli substancji tworzących układ, $H = f(T, p, n_i...n_k)$.

Wychodząc z różniczkowej postaci definicji entalpii (3-12)

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp$$

po podstawieniu za dU prawej strony równania I zasady termodynamiki wyrażonej przez zmianę energii wewnętrznej w procesach elementarnych (równanie 5-3):

$$dU = đq - p\,dV + đ w_e)$$

otrzymujemy:

$$dH = đq - p\,dV + p\,dV + V\,dp + đ w_e \qquad 5\text{-}6$$

Stąd po redukcji wyrażeń podobnych wynika ***równanie I zasady termodynamiki wyrażonej przez zmiany entalpii w procesach elementarnych przebiegających w układach zamkniętych:***

$$dH = đq + V\,dp + đ w_e \qquad 5\text{-}7$$

Odpowiednio w procesach skończonych w układach zamkniętych:

$$\Delta H = q + V\,\Delta p + w_e \qquad 5\text{-}7a$$

Łatwo można zauważyć, że jeżeli dany proces odbywa się w warunkach izobarycznych (p = const) i nie jest wykonywana praca nieobjętościowa ($w_e = 0$), choć może być wykonywana praca objętościowa, to równanie I zasady termodynamiki wyrażonej za pomocą zmian entalpii odpowiednio dla procesu elementarnego i dla procesu skończonego upraszcza się do postaci:

$$dH = dq_p \qquad 5\text{-}8$$

i

$$\Delta H = q_p \qquad 5\text{-}8a$$

Oznacza to, że ***zmiana entalpii układu podczas procesu przebiegającego w warunkach p = const, w_e = 0 jest równa ciepłu wymienionemu z otoczeniem***. Oznacza to jednocześnie, że ***ciepło wymieniane między układem zamkniętym i otoczeniem podczas procesu przebiegającego przy stałym ciśnieniu, bez wykonania pracy nieobjętościowej, przyjmuje właściwości funkcji stanu.*** Tak więc, ciepło związane z procesem elementarnym przy p = const może być wyrażone różniczką zupełną, a jego wartość w procesie skończonym jest określona wyłącznie przez stan początkowy i stan końcowy układu.

Jest oczywistym, że wartość entalpii układu wzrasta ($dH > 0$ i $\Delta H > 0$), jeżeli ciepło dostarczane jest z otoczenia do układu ($dq_p > 0$ i $q_p > 0$). Natomiast entalpia układu maleje ($dH < 0$ i $\Delta H < 0$) jeżeli ciepło oddawane jest z układu do otoczenia ($dq_p < 0$ i $q_p < 0$).

5.2.1. Układy otwarte

I zasadę termodynamiki można łatwo rozszerzyć na układy otwarte, które wymieniają z otoczeniem nie tylko energię, ale także masę. Jest to istotne, ponieważ wiele urządzeń technicznych (silniki spalinowe, rakiety, reaktory chemiczne) pracują jako układy otwarte. Bilans energii układu otwartego wymaga uwzględnienia entalpii wypływającego i wpływającego do układu strumienia masy obok ciepła i pracy wymienianych z otoczeniem. Najczęstszy jest przypadek T, p = const.

Zakładając, że do układu wprowadzonych zostanie dn_i moli cząsteczek i-tego składnika i zmieni się objętość układu o $dV = V_{m,i}\, dn_i$, to wykonana zostanie praca objętościowa $đ w_{obj,przen} = - p\, V_{m,i}\, dn_i$, zaś energia wewnętrzna układu zmieni się o $dU = U_{m,i}\, dn_i$. Przy zastosowaniu symbolu q_{przen} dla ciepła związanego z przenoszeniem składnika, z I zasady termodynamiki wyrażonej za pomocą energii wewnętrznej wynika:

$$đ q_{przen} = dU + pdV$$

Po uwzględnieniu zmiany energii wewnętrznej i pracy związanej z przepływem masy, otrzymamy:

$$đ q_{przen} = (U_{m,i} + p\, V_{m,i}) dn_i = H_{m,i}\, dn_i$$

Wniosek: ***molowe ciepło przenoszenia składnika jest równe cząstkowej molowej entalpii tego składnika w układzie.***

Jeżeli więc układ wymienia z otoczeniem ciepło i pracę i ponadto wymienia masę, to sumaryczną zmianę energii wewnętrznej wyraża równanie:

$$dU = đ q - pdV + w_e + \sum_i H_{m,i} dn_i$$

Przykład Obliczenie pracy objętościowej, ΔU, ΔH oraz q podczas izotermicznego rozprężania 2 moli CH_4 w sposób quasi-statyczny przy T=300K od V_1 = 1 dm^3 do V_2 = 10 dm^3:

a) dla gazu doskonałego:

$$w_{obj} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \cdot 8{,}314 \cdot 300 \ln \frac{10 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} = -11486 \text{ [J]}$$

ΔU = 0 bo T = const i n = const

a ponieważ: $\Delta U = q + w_{obj}$ to $q = -w_{obj} = 11486[J]$

Ponadto ΔH = ΔU + Δ(nRT) = 0.

b) dla gazu rzeczywistego: a = 3 $p_{kr}V_{kr}^2$ = 0,228 N m^4mol^{-2} ;

b = $V_{kr}/3$ = 4,28 10^{-5} m^3mol^{-1}

Pamiętamy z II prawa Gay-Lussaca (r. 3-19), że $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\,\xi}^{rz} = \frac{an^2}{V^2}$

a więc $dU = \frac{an^2}{V^2} dV$

Zatem przy T = const

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV = \frac{an^2(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} = \frac{0{,}228 \cdot \text{N m}^4\text{mol}^{-2}\ 4\text{mol}^2 (10-1) \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3}{10^{-5}\,\text{m}^6} = 821[J]$$

$$w_{obj} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV =$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + \frac{an^2(V_2 - V_1)}{V_1 \cdot V_2} =$$

$$= -2\text{mol} \cdot 8{,}314 \frac{J}{\text{molK}} 300\text{K} \cdot \ln \frac{10 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 4{,}28 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 4{,}28 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{0{,}228 \cdot \text{N m}^4\text{mol}^{-2}\ 4\text{mol}^2 (10-1) \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3}{10^{-5}\,\text{m}^6} = -11890 + 821 = -11069[J]$$

Z I zasady termodynamiki : q = ΔU - w_{obj} = 821 J + 11069 J = 11890 [J]

Należy teraz obliczyć ciśnienie początkowe i końcowe, korzystając z równania van der Waalsa (2-4):

$$p_1 = \frac{nRT}{V_1 - nb} - \frac{an^2}{V_1^2} = \frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 300[\text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}\}}{10^{-3} - 2 \cdot 4{,}28 \cdot 10^{-5}[\text{m}^3]} - \frac{0{,}228 \cdot 4[\text{Nm}^4\text{mol}^{-2}\text{mol}^2}{10^{-6}[\text{m}^6]}$$

= 4,543·10^6 [N m^{-2} tj Pa]

$$p_2 = \frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 300}{10^{-2} - 2 \cdot 4{,}28 \cdot 10^{-5}} - \frac{0{,}228 \cdot 4}{10^{-4}} = 4{,}940 \cdot 10^5 \text{ [N m}^{-2} \text{ tj Pa]} \approx 5\text{atm}$$

Po uwzględnieniu powyższych danych:
$\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = 4{,}940 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}$[N m^{-2} m^3] – $4{,}543 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3}$[N m^{-2} m^3] =
= 4940[J] – 4543[J] = 397 [J]
Zatem:
$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 821\text{J} + 397\text{J} = 1218$ [J]

5.3. Zależność energii wewnętrznej i entalpii od temperatury

5.3.1. Pojemność cieplna układu przy stałej objętości, V = const.

Jest oczywistym, że w przypadku układu zamkniętego (n = const) pozostającego w stałej objętości (dV = 0), w którym nie zachodzi reakcja chemiczna ($\xi = 0$), oraz nie wymieniającego z otoczeniem energii na sposób pracy nieobjętościowej (w_e = 0), jego energia wewnętrzna jest zależna wyłącznie od temperatury i ulega zmianie wyłącznie przy zmianie T związanej z dostarczeniem lub odprowadzeniem ciepła. Jak pokazuje rys. 5.1, energia wewnętrzna układu rośnie wraz ze wzrostem jego temperatury, a maleje przy obniżaniu temperatury. Dzieje się tak np. podczas izochorycznego ogrzewania lub ochładzania układu zamkniętego. Różniczkę zupełną energii wewnętrznej układu opisuje wówczas wyrażenie:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad 5\text{-}9$$

przy czym jednocześnie, jak już wiadomo z I zasady termodynamiki przy V = const i pozostałych założonych warunkach, zmiana energii wewnętrznej układu jest równa ciepłu wymienianemu przez układ z otoczeniem (równość 5-4):

$$dU = dq_V$$

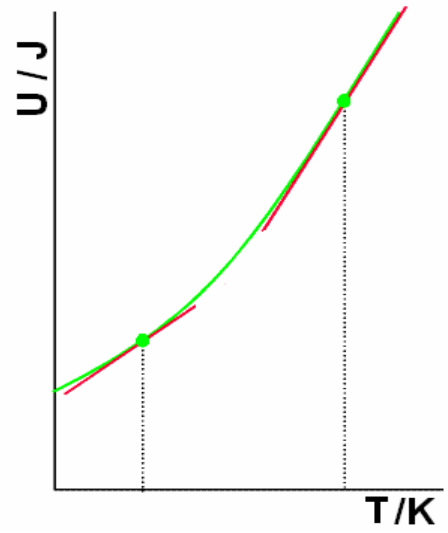
Z przyrównania prawych stron obu równań 5-4 i 5-9 wynika:

$$dq_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad 5\text{-}10$$

Stąd po przekształceniu otrzymujemy definicję ***pojemności cieplnej układu przy stałej objętości (C_V), jako ilości ciepła wymienianego przez układ z otoczeniem (przy V = const , $\xi = 0$ i $w_e = 0$) przy jednostkowej zmianie temperatury, lub jako zmianę energii wewnętrznej układu przy jednostkowej zmianie temperatury***:

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad [\text{JK}^{-1}] \qquad 5\text{-}11$$

Innymi słowy, ***pojemność cieplna układu przy stałej objętości (C_V) wyrażona przez pochodne*** $(\partial U / \partial T)_V$ ***i*** dq_V / dT) ***jest funkcją charakteryzującą zmianę energii wewnętrznej układu i tym samym ilości ciepła wymienianego przez układ z otoczeniem przy zmianie jego temperatury o jeden stopień***.



Rys. 5.1 Zależność energii wewnętrznej układu od temperatury podczas izochorycznego ogrzewania układu, $w_e = 0$

Z rys. 5.1 wynika, że liniowa zależność między U i T występuje w procesie izochorycznego ogrzewania lub oziębiania układu tylko w wąskich zakresach temperatury. Widoczna zmiana współczynnika kierunkowego stycznych do krzywej U = f(T), będącego miarą pojemności cieplnej układu w stałej objętości C_V, pokazuje wpływ temperatury na wartość tej funkcji. Tylko w niewielkich zakresach temperatury i w przybliżonych obliczeniach można założyć stałość wartości C_V.

Pojemność cieplna układu przy stałej objętości (C_V) , tak jak energia wewnętrzna, jest wielkością ekstensywną, zależną od ilości substancji. Inną pojemnością cieplną charakteryzuje się układ zawierający 10 moli a inną zawierający 0,1 mola danej substancji. W celach porównawczych wprowadzono zatem ***molową pojemność cieplną w stałej objętości*** ($C_{m(i),V}$), ***która odzwierciedla zmianę energii wewnętrznej 1 mola substancji przy jednostkowej zmianie temperatury***:

$$C_{m,i;V=const} = \left(\frac{\partial U_{m(i)}}{\partial T} \right)_V \quad [J\ K^{-1}\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}11a$$

Molowa pojemność cieplna w stałej objętości jest wielkością intensywną, tak jak inne molowe funkcje termodynamiczne.

W przypadku zamkniętego układu czystej substancji, jego całkowita pojemność cieplna przy V = const jest określona przez iloczyn liczby moli tej substancji (n) i jej molowej pojemności cieplnej w takich samych warunkach ($C^o_{m,i;V=const}$):

$$C_V = n\ C^o_{m,i;V=const} \qquad 5\text{-}12$$

a gdy mamy do czynienia z jednofazowym układem wieloskładnikowym, to jego pojemność cieplna przy V = const jest równa sumie udziałów pochodzących od wszystkich składników:

$$C_V = \Sigma n_i C_{m,i;V=const} \qquad 5\text{-}12a$$

gdzie: $C_{m,i;V=const}$ to ***cząstkowa molowa pojemność składnika*** (i).

Niekiedy stosowana jest właściwa pojemność cieplna, odniesiona do jednostki masy substancji (1g lub 1kg).

Znając wartość pojemności cieplnej układu zamkniętego o stałej objętości (gdy $\xi = 0$ i $w_e = 0$) można obliczyć zmianę jego energii wewnętrznej towarzyszącą zmianie temperatury. Nie jest przy tym istotne czy proces przebiega kwazistatycznie, czy też nieodwracalnie, ponieważ pojemność cieplna i energia wewnętrzna są funkcjami parametrów stanu układu. Dla procesu elementarnego, przy niewielkiej zmianie temperatury, z definicji C_V (5-11) wynika:

$$dU = C_V\, dT \qquad 5\text{-}13$$

Po całkowaniu dla procesu skończonego, przy założeniu stałości pojemności cieplnej w rozważanym przedziale temperatury i nieobecności przemian fazowych, zauważamy, że zmiana energii wewnętrznej układu jest określona przez iloczyn jego pojemności cieplnej C_V i zmianę temperatury:

$$\Delta U_{T_1 \to T_2} = U_{T_2} - U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V\, \Delta T \qquad 5\text{-}14$$

skąd:

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = U_{T_1} + C_V\, \Delta T \qquad 5.14a$$

A ponieważ $\Delta U = q_V$ przy V=const (przy n=const, ξ =0 i w_e=0), to istnieje też wprost proporcjonalna zależność miedzy ciepłem wymienianym przez układ z otoczeniem a zmianą temperatury układu:

$$q_{V,T_1 \to T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V\, \Delta T \qquad 5\text{-}15$$

skąd:

$$q_{V,T_2} = q_{V,T1} + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = q_{V,T1} + C_V\, \Delta T \qquad 5\text{-}15a$$

Łatwo można zauważyć, że ***jeżeli ogrzewany układ charakteryzuje się dużą pojemnością cieplną, to przy danej ilości ciepła dostarczonego do układu przyrost temperatury układu (substancji lub mieszaniny) będzie niewielki i odwrotnie. Im więc większa jest pojemność cieplna, tym więcej ciepła potrzeba do osiągnięcia określonego wzrostu temperatury.***

Powyższe zależności (5-11, 5-14 i 5-15) stanowią podstawę pomiarów kalorymetrycznych przy V = const, służących: 1) do wyznaczenia pojemności cieplnej układu (C_V), 2) do określenia zmiany energii wewnętrznej układu $\Delta U_{T_1 \to T_2}$ (ciepła q_V) przy zmianie temperatury, oraz 3) do obliczenia energii wewnętrznej (ciepła q_V) w dowolnej temperaturze, jeżeli znana jest pojemność cieplna i energia wewnętrzna w innej temperaturze.

Jednak przy znacznych zmianach temperatury (ΔT) trzeba uwzględnić empiryczne równanie opisujące wpływ tego parametru na wartość C_V, zazwyczaj w postaci szeregu potęgowego:

$$C_V = a + bT + cT^2 + d \cdot T^{-2} \ldots \qquad 5\text{-}16$$

Po przeprowadzeniu całkowania od T_1 do T_2 otrzymuje się wtedy:

$$q_{V,T_1\to T_2} = \Delta U_{T_1\to T_2} = \int_{(T_1)}^{(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^2 + d\cdot T^{-2}\right)dT =$$

$$= aT\Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{2}bT^2\Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{3}cT^3\Big|_{T_1}^{T_2} - d\frac{1}{T}\Big|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad 5\text{-}17$$

i po przekształceniu:

$$U_{(T_2)} = U_{(T_1)} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad 5\text{-}17a$$

oraz

$$q_{V,(T_2)} = q_{V,(T1)} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad 5\text{-}17b$$

Trzeba pamiętać, że jeżeli w_e jest różne od zera przy V = const,
to $\Delta U = q_V + w_e$ i $q_V = \Delta U - w_e$.

5.3.2. Pojemność cieplna układu przy stałym ciśnieniu, p = const.

Także entalpia układu zamkniętego (n = const), bez reakcji chemicznej ($\xi = 0$), pozostającego pod stałym ciśnieniem (p = const, dp = 0), a ponadto nie wymieniającego z otoczeniem energii na sposób pracy nieobjętościowej ($w_e = 0$), jest zależna wyłącznie od temperatury i ulega zmianie wyłącznie przy zmianie T. Ma to miejsce podczas izobarycznego ogrzewania lub ochładzania układu. Różniczkę zupełną entalpii układu opisuje wtedy wyrażenie:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad [J] \qquad 5\text{-}18$$

Jednocześnie, jak wiadomo z I zasady termodynamiki przy p = const i pozostałych założonych warunkach, zmiana entalpii układu jest równa ciepłu wymienianemu przez układ z otoczeniem (równość 5-8):

$$dH = dq_p$$

Z przyrównania prawych stron obu równań (5-18 i 5-8) wynika:

$$dq_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \qquad 5\text{-}19$$

Stąd po przekształceniu otrzymujemy definicję ***pojemności cieplnej układu przy stałym ciśnieniu*** (C_p), ***jako ilości ciepła wymienianego przez układ z otoczeniem (przy p =const,*** $\xi = 0$ ***i*** w_e***=0) przy jednostkowej zmianie temperatury, względnie jako zmianę entalpii układu przy jednostkowej zmianie temperatury:***

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad [JK^{-1}] \qquad 5\text{-}20$$

Innymi słowy, pojemność cieplna układu przy stałym ciśnieniu, C_p wyrażona przez pochodne i $(\partial H / \partial T)_p$ i (dq_p/dT) jest funkcją charakteryzującą zmianę entalpii układu i tym samym ilości ciepła wymienianego przez układ z otoczeniem przy zmianie jego temperatury o jeden stopień. Podczas izobarycznego ogrzewania entalpia układu rośnie ze wzrostem temperatury, natomiast maleje podczas oziębiania układu. Podobnie, jak to miało miejsce w przypadku energii wewnętrznej, liniowa zależność między H i T istnieje tylko w wąskich zakresach temperatury i wyłącznie dla takich zakresów T można założyć niezmienność pojemności cieplnej, C_p.

Pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu (C_p) jest wielkością ekstensywną, zależną od ilości substancji. W celach porównawczych wprowadzono, zatem ***molową pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu*** ($C_{m,i;p=const}$), która odzwierciedla zmianę entalpii 1 mola danej substancji przy jednostkowej zmianie temperatury:

$$C_{m,i;p=const} = \left(\frac{\partial H_{m(i)}}{\partial T}\right)_p \quad [J\ K^{-1}\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}20a$$

W przypadku zamkniętego układu czystej substancji pojemność cieplna przy p = const jest określona przez iloczyn liczby moli tej substancji (n) i jej molowej pojemności cieplnej w takich samych warunkach ($C^o_{m,i;p=const}$):

$$C_p = n C^o_{m,i;p=const} \qquad 5.21$$

a gdy mamy do czynienia z jednofazowym układem wieloskładnikowym, to jego pojemność cieplna przy p = const jest równa sumie udziałów pochodzących od wszystkich składników:

$$C_p = \Sigma n_i C_{m,i;p=const} \qquad 5\text{-}21a$$

gdzie: $C_{m,i;p=const}$ to **cząstkowa molowa pojemność składnika** (i).

Znając wartość pojemności cieplnej układu zamkniętego przy stałym ciśnieniu można obliczyć zmianę jego entalpii towarzyszącą zmianie temperatury w takim procesie, w którym nie ma innej pracy poza objętościową, ani nie zachodzą reakcje chemiczne. Nie jest przy tym istotne czy proces przebiega kwazistatycznie czy też nieodwracalnie, ponieważ pojemność cieplna przy p = const i entalpia są funkcjami parametrów stanu układu.

Dla procesu elementarnego, przy niewielkiej zmianie temperatury, z definicji C_p (5-20) wynika:

$$dH = C_p\ dT \qquad 5\text{-}22$$

Po całkowaniu dla procesu skończonego, przy założeniu stałości pojemności cieplnej w rozważanym przedziale temperatury i nieobecności przemian fazowych, zauważamy że zmiana entalpii układu jest określona przez iloczyn jego pojemności: cieplnej C_p i zmiany temperatury:

$$\Delta H_{T_1 \to T_2} = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \Delta T \qquad 5\text{-}23$$

Zatem

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = H_{T_1} + C_p \Delta T \qquad 5\text{-}23a$$

A ponieważ w warunkach izobarycznych $\Delta H = q_p$ (przy n = const, ξ =0 i w_e=0), to istnieje też wprost proporcjonalna zależność między ciepłem wymienianym przez układ z otoczeniem a zmianą temperatury układu:

$$q_{p,T_1 \to T_2} = \Delta H_{T_1 \to T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \ \Delta T \qquad 5\text{-}24$$

skąd $$q_{p,T_2} = q_{p,T1} + C_p \ \Delta T \qquad 5\text{-}24a$$

Widać wyraźnie, że ***im większa jest pojemność cieplna*** C_p***, tym więcej ciepła potrzeba do osiągnięcia określonego wzrostu temperatury a także tym mniejszy jest przyrost temperatury układu . przy danej ilości dostarczonego ciepła.***

Powyższe zależności (5-20, 5-23 i 5-24) stanowią podstawę pomiarów kalorymetrycznych przy p = const a także odpowiednich obliczeń służących: 1) wyznaczeniu pojemności cieplnej układu (C_p), 2) określeniu zmiany entalpii układu $\Delta H_{T_1 \to T_2}$ (ciepła q_p) przy zmianie temperatury oraz 3) określeniu entalpii (ciepła q_p) w dowolnej temperaturze, jeżeli znana jest pojemność cieplna i entalpia w innej temperaturze.

Przy znacznych zmianach temperatury układu korzysta się z empirycznego równania opisującego wpływ tego parametru na wartość C_p , zwykle w postaci szeregu potęgowego:

$$C_p = a + bT + cT^2 + d \cdot T^{-2} ... \qquad 5\text{-}25$$

Po przeprowadzeniu całkowania od T_1 do T_2 otrzymujemy:

$$q_{p,T_1 \to T_2} = \Delta H_{T_1 \to T_2} = \int_{(T_1)}^{(T_2)} dH = H_{(T_2)} - H_{(T_1)} =$$

$$= aT \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{2} bT^2 \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{3} cT^3 \Big|_{T_1}^{T_2} - d \frac{1}{T} \Big|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad 5\text{-}26$$

Zatem

$$H_{(T_2)} = H_{(T_1)} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

oraz: $q_{p,T_2} = q_{p,T1} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ 5-26a

Jeżeli jednak w_e jest różne od zera przy p = const, to $\Delta H = q_p + w_e$ i $q_p = \Delta H - w_e$.

Wartości molowej pojemności cieplnej C_V i C_p dla wielu związków chemicznych, w różnych zakresach temperatury można znaleźć w literaturze. Wiemy już, że dla gazów jednoatomowych, dwuatomowych i wieloatomowych o cząsteczkach nieliniowych $C_{m,V}$ jest równe odpowiednio $1{,}5R \approx 12{,}47\ J \cdot K^{-1} mol^{-1}$, 2,5R i 3R, niezależnie od temperatury a ponadto dla wszystkich gazów spełniających prawa gazów doskonałych zachodzi związek: $C_p - C_V = n\,R$ oraz $C_{p,m} - C_{m,V} = R$. Zauważamy, że aby zwiększyć temperaturę gazu pod stałym ciśnieniem o tę samą wartość co w stałej objętości, należy przekazać do układu więcej energii na sposób ciepła. Wynika to stąd, że część energii zostanie zużyta na pracę objętościową. Na przykład dla N_2 $C^o_{m,V=const}$ = 20,81 J K^{-1} mol^{-1}, $C^o_{m,p=const}$ = 29,12 J K^{-1} mol^{-1}. Prawidłowości te nie mają zastosowania w przypadku faz ciekłych i stałych. I tak dla H_2O $C^o_{m,V=const}$ = 74,83 J K^{-1} mol^{-1}, $C^o_{m,p=const}$ = 75,30 J K^{-1} mol^{-1}, dla metanolu w stanie ciekłym $C^o_{m,V=const}$ = 81,4 J K^{-1} mol^{-1}, $C^o_{m,p=const}$ = 85,6 J K^{-1} mol^{-1}, dla Cu w stanie stałym $C^o_{m,V=const}$ = 24,35 J K^{-1} mol^{-1}, $C^o_{m,p=const}$ = 25,04 J K^{-1} mol^{-1} (przy T= 298K.

Przykład: Obliczenie zmiany entalpii związanej z ogrzaniem 5 moli siarkowodoru od 373 K do 473 K pod stałym ciśnieniem, czyli ile ciepła trzeba dostarczyć do układu, jeżeli molowa pojemność cieplna H_2S zależy od T według równania:

$C^o_{m,p} = 36{,}86 + 0{,}0079\ T\ [J \cdot mol^{-1} K^{-1}]$.

Rozwiązanie:. Korzystamy z zależności 5-23:

$$q_{p,T_1 \to T_2} = \Delta H_{T_1 \to T_2} = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT$$

a ponieważ (5-21): $C_p = n\ C^o_{m,i,p=const}\ [J\ K^{-1}]$

to $\Delta H_{T_1 \to T_2} = n \int_{T_1}^{T_2} C^o_{m,i,p=const}\,dT$

$$\Delta H_{373 \to 473} = 5 \int_{373}^{473} (36{,}86 + 0{,}0079T)\,dT =$$

$$= 5\,mol\left[36{,}86 \frac{J}{mol \cdot K}(473 - 373)K + \frac{0{,}0079}{2} J mol^{-1} \cdot K^{-2})(473^2 - 373^2)K^2\right] =$$

$$= 20100{,}85\,J = 20{,}1\,kJ$$

5.4. Energia wewnętrzna, entalpia i ciepło w reakcjach chemicznych

Układ, w którym przebiega samorzutna, odwracalna lub nieodwracalna reakcja chemiczna, na ogół nie oddaje energii do otoczenia na sposób pracy nieobjętościowej (wyjątkiem są reakcje przebiegające podczas wyładowania ogniw i akumulatorów). Przy $w_e = 0$, energia wewnętrzna i entalpia zamkniętego układu reakcyjnego jest określona przez trzy zmienne, odpowiednio V,T i ξ lub p, T i ξ, a zmianę obu funkcji w procesie elementarnym opisuje agregat różniczkowy w postaci:

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{V,\xi} dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_{T,\xi} dV + \left[\frac{\partial U}{\partial \xi}\right]_{V,T} d\xi \qquad 5.27$$

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_{p,\xi} dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p}\right]_{T,\xi} dp + \left[\frac{\partial H}{\partial \xi}\right]_{p,T} d\xi \qquad 5\text{-}27a$$

Jeżeli jednak V i T względnie p i T podczas reakcji mają stałą wartość, to zarówno o zmianie energii wewnętrznej jak i o entalpii układu decyduje wyłącznie zmiana liczby postępu reakcji:

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial \xi}\right]_{V,T} d\xi \qquad 5\text{-}28$$

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial \xi}\right]_{p,T} d\xi \qquad 5\text{-}28a$$

Jednocześnie w takich warunkach, zgodnie z I zasadą termodynamiki, zmiana energii wewnętrznej i entalpii układu równa jest ciepłu wymienianemu z otoczeniem w trakcie procesu, odpowiednio dq_V przy V = const (5-4) i dq_p przy p = const (5-8):

$$dU = dq_V$$

$$dH = dq_p$$

Z przyrównania prawej strony obu równań dla dU (5-28 i 5-4) i następnie dla dH (5-28a i 5-8), po przekształceniu otrzymujemy następujące równości:

$$q_{r,V} = \left(\frac{dq}{d\xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \Delta_r U \ [\text{J mol}^{-1}] \qquad 5\text{-}29$$

$$q_{r,p} = \left(\frac{dq}{d\xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r H \ [\text{J mol}^{-1}] \qquad 5\text{-}29a$$

Pochodne $(dq/d\xi)_{T,V}$ ***i*** $(dq/d\xi)_{T,p}$ ***utożsamiane są z ciepłem reakcji odpowiednio przy stałej objętości i przy stałym ciśnieniu (symbole*** $q_{r,V}$ ***i*** $q_{r,p}$***), - wyrażają ilość ciepła wymienionego z otoczeniem przez układ w danym stanie reakcji chemicznej (przy*** $w_e = 0$***, T i V = const lub T i p = const) po przeliczeniu na jednostkową liczbę postępu reakcji,*** $\xi = 1$***.*** Wiadomo, że $\xi = 1$ oznacza ubytek liczby moli substratów i przyrost produktów równy ich współczynnikom stechiometrycznym.

Jednocześnie ***pochodne cząstkowe*** $(\partial U/\partial\xi)_{V,T}$ ***i*** $(\partial H/\partial\xi)_{p,T}$ ***utożsamiane są odpowiednio z energią wewnętrzną reakcji i entalpią reakcji (oznaczanymi symbolami*** $\Delta_r U$ ***i*** $\Delta_r H$) ***- wyrażają zmianę energii wewnętrznej i entalpii układu przeliczoną na jednostkowy przyrost liczby postępu reakcji.***

Zależności (5-29 i 5-29a) pokazują, że przy $w_e = 0$ ciepło związane z reakcją chemiczną $q_{r,V}$ przy T, V = const jest równe zmianie energii wewnętrznej układu związanej z przebiegiem tej reakcji $(\Delta_r U)$. Z kolei ciepło reakcji $q_{r,p}$ przy T, p = const jest równe zmianie entalpii układu w wyniku reakcji chemicznej $(\Delta_r H)$. Tym samym równania te stanowią ***matematyczne sformułowanie prawa Hessa***, mówiącego, że ***ciepło wymienione przez układ z otoczeniem w warunkach izotermiczno-izochorycznych i izotermiczno-izobarycznych przy $w_e = 0$ nie zależy od drogi reakcji chemicznej, lecz wyłącznie od stanu (początkowego) układu przed reakcją i stanu (końcowego) układu po jej zakończeniu.***

Zarówno $q_{r,V}$ oraz $\Delta_r U$ przy T, V = const jak i $q_{r,p}$ oraz $\Delta_r H$ przy T, p = const, zależne są w pewnym stopniu od stężenia reagentów. Tak więc, dla jednoznacznego scharakteryzowania reakcji pod względem energetycznym stosuje się wielkości standardowe: standardowe ciepło reakcji, standardową energię wewnętrzną reakcji i standardową entalpię reakcji ($q^{\Theta}_{r,V} = \Delta_r U^{\Theta}$ i $q^{\Theta}_{r,p} = \Delta_r H^{\Theta}$), zakładając, że biorą w niej udział reagenty czyste, gazy w stanie gazu doskonałego bądź reagenty w roztworze doskonałym, przy $p^{\Theta} = 1{,}032\ 10^5\ N\ m^{-2}$ i na ogół przy T= 298K.

Pamiętamy, że o zmianie U (przy T, V = const) i H (przy T, p = const) zamkniętego układu wieloskładnikowego decyduje zmiana liczby moli tworzących dany układ i to zarówno w procesach elementarnych, jak i w procesach skończonych (patrz równości 3-7 i 3-7a oraz 3-16 i 3-16a):

$$dU = \sum U_{m,i} dn_i \qquad dH = \sum H_{m,i} dn_i$$

$$\Delta U = \Sigma U_{m,i}\, \Delta n_i \qquad \Delta H = \Sigma H_{m,i}\, \Delta n_i$$

Biorąc pod uwagę, że przy $\xi = 1$ zmiana liczby moli każdego reagenta w czasie reakcji chemicznej jest równa jego współczynnikowi stechiometrycznemu $\Delta n_i = \nu_i$, łatwo dochodzimy do wniosku, że ***energia wewnętrzna reakcji chemicznej,*** $\Delta_r U$ ***jest określona przez sumę iloczynów współczynników stechiometrycznych i cząstkowej molowej energii wewnętrznej reagentów***:

$$\Delta_r U = \sum \nu_i U_{m,i} \qquad 5\text{-}30$$

Z kolei ***entalpia reakcji chemicznej,*** $\Delta_r H$***, jest określona przez sumę iloczynów współczynników stechiometrycznych i cząstkowej molowej entalpii reagentów***:

$$\Delta_r H = \sum \nu_i H_{m,i} \qquad 5\text{-}31$$

Przy uwzględnieniu konwencji znaku współczynników stechiometrycznych, oznacza to, że:

1) $\Delta_r U$ obliczamy jako różnicę między sumą iloczynów współczynników stechiometrycznych produktów i cząstkowej molowej energii wewnętrznej produktów, a sumą iloczynów bezwzględnej wartości współczynników stechiometrycznych

substratów i cząstkowej molowej energii wewnętrznej substratów. Tak więc ***energia wewnętrzna reakcji chemicznej jest równa całkowitej energii wewnętrznej produktów pomniejszonej o całkowitą energię wewnętrzną substratów***:

$$q_{r,V} = \Delta_r U = \sum \nu_{i(pr)} U_{m,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| U_{m,\,i(s)} = U_{(pr)} - U_{(s)} \qquad \text{5-30a}$$

gdzie $U_{m,i}$ – cząstkowa molowa energia wewnętrzna reagenta.

Takie same zależności są słuszne dla wielkości standardowych $q^{\ominus}_{r,V}$ i $\Delta_r U^{\ominus}$.

$$q^{\ominus}_{r,V} = \Delta_r U^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} U^{\ominus}_{m,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| U^{\ominus}_{m,\,i(s)} = U^{\ominus}_{(pr)} - U^{\ominus}_{(s)} \qquad \text{5-30b}$$

2) $\Delta_r H$ obliczamy jako różnicę między sumą iloczynów współczynników stechiometrycznych produktów i cząstkowej molowej entalpii produktów, a sumą iloczynów bezwzględnej wartości współczynników stechiometrycznych substratów i cząstkowej molowej entalpii substratów. Tak więc ***entalpia reakcji chemicznej jest równa całkowitej entalpii produktów pomniejszonej o całkowitą entalpię substratów:***

$$q_{r,p} = \Delta_r H = \sum \nu_i H_{m,\,i} = \sum \nu_{i(pr)} H_{m,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| H_{m,\,i(s)} = H_{(pr)} - H_{(s)} \qquad \text{5-31a}$$

gdzie: $H_{m,i}$ – cząstkowa molowa entalpia reagenta (i).

Takie same zależności są słuszne dla wielkości standardowych $q^{\ominus}_{r,p}$ oraz $\Delta_r H^{\ominus}$:

$$q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} H^{\ominus}_{m,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| H^{\ominus}_{m,\,i(s)} = H^{\ominus}_{(pr)} - H^{\ominus}_{(s)} \qquad \text{5-31b}$$

Podobnie***, standardowa objętość reakcji*** równa jest sumie iloczynów współczynników stechiometrycznych reagentów i ich standardowej objętości molowej przy $p^{\ominus}$, która jest równa objętości molowej czystego tego składnika $V^{o}_{m,i}$ w takich warunkach.

$$\Delta V^{\ominus} = \Sigma \nu_i V^{\ominus}_{m,i} = \Sigma \nu_i V^{o}_{m,i}$$

Jako ***standardową molową energię wewnętrzną danej substancji*** $U^{\ominus}_{m,i}$ ***przyjmuje się standardową molową energię wewnętrzną tworzenia tej substancji z pierwiastków w stanie czystym***, ***oznaczając ją symbolem*** $\Delta_{tw} U^{\ominus}$ ***lub*** $\Delta U^{\ominus}_{tw}$***. Analogicznie***, ***jako standardową molową entalpię danej substancji*** $H^{\ominus}_{m,i}$ ***przyjmuje się standardową molową entalpię tworzenia tej substancji z pierwiastków w stanie czystym,*** przy $p^{\ominus} =$ ***101,32 kPa, oznaczając ją symbolem*** $\Delta_{tw} H^{\ominus}$ ***lub*** $\Delta H^{\ominus}_{tw}$***.***

Określając więc standardową energię wewnętrzną reakcji chemicznej (ciepło reakcji przy V = const) odejmuje się standardową energię wewnętrzną tworzenia substratów (ciepło tworzenia przy V = const) od standardowej energii wewnętrznej tworzenia produktów:

$$q^{\ominus}_{r,V} = \Delta_r U^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} U^{\ominus}_{tw,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| U^{\ominus}_{tw,\,i(s)} = \Delta_{tw} U^{\ominus}_{(pr)} - \Delta_{tw} U^{\ominus}_{(s)} \qquad \text{5-30c}$$

Podobnie, celem ***otrzymania standardowej entalpii reakcji chemicznej (standardowe ciepło reakcji przy p = 101,32 kPa) odejmuje się sumaryczną standardową entalpię tworzenia substratów (ciepło tworzenia przy p = const) od sumarycznej standardowej entalpii tworzenia produktów:***

$$q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} H^{\ominus}_{tw,\,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| H^{\ominus}_{tw,\,i(s)} = \Delta_{tw} H^{\ominus}_{(pr)} - \Delta_{tw} H^{\ominus}_{(s)} \qquad \text{5-31c}$$

Na przykład dla reakcji : $2X + 1Y \rightarrow 3Z + 1P$

$$q^{\ominus}_{r,V} = \Delta_r U^{\ominus} = 3U^{\ominus}_{tw,\,Z} + U^{\ominus}_{tw,\,P} - 2U^{\ominus}_{tw,\,X} - U^{\ominus}_{tw,\,Y}$$

$$q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus} = 3H^{\ominus}_{tw,\,Z} + H^{\ominus}_{tw,\,P} - 2H^{\ominus}_{tw,\,X} - H^{\ominus}_{tw,\,Y}$$

Standardowe entalpie tworzenia wielu związków organicznych i nieorganicznych są stabelaryzowane (np. Tablice Landolt-Boernstein). Przykładowe dane dla niektórych związków chemicznych przedstawione są w tabeli 1.

Oczywiście również dla dowolnie wybranych warunków p i T = const energia wewnętrzna każdej reakcji chemicznej jest równa różnicy energii wewnętrznej tworzenia produktów i substratów w takich warunkach. Tak samo entalpia reakcji chemicznej przy p, T = const jest równa różnicy entalpii tworzenia produktów i substratów, właściwych dla takich warunków.

Tab. 1. Standardowa entalpia tworzenia wybranych związków chemicznych, T=298 K

Związek	$\Delta H^{\ominus}_{tw}$ [kJ mol^{-1}]	Związek	$\Delta H^{\ominus}_{tw}$ [kJ mol^{-1}]
CO	-110,5	CH_4	-74,85
CO_2	-393,5	C_2H_6	-84,67
H_2O c	-285,8	CH_3OH	-238,7
H_2O g	-241,8	C_2H_5OH	-277,6
Fe_2O_3	-821,3	C_6H_6 g	82,93
NO_2	33,89	C_6H_6 c	49,04
$C_6H_{12}O_6$	-1268,0	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-2222,0

Biorąc pod uwagę równania 5-29 i 5-29a stwierdzamy, że znając $\Delta_r U$ i / lub $\Delta_r H$ można obliczyć dU i dH dla dowolnej wartości $d\xi$:

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial \xi}\right]_{V,T} d\xi = \sum \nu_i U_{m,i} d\xi = \Delta_r U d\xi \qquad \text{5-30d}$$

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial \xi}\right]_{p,T} d\xi = \sum \nu_i H_{m,i} d\xi = \Delta_r H d\xi \qquad \text{5-31d}$$

5.4.1. Związek między entalpią i energią wewnętrzną reakcji chemicznych z udziałem reagentów gazowych

Ponieważ objętość molowa V_m ciał stałych i cieczy mają stosunkowo małą wartość, to w oparciu o równanie definicyjne (H = U + pV) można stwierdzić, że molowa entalpia i molowa energia wewnętrzna dla tego typu układów wykazują zbliżone wartości przy T = const: $H_m \approx U_m$. Jeżeli wyłącznie ciała stałe lub ciecze uczestniczą w reakcji chemicznej jako substraty i produkty, to można zaniedbać ewentualne zmiany objętości $(\partial V / \partial \xi)_{T,p} d\xi \approx 0$ i zatem $\Delta_r H \approx \Delta_r U$.

Natomiast w przypadku reagentów gazowych V_m przyjmuje znaczne wartości. Z założenia, że gaz można uznać za doskonały ($V_m = RT/p$) wynika:

$$H_m = U_m + RT \text{ oraz } H = U + n\,R\,T$$

Zatem dla reakcji chemicznej, w której obok reagentów w fazie skondensowanej uczestniczą reagenty w stanie gazowym, związek między entalpią i energią wewnętrzną podaje wyrażenie:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + R\,T\,\Sigma\,\nu_{i,g} \qquad 5\text{-}32$$

gdzie Δn_g i $\Delta \nu_g$ to odpowiednio różnica liczby moli i współczynników stechiometrycznych gazowych reagentów.

Przykład: Obliczenie różnicy $\Delta_r H - \Delta_r U$ dla reakcji $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(c)$

Ponieważ $\nu_{i,g} = 0 - 3 = -3$

to na podstawie równania 5-32: $\Delta_r H - \Delta_r U = -3\,R\,T \approx -7{,}5$ kJ mol^{-1} przy 298 K

Przykład. Obliczenie efektu cieplnego $q^{\ominus}_{r,p,298}$ reakcji

$$Al_2O_{3(s)} + 3SO_{3(g)} = Al_2(SO_4)_{3(s)}$$

w warunkach standardowych, T= 298 K i $p^{\ominus}$ 101,32 kPa, jeżeli znane są standardowe molowe entalpie tworzenia reagentów.

Rozwiązanie:

$$q^{\ominus}_{r,p,298} = \Delta_r H^{\ominus}_{298} = \nu_{Al_2(SO_4)_3}\,\Delta_{tw} H^{\ominus}_{Al_2(SO_4)_3} -$$

$$-\left(\left|\nu_{Al_2O_3}\right|\,\Delta_{tw} H^{\ominus}_{Al_2O_3} + \left|\nu_{SO_3}\right|\Delta_{tw} H^{\ominus}_{SO_3}\right)$$

Po podstawieniu odpowiednich wartości:

$\Delta_r H^{\ominus}_{298}$= 1 (-3434 kJ mol^{-1}) –[1 (-1669,8 kJ mol^{-1} +3 (-395,2 kJ mol^{-1})] =
= -578,6 kJ mol^{-1}

Wartość ciepła reakcji w warunkach izochorycznych $\Delta_r U^{\ominus}_{298}$, wynika z zależności:

$$q^{\ominus}_{r,V,298} = \Delta_r U^{\ominus}_{298} = \Delta_r H^{\ominus}_{298} - \Delta\nu_g\,R\,T$$

gdzie: $\nu_{i,g} = -3$, ponieważ SO_3 jest jedynym reagentem (substratem) gazowym. Zatem:

$q^{\ominus}_{r,V,298}$ = –578,6kJ mol^{-1} – (–3 8,314J mol^{-1}K^{-1} 298 K) = –571,2 kJ mol^{-1}

Przykład. Obliczenie zmiany energii wewnętrznej układu w następstwie przebiegu reakcji chemicznej w warunkach standardowych, przy T, p=const, zgodnie z równaniem stechiometrycznym:

$$Zn_{(s)} + H_2SO_{4(c)} = ZnSO_{4(s)} + H_{2(g)} \qquad \Delta_r H^{\ominus} = -152\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Rozwiązanie: Ponieważ $V_k \rangle\rangle V_p$, bo jedynym gazowym reagentem jest wodór, to $(\Delta V / \xi)_{p,T} = V_k / \xi$ pracę objętościową zwiazaną z tą rakcją oblicza się z wyrażenia:

$$w_{obj} = -p^{\ominus}(V_k / \xi) = -1{,}013 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}\ 22{,}414\ 10^{-3}\ m^3 mol^{-1} = -2{,}27\,10^3\ Jmol^{-1}$$

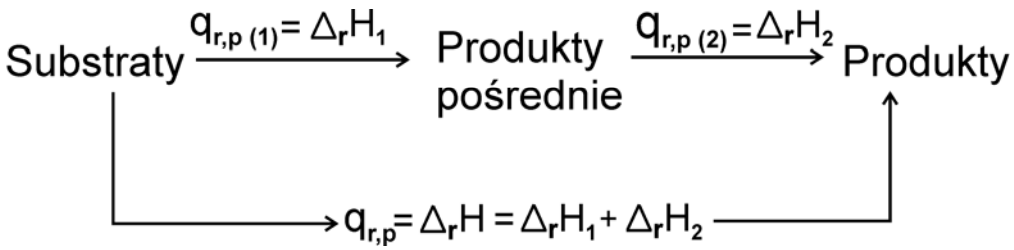
Zatem zmiana energii wewnętrznej $\Delta_r U^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - p^{\ominus}(V_k / \xi)$ wynosi:

$\Delta_r U^{\ominus}$ = -152,0 kJ mol^{-1} – 2,27 kJ mol^{-1} = - 154,3 kJ mol^{-1}

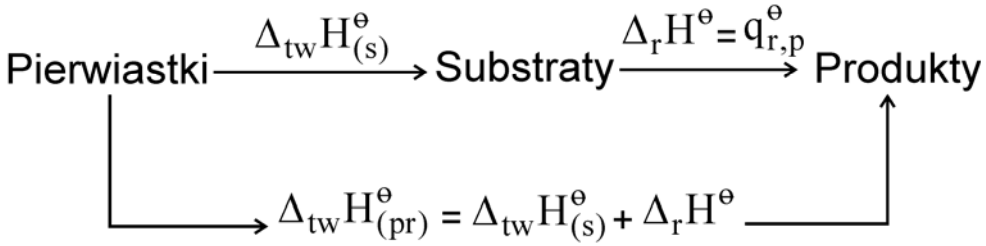
5.5. Termochemia

W równaniach termochemicznych obok równania stechiometrycznego reakcji chemicznej podawana jest entalpia $\Delta_r H$ lub standardowa entalpia reakcji $\Delta_r H^{\ominus}$, względnie energia wewnętrzna $\Delta_r U$ lub standardowa energia wewnętrzna $\Delta_r U^{\ominus}$.

Analiza efektów cieplnych towarzyszących reakcjom chemicznym opiera się na prawie Hessa stwierdzającym, że entalpia reakcji chemicznej (ciepło przy stałym ciśnieniu) jest określona wyłącznie przez stan układu przed rozpoczęciem reakcji i po jej zakończeniu. Tę prawidłowość ilustruje schemat pokazujący, że ***efekt cieplny związany z bezpośrednim przekształceniem substratów w produkty przy p = const jest taki sam jak sumaryczny efekt cieplny reakcji dwuetapowej, przebiegającej przez produkty pośrednie:***



Zwykle ***chcąc określić standardową entalpię czyli ciepło reakcji chemicznej przy*** $p^{\ominus}$ ***= const wykorzystuje się znajomość standardowych molowych entalpii tworzenia reagentów.*** Związek miedzy standardową entalpią (standardowym ciepłem przy p=const) pewnej reakcji substratów do produktów ($q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus}_p$) a standardowymi entalpiami tworzenia substratów ($\Sigma\nu_i \Delta_{tw} H^{\ominus}_{i(s)}$) i produktów ($\Sigma\nu_i \Delta_{tw} H^{\ominus}_{i(pr)}$) ilustruje schemat, w którym substraty rozważanej reakcji traktowane są jako produkty pośrednie na drodze od pierwiastków do produktów końcowych:



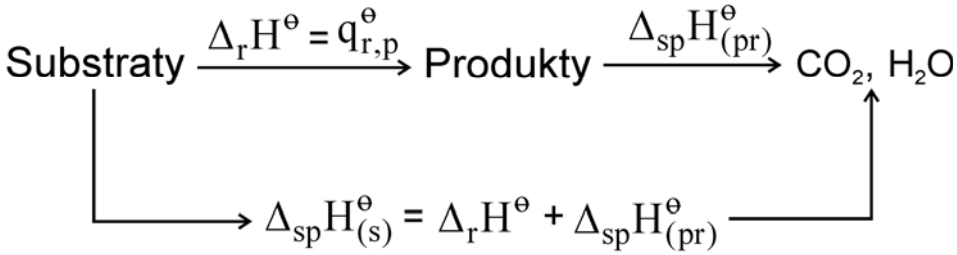
Łatwo stwierdzić można spełnienie zależności (5-31c) mówiącej, że ***standardową entalpię reakcji chemicznej otrzymujemy odejmując sumaryczną entalpię tworzenia substratów od sumarycznej entalpii tworzenia produktów w warunkach standardowych***:

$$q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus} = \Delta_{tw} H^{\ominus}_{(pr)} - \Delta_{tw} H^{\ominus}_{(s)} = \Sigma \nu_{i(pr)} \Delta_{tw} H^{\ominus}_{i(pr)} - \Sigma \left|\nu_{i(s)}\right| \Delta_{tw} H^{\ominus}_{i(s)}$$

Trzeba przy tym pamiętać, że standardowe entalpie tworzenia pierwiastków w stanach podstawowych przyjmuje się za równe zero.

Efekt cieplny reakcji substratów do produktów w warunkach standardowych, przy $p^{\ominus}$ = ***const,*** ($q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus}$) ***można również określić posługując się stabelaryzowanymi wartościami standardowych molowych entalpii spalania substratów i produktów w tlenie (*** $\Delta_{sp} H^{\ominus}_{i}$***), do prostych produktów***: CO_2, H_2O, itd.

Dla określenia związku między efektami cieplnymi wymienionych reakcji można posłużyć się zamieszczonym poniżej schematem, w którym produkty końcowe rozważanej reakcji chemicznej traktujemy jako produkty pośrednie na drodze od substratów do CO_2, H_2O itd., a znany jest efekt cieplny reakcji spalania substratów oraz spalania produktów.



Ponieważ o zmianie entalpii decyduje wyłącznie stan początkowy i końcowy układu, to suma entalpii reakcji przejścia substratów w produkty i entalpii spalania produktów jest równa entalpii spalania substratów. Zatem stwierdzić można występowanie następującej zależności:

$$q^{\ominus}_{r,p} = \Delta_r H^{\ominus} = \Delta_{sp} H^{\ominus}_{(s)} - \Delta_{sp} H^{\ominus}_{(pr)} = \Sigma \left|\nu_{i,s}\right| \Delta_{sp} H^{\ominus}_{i(s)} - \Sigma \left|\nu_{i(pr)}\right| \Delta_{sp} H^{\ominus}_{i(pr)} =$$

$$= \qquad \text{5-33}$$

Jak widać, standardowa entalpia reakcji $\Delta_r H^{\ominus}$ (standardowe ciepło reakcji $q^{\ominus}_{r,p}$) jest określona przez różnicę między sumą iloczynów współczynników stechiometrycznych substratów i standardowej molowej entalpii spalania substratów, a sumą iloczynów wartości współczynników stechiometrycznych produktów i cząstkowej molowej entalpii spalania produktów.

Tak więc, obliczamy entalpię reakcji chemicznej odejmując sumaryczną entalpię spalania produktów od sumarycznej entalpii spalania substratów.

Standardowe entalpie spalania dla wielu związków są stabelaryzowane (np. Tablice Landolt-Boernstein). Przykładowe dane dla niektórych związków chemicznych przedstawione są w tabeli 2.

Tab. 2. Standardowa entalpia spalania wybranych związków chemicznych, T=298 K

Związek	$\Delta H^{\ominus}_{tw}$ [kJ mol^{-1}]	Związek	$\Delta H^{\ominus}_{tw}$ [kJ mol^{-1}]
CO	-281,9	CH_4	-890,6
C (grafit)	-393,5	C_2H_6	-1560,4
H_2	-285,84	C_4H_{10}	-2879,4
$C_6H_{6\,c}$	-3268,9	C_2H_5OH	-1377,2
$C_6H_{12}O_6$	-2808,0	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-5645,0

Przykład: Obliczenie standardowego ciepła spalania etanolu

$C_2H_5OH\ (c) + 3O_2 \rightarrow 2CO_2\ (g) + 3H_2O\ (c)$

jeżeli znane są standardowe entalpie tworzenia:

$\Delta_{tw}H^{\ominus}(C_2H_5OH_{(c)}) = -277{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$; $\Delta_{tw}H^{\ominus}\ (O_{2\ (g)}) = 0$

$\Delta_{tw}H^{\ominus}\ (CO_{2\ (g)}) = -393{,}5\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$; $\Delta_{tw}H^{\ominus}\ (H_2O_{\ (c)}) = -285{,}8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

Rozwiązanie: Zgodnie z prawem Hessa:

$$\Delta_r H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} = \nu_{CO_2}\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(CO_2)} + \nu_{H_2O}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(H_2O)} - \nu_{C_2H_5OH}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} =$$

$$= 3\,(-285{,}8) + 2\,(-393{,}5) - (-277{,}7) - 0 = -857{,}4 - 787{,}0 + 277{,}7 =$$

$$= -1366{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Przykład: Obliczenie ciepła tworzenia ciekłego etanolu, jeżeli znane jest standardowe ciepło spalania tego związku:

$$C_2H_5OH_{(c)} + 3O_{2\,(g)} = 2CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{(c)}$$

$$\Delta_{sp}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} = -1366{,}7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

oraz standardowe ciepło tworzenia pozostałych reagentów.

Rozwiązanie: Zgodnie z prawem Hessa:

$$\Delta_{sp}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} = \nu_{CO_2}\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(CO_2)} + \nu_{H_2O}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(H_2O)} - \nu_{C_2H_5OH}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)}$$

Z przekształcenia otrzymujemy:

$$\nu_{C_2H_5OH}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} = \nu_{CO_2}\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(CO_2)} + \nu_{H_2O}\,\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(H_2O)} - \Delta_{sp}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)} =$$

a więc

$$\Delta_{tw}H^{\ominus}_{(C_2H_5OH)(c)} = 2\,(-393{,}5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) + 3\,(-285{,}8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) - (-1366{,}7\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) =$$

$$= -277{,}7\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Przykład: Obliczenie $\Delta_r H^\ominus$ dla reakcji uwodorniania benzenu przy znanej standardowej entalpii tworzenia reagentów:

1) $C_6H_6(c) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}$

$\Delta_{tw} H^\ominus\ (C_6H_{12}) = -156\ \text{kJmol}^{-1}$; $\Delta_{tw} H^\ominus\ (H_2) = 0$

$\Delta_{tw} H^\ominus\ (C_6H_6) = 49\ \text{kJmol}^{-1}$

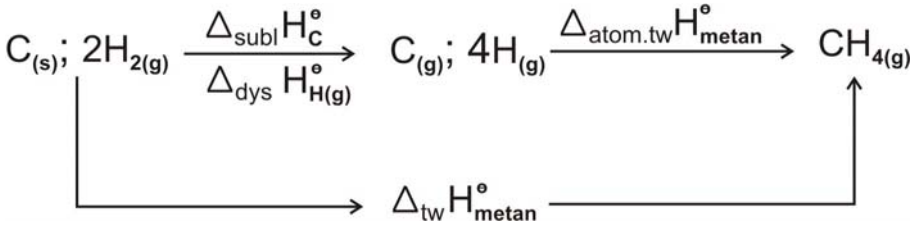
Rozwiązanie: $\Delta_r H^\ominus = -156 - 49 = -205\ \text{kJmol}^{-1}$

Przykład: Obliczenie energii dysocjacji wiązania **C–H**, gdy znana jest standardowa entalpia tworzenia CH_4, dysocjacji wodoru i sublimacji węgla:

$$\Delta H^\ominus_{tw,\,CH_4} = -74{,}85\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^o_{dys,\,H_2} = 436{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^o_{subl,\,C} = 715{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Rozwiązanie: Obliczamy efekt cieplny reakcji tworzenia metanu z pierwiastków w stanie atomowym:

$$\Delta H^\ominus_{at,\,tw,\,CH_4} = \Delta H^\ominus_{tw,\,CH_4} - \Delta H^\ominus_{subl,\,C} - 2\Delta H^\ominus_{dys,\,H_2} =$$

$$= -74{,}85\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 715{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 436{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1661{,}85\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energia dysocjacji wiązania C–H jest równa ¼ atomowego ciepła tworzenia CH_4 (z przeciwnym znakiem), zatem jest równa 415,5 kJ ·mol^{-1}.

Przykład: Obliczenie standardowego molowego ciepła tworzenia 1-pentinu ($CH_3–CH_2–CH_2–C{\equiv}CH$) na podstawie znanych energii wiązań występujących w tym związku.

Rozwiązanie: Sumując energię wszystkich wiązań, obliczamy entalpię reakcji tworzenia 1-pentinu z pierwiastków w stanie atomowym:

$$\Delta H^\ominus_{at,\,tw} = -(3 \cdot \text{energia wiązania C} - \text{C} + \text{energia wiązania C} \equiv \text{C} +$$

$$+ 8 \cdot \text{energia wiązania C} - \text{H}) = -(3 \cdot 347{,}3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 836{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8 \cdot 412{,}1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) =$$

$$= -5174{,}7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Następnie, analogicznie jak w poprzednim przykładzie obliczamy standardową entalpię tworzenia rozważanego związku z pierwiastków w ich stanie podstawowym (węgiel w stanie stałym i wodór cząsteczkowy):

$$\Delta H^{\ominus}_{tw} = \Delta H^{\ominus}_{at,\,tw} + 5\Delta H^{\ominus}_{subl,\,C} + 4\Delta H^{\ominus}_{dys,\,H_2} =$$

$$= -5174{,}7\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} + 5\cdot 715{,}0\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} + 4\cdot 436{,}0\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} = 144{,}3\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

Przykład: Znając efekty cieplne reakcji spalania 1 do 3:

$$CH_4 + O_2 = CO_2 + 2H_2O + \Delta_{sp}H^{\ominus} \quad (1)$$

$$CO + 1/2\,O_2 = CO_2 + \Delta_{sp}H^{\ominus} \quad (2)$$

$$H_2 + 1/2\,O_2 = H_2O + \Delta_{sp}H^{\ominus} \quad (3)$$

obliczyć efekt cieplny reakcji:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2 + \Delta H^{\ominus} \quad (4)$$

Rozwiązanie: $\Delta_r H^{\ominus}_{(4)} = \Delta_{sp}H^{\ominus}_{(1)} - \Delta_{sp}H^{\ominus}_{(2)} - 3\Delta_{sp}H^{\ominus}_{(3)}$

Także przez kombinację równań: przez dodanie równania 1, do równania 2 (pomnożone przez -1) i równania 3 (pomnożonego przez -3).

Przykład: Obliczenie standardowego molowego ciepła tworzenia butenu i butanu ($\Delta H^{\ominus}_{tw,\,C_4H_8}$ i $\Delta H^{\ominus}_{tw,\,C_4H_{10}}$) oraz standardowego ciepła reakcji uwodornienia butenu do butanu ($\Delta_r H^{\ominus}$)jeżeli znane są standardowe entalpie reakcji spalania:

$$\Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_8} = -2718{,}2\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_{10}} = -2878{,}3\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{sp,\,C} = -393{,}51\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{sp,\,H_2} = -285{,}84\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

a) Standardowe molowe ciepło tworzenia butenu

$$4C + 4H_2 = C_4H_8$$

$$\Delta H^{\ominus}_{tw,\,C_4H_8} = 4\Delta H^{\ominus}_{sp,\,C} + 4\Delta H^{\ominus}_{sp,\,H_2} - \Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_8} =$$

$$= 4(-393{,}51\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) + 4(-285{,}84\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) - (-2718{,}2\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) = 0{,}8\,\mathrm{kJmol}^{-1}$$

b) standardowe molowe ciepło tworzenia butanu

$$4C + 5H_2 = C_4H_{10}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{tw,\,C_4H_{10}} = 4\Delta H^{\ominus}_{sp,\,C} + 5\Delta H^{\ominus}_{sp,\,H_2} - \Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_{10}} =$$

$$= 4(-393{,}51\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) + 5(-285{,}84\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) - (-2878{,}3\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) = 125\,\mathrm{kJmol}^{-1}$$

c) standardowe molowe ciepło uwodornienia butenu do butanu

$$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$$

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_8} + \Delta H^{\ominus}_{sp,\,H_2} - \Delta H^{\ominus}_{sp,\,C_4H_{10}} =$$

$$= 2718{,}2\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} - 285{,}84\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} - (-2878{,}3\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) = \approx -125{,}7\,\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

Przykład : Obliczenie $\Delta_{tw}H^{\ominus}_{298}$ reakcji tworzenia 1 mola cyklopropanu

a) $3C_{(s)}+3H_{2(g)}= C_3H_6$

jeżeli znane są standardowe entalpie reakcji spalania:

b) $C_{(s)}+O_{2(g)}= CO_{2(g)}$ $\qquad \Delta H^{\ominus}_b = -394{,}1\,\mathrm{kJ\ mol}^{-1}$

c) $H_{2(g)}+1/2\ O_{2(g)}= H_2O_{(c)}$ $\qquad \Delta H^{o}_c = -286{,}2\,\mathrm{kJ\ mol}^{-1}$

d) $C_3\ H_{6(g)}+9/2\ O_{2(g)}= 3CO_{2(c)}+3H_2O_{(c)}$ $\qquad \Delta H^{\ominus}_d = -2094{,}4\,\mathrm{kJ\ mol}^{-1}$

Rozwiązanie:

$$\Delta H^{\ominus}_a = 3\cdot\Delta H^{\ominus}_b + 3\cdot\Delta H^{\ominus}_c - \Delta H^{\ominus}_d =$$

$$= 3\cdot(-394{,}1\,\mathrm{kJ\,mol}^{-1}) + 3\cdot(-286{,}2\,\mathrm{kJ\,mol}^{-1}) - (-2094{,}4\,\mathrm{kJ\,mol}^{-1}) =$$

$$= 53{,}4\,\mathrm{kJ\,mol}^{-1}$$

Treść prawa Hessa można też wyrazić następująco:
jeżeli równanie stechiometryczne danej reakcji można otrzymać przez kombinację matematyczną równań stechiometrycznych kilku innych reakcji, to efekt cieplny interesującej nas reakcji przy stałym p lub V (entalpia lub energia wewnętrzna reakcji) wynika z takiej samej kombinacji matematycznej efektów cieplnych (entalpii lub energii wewnętrznej tych innych reakcji. Innymi słowy, jeżeli równanie stechiometryczne danej reakcji można otrzymać przez zsumowanie równań kilku innych reakcji pomnożonych przez odpowiednie współczynniki liczbowe, to ciepło interesującej nas reakcji ($\Delta_r H$ lub $\Delta_r U$) jest równe sumie wartości ciepła ($\Delta_r H$ lub $\Delta_r U$) tych innych reakcji, pomnożonych przez takie same współczynniki stechiometryczne. W praktyce korzysta się często z takiego sposobu postępowania, gdyż dokładne pomiary kalorymetryczne efektu cieplnego reakcji $\Delta_r H$ można wykonywać jedynie w przypadku reakcji przebiegających szybko do stanu końcowego, bez procesów ubocznych (np reakcja zobojętniania).

Przykład: Równanie a) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ można otrzymać dodając stronami równania: b) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

c) (-1) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

d) (-3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$

po wymnożeniu odpowiednio przez - 1 (równania c) i przez -3 (równania d):

$$CH_4 + 2O_2 - CO - \tfrac{1}{2}O_2 - 3H_2 - \tfrac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O - CO_2 - 3H_2O$$

Zatem $\Delta H^{\ominus}_{(a)} = \Delta H^{\ominus}_{(b)} - \Delta H^{\ominus}_{(c)} - 3\Delta H^{\ominus}_{(d)}$

Przykład: Jeżeli znane są efekty cieplne następujących reakcji przy T = const:

1) $C_{(grafit)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}; \qquad \Delta H_1 = -393{,}51\ kJ\,mol^{-1}$

2) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)}; \qquad \Delta H_2 = -281{,}93\ kJ\,mol^{-1}$

można obliczyć ciepło reakcji: 3) $C_{(grafit)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{(g)}; \Delta H_3 = x$

Rozwiązanie:
Równanie reakcji (3) otrzymamy w wyniku odjęcia równania reakcji (2) od równania reakcji (1):

$$C_{(grafit)} + O_{2(g)} - CO_{(g)} - \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)} - CO_{2(g)}$$

Zatem

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393{,}51\ kJ\,mol^{-1} - (-281{,}93 kJ\,mol^{-1}) = -111{,}58\ kJ\,mol^{-1}$$

Przykład: Obliczenie standardowej entalpii reakcji przejścia grafitu w diament ($\Delta_r H^{\ominus}$) przez dodanie stronami równań:

$C(grafit) + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_1^{\ominus} = -393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (1)$

$CO_2 \rightarrow C(diament) + O_2 \qquad \Delta H_2^{\ominus} = +395{,}41 kJ\cdot mol^{-1} \qquad (2)$

$C(grafit) \rightarrow C(diament) \qquad \Delta_r H^{\ominus} = \Delta H_1^{\ominus} - \Delta H_2^{\ominus} = 1{,}90\ kJ\cdot mol^{-1}$

Przykład: Znając ciepło reakcji:

1) $2C_{(st)} + H_{2(g)} = C_2H_{2(g)} \qquad \Delta H_1^{\ominus} = 226{,}75\ kJ\cdot mol^{-1} = \Delta_{tw}H^{\ominus}_{C_2H_2}$

2) $6C_{(st)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{6(g)} \qquad \Delta H_2^{\ominus} = 82{,}93\ kJ\cdot mol^{-1} = \Delta_{tw}H^{\ominus}_{C_6H_6}$

można obliczyć ciepło reakcji:

3) $3C_2H_{2(g)} = C_6H_{6(g)} \qquad \Delta H_3^{\ominus} = ?$

Kombinacja: (równanie 3) = –3·(równanie 1) + (równanie 2)

$$\Delta H_3^{\ominus} = -3\Delta H_1^{\ominus} + \Delta H_2^{\ominus} = -3 \cdot 226{,}75\ kJ\,mol^{-1} + 82{,}93\ kJ\,mol^{-1} = -597{,}32\,[kJ \cdot mol^{-1}]$$

5.6. Zależność ciepła reakcji chemicznej od temperatury. Prawo Kirchhoffa

5.6.1. Warunki izobaryczne

Jak wiemy (r.5.3.2), pojemność cieplna układu zamkniętego w warunkach izobarycznych (przy przy nieobecności reakcji chemicznej i $w_e = 0$) jest zdefiniowana przez ilość ciepła wymienianego przez układ z otoczeniem przy jednostkowej zmianie temperatury, co jest równoważne zmianie entalpii układu związanej z jednostkową zmianą temperatury (równanie 5-20): $C_p = dq_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$.

Odpowiednio, ***pojemność cieplna reakcji chemicznej przy stałym ciśnieniu, oznaczana symbolem*** $\Delta_r C_p$***, wyraża zależność entalpii reakcji (ciepła reakcji przy p = const) od temperatury, lub innymi słowy jest określona przez zmianę entalpii reakcji przy jednostkowej zmianie temperatury:***

$$\Delta_r C_p = \frac{dq_{r,p}}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p \qquad [J\ K^{-1}\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}34$$

Mówimy o standardowej pojemności cieplnej reakcji chemicznej, jeżeli przebiega ona w warunkach standardowych, to jest przy udziale czystych substratów i produktów, przy niezmiennym ciśnieniu $p^{\ominus}$=101,32 kPa, na ogół przy T=298 K:

$$\Delta_r C_p^{\ominus} = \frac{dq_{r,p}^{\ominus}}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta_r H^{\ominus}}{\partial T} \right)_p \qquad [J\ K^{-1}\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}34a$$

Powyższe zależności (5-34 i 5-34a) nazywane *są prawem Kirchoffa dla warunków izobarycznych.*

Pamiętamy, że entalpia reakcji chemicznej w warunkach p = const (przy $w_e = 0$) równa jest różnicy między entalpią tworzenia produktów i substratów (5-31b):

$$\Delta_r H = \Sigma \nu_i \Delta_{tw} H_i = \sum_i \nu_{i,pr} \Delta_{tw} H_{i,pr} - \sum_i \left| \nu_{i,s} \right| \Delta_{tw} H_{i,s}$$

co dla warunków standardowych opisuje równanie (5-31c):

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Sigma \nu_i \Delta_{tw} H_i^{\ominus} = \sum_i \nu_{i,pr} \Delta_{tw} H_{i,pr}^{\ominus} - \sum_i \left| \nu_{i,s} \right| \Delta_{tw} H_{i,s}^{\ominus}$$

W konsekwencji, ***pojemność cieplna reakcji chemicznej przy stałym ciśnieniu (***$\Delta_r C_p$***) jest równa pojemności cieplnej produktów pomniejszonej o pojemność cieplną substratów:***

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i \, C_{m,i;p=const} = \sum_i \nu_{i(pr)} \, C_{m,i_{pr};p=const} - \sum_i \left| \nu_{i(s)} \right| C_{m,i_s;p=const} \qquad 5\text{-}35$$

Zatem $\Delta_r C_p$ ***można obliczyć z różnicy między iloczynem współczynników stechiometrycznych produktów i ich molowych pojemności cieplnych a iloczynem bezwzględnych wartości współczynników stechiometrycznych substratów i ich molowych pojemności cieplnych.***

Odpowiednio, przez różnicę między standardową pojemnością cieplną czystych produktów i substratów określona jest standardowa molowa pojemność cieplna reakcji, $\Delta_r C_p^{\ominus}$:

$$\Delta_r C_p^{\ominus} = \sum_i \nu_i \, C_{m,i;p=const}^{\ominus} =$$

$$= \sum_i \nu_{i\,(pr)} \sum_i \nu_i \, C_{m,i_{pr};p=const}^{\ominus} - \sum_i \left|\nu_{i\,(s)}\right| \sum_i \nu_i \, C_{m,i_S;p=const}^{\ominus} \qquad 5\text{-}35a$$

W praktyce wykorzystywane jest przede wszystkim prawo Kirchoffa dla stanu standardowego, ponieważ w literaturze dostępne są na ogół wartości ciepła molowego substancji czystych, w tym gazów w stanie gazu doskonałego. Trzeba wspomnieć, że niekiedy w tabelach podawana jest pojemność cieplna reakcji chemicznej $\Delta_r C_p^{\ominus}$ w temperaturze innej niż 298 K.

Po rozdzieleniu zmiennych w różniczkowej postaci prawa Kirchoffa (5-34 i 5-34a) otrzymuje się dla dowolnych warunków p i T oraz dla warunków standardowych:

$$d\Delta_r H = \Delta_r C_p \, dT \qquad 5\text{-}36a$$

$$d\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r C_p^{\ominus} \, dT \qquad 5\text{-}36b$$

Stąd ***przy założeniu, że pojemność cieplna reakcji przy stałym ciśnieniu*** $\Delta_r C_p$ ***i*** $\Delta_r C_p^{\ominus}$ ***jest niezależna od T i w trakcie reakcji nie dokonują się żadne przejścia fazowe, wynika następująca całkowa postać równania Kirchoffa*** w ***zakresie temperatur*** T_1 ***do*** T_2 ***:***

$$\Delta_r H_{T_2} - \Delta_r H_{T_1} = \int_{(T_1)}^{(T_2)} d\Delta_r H = \Delta_r C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r C_p (T_2 - T_1) \qquad 5\text{-}37$$

$$\Delta_r H_{T_2}^{\ominus} - \Delta_r H_{T_1}^{\ominus} = \int_{(T_1)}^{(T_2)} d\Delta_r H = \Delta_r C_p^{\ominus} \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r C_p^{\ominus} (T_2 - T_1) \qquad 5\text{-}37a$$

Pozwala to na przykład na obliczenie standardowego ciepła reakcji (standardowej entalpii reakcji) dla dowolnej temperatury, jeżeli znany jest efekt energetyczny przy jednej temperaturze i standardowa pojemność cieplna reakcji:

$$\Delta_r H_{T_2}^{\ominus} = \Delta_r H_{T_1}^{\ominus} + \Delta_r C_p^{\ominus} (T_2 - T_1) = \Delta_r H_{T_1}^{\ominus} + \sum_i \nu_i \, C_{m,i;p=const}^{\ominus} (T_2 - T_1) \qquad 5\text{-}37b$$

Jednak założenie o stałości pojemności cieplnej poszczególnych czystych reagentów może być przyjęte jedynie w wąskim zakresie temperatur. W szerszym przedziale ΔT, jak wiadomo, standardowe molowe pojemności cieplne reagentów $C_{m(i),p}^{\ominus}$ są funkcją T i należy skorzystać z empirycznego równania w postaci szeregu potęgowego, opisującego tę zależność (równanie 5-25)

$$C_{m,i;p=const}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + d \cdot T^{-2} \ldots$$

Przy uwzględnieniu zależności 5-35a jest oczywistym, że pojemność cieplną reakcji $\Delta_r C_p^{\ominus} = \sum_i \nu_i C_{m,i;p=const}^{\ominus}$ opisuje szereg potęgowy:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_i \nu_i C_{m,i;p=const}^\ominus = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^{-2} \qquad 5\text{-}38$$

Po podstawieniu prawej strony równania 5-38 do 5-36b dla warunków standardowych, otrzymuje się ***całkową postać równania Kirchoffa uwzględniającą zależność pojemności cieplnej układu od temperatury*** w zakresie T_1 do T_2 :

$$\Delta_r H_{(T_2)}^\ominus - \Delta_r H_{(T_1)}^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \left(\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta \cdot T^{-2}\right) dT =$$

$$= \alpha T \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{2}\beta T^2 \Big|_{T_1}^{T_2} + \frac{1}{3}\gamma T^3 \Big|_{T_1}^{T_2} - \delta \frac{1}{T} \Big|_{T_1}^{T_2} = \qquad 5\text{-}39$$

$$= \alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{\gamma}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) - \delta\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Jeżeli chociaż jeden z reagentów (np. oznaczony indeksem k) ulega przemianie fazowej w temperaturze $T_{p.f.}$***, to ten fakt należy uwzględnić:***

$$\Delta_r H_{(T_2)}^\ominus = \Delta_r H_{(T_1)}^\ominus +$$

$$+ \int_{T_1}^{T_{p.f.}} \sum_i \nu_i C_{m,i;p=const} dT + \nu_k \Delta_{p.f.} H_{m,k} + + \int_{T_{p.f.}}^{T_2} \sum_i \nu_i \, C_{m,i;p=const} dT \qquad 5\text{-}40$$

Postępuje się tak również wtedy, kiedy w układzie przebiegają procesy fizyczne połączone z przemianą fazową.

Prawo Kirchoffa znajduje powszechne zastosowanie w obliczeniach standardowej entalpii reakcji (ciepła reakcji przy p = const) w wybranej temperaturze po wyznaczeniu wartości entalpii w pewnej temperaturze.

5.6.2. Warunki izochoryczne

Podobne rozważania, jak w rozdziale 5.6.1, można przeprowadzić odnośnie wpływu temperatury na ciepło reakcji chemicznej w warunkach izochorycznych, to jest na energię wewnętrzną reakcji.

Pojemność cieplna reakcji chemicznej przy stałej objętości jest określona przez zmianę energii wewnętrznej reakcji (ciepła reakcji przy V = const) przy jednostkowej zmianie temperatury.

$$\Delta_r C_V = \frac{dq_{r,V}}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T}\right)_V \quad \text{skąd} \quad d\Delta_r U = \Delta_r C_V \, dT \qquad 5\text{-}41$$

$$\text{oraz} \quad \Delta_r C_V^\ominus = \frac{dq_{r,V}^\ominus}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta_r U^\ominus}{\partial T}\right)_V \quad \text{skąd} \quad d\Delta_r U^\ominus = \Delta_r C_V^\ominus \, dT \qquad 5\text{-}41a$$

Zależności (5-41 i 5-41a) nazywane ***są prawem Kirchoffa dla warunków izochorycznych.***

Tak jak przy p = const, ***pojemność cieplna reakcji przy stałej objętości,*** $\Delta_r C_V$ ***i*** $\Delta_r C_V^\theta$***, równa jest pojemności cieplnej produktów pomniejszonej o pojemność cieplną substratów, czyli jest równa różnicy miedzy iloczynem współczynników stechiometrycznych produktów i ich molowych pojemności cieplnych a iloczynem bezwzględnych wartości współczynników stechiometrycznych substratów i ich molowych pojemności cieplnych przy V = const***:

$$\Delta_r C_V = \sum_i \nu_i \, C_{m,i;V=const} = \sum_i \nu_{i\,(pr)} \, C_{m,i_{pr};V=const} - \sum_i \left|\nu_{i\,(s)}\right| C_{m,i_s;V=const} \qquad 5\text{-}42$$

oraz

$$\Delta_r C_V^\theta = \sum_i \nu_i \, C^\theta_{m,i;V=const} = \sum_i \nu_{i\,(pr)} \, C^\theta_{m,i_{pr};V=const} - \sum_i \left|\nu_{i\,(s)}\right| C^\theta_{m,i_s;V=const} \qquad 5\text{-}42a$$

Przy założeniu, że pojemność cieplna reakcji przy stałej objętości ($\Delta_r C_V^\theta$) jest niezależna od T i w trakcie reakcji nie dokonują się żadne przejścia fazowe, po rozdzieleniu zmiennych w różniczkowej postaci prawa Kirchoffa dla warunków izochorycznych (5-41 i 5-41a), z całkowania w rozważanym zakresie temperatur T_1 do T_2 wynika:

$$\Delta_r U^\theta_{T_2} - \Delta_r U^\theta_{T_1} = \Delta_r C_V^\theta \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r C_V^\theta (T_2 - T_1) \qquad 5\text{-}43$$

skąd:

$$\Delta_r U^\theta_{T_2} = \Delta_r U^\theta_{T_1} + \Delta_r C_V^\theta (T_2 - T_1) \qquad 5\text{-}43a$$

W dokładnych obliczeniach trzeba uwzględnić zależność $\Delta_r C_V^\theta$ od temperatury, tak jak pokazano powyżej dla $\Delta_r C_p^\theta$.

Całkowa postać prawa Kirchoffa znajduje zastosowanie w obliczeniach standardowej energii wewnętrznej reakcji w dowolnej temperaturze jeżeli znana jest wartość energii wewnętrznej reakcji w innej temperaturze (zwykle dla T= 298 K przy p^θ =1,0132 10^5 Nm^{-2}). Oczywiście należy znać wartość standardowej pojemności cieplnej reakcji przy V = const w rozważanym zakresie temperatur, a w przypadku występowania wpływu temperatury na wartość pojemności cieplnej, należy ten fakt uwzględnić.

Na drodze doświadczalnej, zmianę energii wewnętrznej towarzyszącej procesom chemicznym można wyznaczyć posługując się kalorymetrem adiabatycznym [1,2], tzw. bombą kalorymetryczną, gdzie reakcja np. spalania zachodzi przy stałej V i mierzona zmiana temperatury (ΔT) jest proporcjonalna do ciepła (q_V) wydzielonego/pobranego podczas przebiegu procesu. Po wyznaczeniu zmiany energii wewnętrznej w reakcji chemicznej, $\Delta_r U = q_V$, można przystąpić do obliczenia $\Delta_r H$. Oczywiście, przed właściwymi pomiarami konieczne jest wyznaczenie średniej pojemności cieplnej układu kalorymetrycznego, nazywanej stałą kalorymetru ($\bar{c}_{kal} = q / \Delta T$ - patrz rozdz. 5.6.3).

W tym celu przeprowadza się pomiar zmiany temperatury układu (ΔT) w wyniku przebiegu reakcji o znanym efekcie cieplnym q_V lub q_p, zależnie od rodzaju stosowanego typu kalorymetru.

Przykład: Obliczenie efektu cieplnego reakcji $3C_2H_2(g) = C_6H_6(g)$ w temperaturze $T_2 = 500$ K, pod ciśnieniem 101,32 kPa, jeżeli znany jest efekt cieplny w warunkach standardowych $\Delta H^{\ominus}_{r,298} = -591{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$ ($T_1 = 298$ K) oraz standardowa molowa pojemność cieplna etynu i benzenu: $C^{\ominus}_{m,(C_2H_2);p=const} = 43{,}93\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$] i

$C^{\ominus}_{m,(C_6H_6);p=const} = 81{,}64\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$]

Rozwiązanie: Na podstawie prawa Kirchoffa:

$$\Delta H^{\ominus}_{r,500} = \Delta H^{\ominus}_{r,298} + (\nu_{C_6H_6} C^{\ominus}_{m,(C_6H_6);p=const} - \nu_{C_2H_2} C^{\ominus}_{m,(C_2H_2);p=const})(T_2 - T_1) =$$

$$= -591{,}3\ \text{kJ mol}^{-1} + 202\ \text{K}\{(81{,}64\ 10^{-3}[\text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}] - 3 \cdot 43{,}9310^{-3}[\text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}]\}$$

$$= -601{,}46\ \text{kJ mol}^{-1}$$

5.6.3. Efekt cieplny reakcji zobojętniania

Przy dużej szybkości reakcji charakteryzującej się znacznym efektem cieplnym, w pomiarach tego efektu można posłużyć się diatermicznym układem kalorymetrycznym, zaniedbując ewentualną wymianę ciepła miedzy kalorymetrem i otoczeniem. Tak więc korzystając z kalorymetru diatermicznego można wyznaczyć np. efekt energetyczny reakcji zobojętniania mocnego kwasu mocną zasadą, lub odwrotnie.

Reakcja zobojętniania kwasu zasadą (lub odwrotnie) jest w istocie reakcją między jonami $H^+(aq)$ i $OH^-(aq)$ ***prowadzącą do utworzenia cząsteczki wody***:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftarrows H_2O(c)$$

gdzie: indeksy (aq) i (c) odnoszą się odpowiednio do rozcieńczonego roztworu wodnego i stanu ciekłego. Stąd też ***ciepło wydzielające się przy p = const podczas reakcji tworzenia 1 mola wody z jonów*** $H^+(aq)$ ***i*** $OH^-(aq)$ ***nazywane jest molową entalpią reakcji zobojętniania (wartość literaturowa*** $\Delta_z H^{\ominus}_{m,H_2O}$ ***= -55,8 kJ/mol***)

Reakcja tworzenia wody (zobojętniania) jest jedyną reakcją chemiczną po zmieszaniu rozcieńczonego roztworu mocnego kwasu z roztworem mocnej zasady i mierzony efekt cieplny przy p = const (entalpia) jest niezależny od natury reagujących substancji. Oczywiście, jako wielkość ekstensywna, ***entalpia związana z zobojętnieniem pewnej ilości mocnego kwasu mocną zasadą w roztworze rozcieńczonym (*** $\Delta_z H_{H_2O}$ ***) jest równa iloczynowi liczby tworzących się moli wody i molowej entalpii tworzenia wody z jonów (*** $\Delta_z H_{m,H_2O}$ ***):***

$$\Delta_z H_{H_2O} = n_{H_2O}\ \Delta_z H_{m,H_2O}\ \text{[J]} \qquad \text{5-44}$$

Jednak dodając kwas w stanie stałym lub w postaci stężonej cieczy do roztworu zasady (względnie odwrotnie), nie można pominąć dodatkowego efektu cieplnego, który towarzyszy procesowi rozpuszczania.

Przy wprowadzeniu do ciekłego rozpuszczalnika substancji w stanie stałym zachodzą dwa procesy cząstkowe: następuje niszczenie sieci krystalicznej i solwatacja uwolnionych elementów sieci. Pierwszy proces związany jest z pochłanianiem ciepła przez układ (efekt energetyczny oznaczany jako dodatni), o wartości liczbowej zbliżonej do ciepła topnienia czystej substancji. Z kolei proces solwatacji jest związany z wydzielaniem ciepła z układu (efekt energetyczny oznaczany jako ujemny). Tak więc, o całkowitym efekcie cieplnym ($\Delta_{roz}H_i$) związanym z rozpuszczaniem decyduje wartość ciepła każdego z wymienionych procesów. Natomiast zawsze wyłącznie wydzielanie ciepła (ujemny efekt energetyczny) związanego z solwatacją towarzyszy rozpuszczaniu stężonego kwasu lub zasady w ciekłym rozpuszczalniku.

Efekt cieplny związany z procesem rozpuszczania substancji w rozpuszczalniku przy p = const **($\Delta_{roz}H_i$)** ***obliczany jest z iloczynu liczby moli tej substancji i molowej entalpii rozpuszczania*** **($\Delta_{roz}H_{m,i}$):**

$$\Delta_{roz}H_i = n_i\,\Delta_{roz}H_{m,i} \quad [J] \qquad 5\text{-}45$$

Należy zauważyć, że ***na sumaryczną zmianę entalpii układu kalorymetrycznego (kalorymetr + roztwór zasady),*** **$\Delta_{\Sigma}H_i$ [J],** ***w wyniku dodania pewnej liczby*** **(n_i)** ***moli stężonego kwasu do roztworu zawierającego stechiometryczny nadmiar zasady składa się entalpia rozpuszczania n_i moli kwasu oraz entalpia reakcji tworzenia*** n_{H_2O} ***cząsteczek wody z jonów*** $H^+(aq)$ i $OH^-(aq)$, czyli entalpia reakcji zobojętniania:

$$\Delta_{\Sigma}H_i\ [J] = \Delta_{roz}H_i\ [J] + \Delta_z H_{H_2O}[J] = n_i\,\Delta_{roz}H_{m,i} + n_{H_2O}\,\Delta_z H_{m,H_2O} \qquad 5\text{-}46$$

Po podzieleniu obu stron równania 5-46 przez liczbę moli kwasu (n_i) dodanych do roztworu zasady otrzymujemy wyrażenie 5-46a opisujące sumaryczną zmianę entalpii przy rozpuszczaniu i zobojętnianiu 1 mola kwasu

$$\Delta_{\Sigma}H_{m,i} = \frac{\Delta_{\Sigma}H_i}{n_i} = \Delta_{roz}H_{m,i} + \left(\frac{n_{H_2O}}{n_i}\right)\Delta_z H_{m,H_2O}\ [J\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}46a$$

Jak pokazuje równanie 5-46a, na efekt cieplny związany z dodaniem 1 mola kwasu do roztworu zasady składa się molowa entalpia rozpuszczania kwasu ($\Delta_{roz}H_{m,i}$) oraz iloczyn molowej entalpii zobojętniania ($\Delta_z H_{m,H_2O}$) i liczby cząsteczek wody tworzących się z jednej cząsteczki kwasu, danej ilorazem (n_{H_2O}/n_i).

Zgodnie z równaniem stechiometrycznym, w przypadku zobojętniania kwasu zawierającego jeden proton $n_{H_2O}/n_i = 1$ natomiast dla kwasu dwu-protonowego $n_{H_2O}/n_i = 2$ itd.

Zarówno ciepło wydzielające się podczas rozpuszczania stężonego kwasu w wodzie jak i tworzeniu wody z jonów jest całkowicie pobierane przez układ kalorymetryczny (kalorymetr + rozpuszczalnik) i temperatura tego układu rośnie. Między ***ciepłem pobieranym lub oddawanym przez dany układ kalorymetrycznego w dowolnym procesie a zmianą jego temperatury istnieje zależność***:

$$\Delta_{kal}H = \bar{c}_{kal}(T_k - T_p) = \bar{c}_{kal}\Delta T \quad [J] \qquad 5\text{-}47$$

gdzie: $\bar{c}_{kal}$ pojemność cieplna kalorymetru, nazywana też stałą kalorymetru.

Przy tym, jeżeli procesowi rozpuszczania substancji towarzyszy wydzielanie energii na sposób ciepła, to oznaczone jako ujemne ciepło rozpuszczania $-\Delta_{roz}H_i$ jest równe liczbowo ciepłu pobieranemu przez układ kalorymetryczny, któremu należy przypisać znak dodatni $(\Delta_{kal}H)$. Natomiast, jeżeli proces rozpuszczania substancji w rozpuszczalniku znajdującym się w kalorymetrze związany jest z pochłanianiem ciepła, to oznaczone jako dodatnie ciepło rozpuszczania $(\Delta_{roz}H_i)$ jest równe liczbowo ciepłu oddanemu przez układ kalorymetryczny $(-\Delta_{kal}H)$ oznaczonemu znakiem ujemnym (zgodnie z konwencją).

Tak więc zawsze $\Delta_{roz}H_i = -\Delta_{kal}H$ 5-48

Przy oznaczeniu jako ΔT_r zmiany temperatury układu kalorymetrycznego w wyniku rozpuszczenia znanej masy danej substancji w rozpuszczalniku zawartym w tym układzie i po podstawieniu do równania 5-48 prawej strony wyrażeń opisujących $\Delta_{roz}H_i$ (5-45) i $\Delta_{kal}H$ (5-47) otrzymujemy:

$$n_i \ \Delta_{roz}H_{m,i} = -\bar{c}_{kal}\Delta T_r \quad [J] \qquad 5\text{-}49$$

Z obustronnego podzielenia przez liczbę moli rozpuszczanej substancji (n_i) powstaje ***wyrażenie 5-49a pozwalające na obliczenie molowej entalpii rozpuszczania na podstawie pomiaru różnicy temperatury po i przed dodaniem danej substancji do rozpuszczalnika*** (ΔT_r):

$$\Delta_{roz}H_{m,i} == \frac{-\bar{c}_{kal}\Delta T_r}{n_i} \quad [J\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}49a$$

Analogicznie, ciepło oddawane przez układ reagentów (znak ujemny) w sumarycznym procesie rozpuszczania stężonego kwasu i reakcji zobojętniania $(\Delta^{\Sigma}H_i)$ jest równe liczbowo ciepłu pobranemu (znak dodatni) przez układ kalorymetryczny $(\Delta_{kal}H)$:

$$\Delta_{\Sigma}H_i = -\Delta_{kal}H \quad [J] \qquad 5\text{-}50$$

Przy oznaczeniu jako ΔT_z różnicy temperatury układu kalorymetrycznego po i przed wprowadzeniem znanej masy stężonego kwasu do roztworu zasady oraz po obustronnym podzieleniu przez liczbę moli rozpuszczanej substancji (n_i) powstaje ***wyrażenie 5-51 pozwalające na obliczenie sumarycznego efektu cieplnego związanego z jednoczesnym rozpuszczaniem i zobojętnianiem 1 mola kwasu*** czyli $\Delta_{\Sigma}H_{m,i} = \Delta_{\Sigma}H_i / n_i$:

$$\Delta_{\Sigma}H_{m,i} = \frac{-\bar{c}_{kal}\Delta T_z}{n_i} \quad [J\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}51$$

W ostatnim etapie, po przekształceniu równania 5.46a, można obliczyć molowe ciepło zobojętniania:

$$\left(\frac{n_{H_2O}}{n_i}\right)\Delta_z H_{m,H_2O} = \Delta_{\Sigma}H_{m,i} - \Delta_{roz}H_{m,i} \ [J\ mol^{-1}] \qquad 5\text{-}52$$

- ***W przypadku roztworu słabej zasady do roztworu słabego kwasu*** lub odwrotnie, reakcję tworzenia wody poprzedzają reakcje dysocjacji elektrolitycznej lub rozpadu asocjatów związane z pochłanianiem ciepła (dodatni efekt energetyczny). W konsekwencji mierzony sumaryczny efekt cieplny (sumaryczna zmiana entalpii, $\Delta_{\Sigma}H_i$ i $\Delta_{\Sigma}H_{m,i}$) zależy od natury chemicznej reagujących ze sobą substancji.

Przykład: ***Średnią pojemność cieplna kalorymetru*** ($\bar{c}_{kal}$) można wyznaczyć określając doświadczalnie zmianę temperatury w układzie kalorymetrycznym od wartości początkowej $T_{p(c)}$ do wartości końcowej $T_{k(c)}$ po rozpuszczeniu pewnej ilości np. KCl, o znanej wartości molowej entalpii rozpuszczania przy danym p = const ($\Delta_{roz}H_{m,i}$ = 18,33 kJ/ mol). Po oznaczeniu zmierzonej różnicy temperatur jako $\Delta T_c = T_{k(c)} - T_{p(c)}$ i podstawieniu $n_i = m_i / M_i$ do wzoru z 5.49 ($n_i\ \Delta_{roz}H_{m,i} = -\bar{c}_{kal}\Delta T_r$) otrzymuje się

$$\bar{c}_{kal} = -\frac{\Delta_{roz}H_{KCl} \cdot m_{KCl}}{\Delta T_c \cdot M_{KCl}} \quad [\text{kJ mol}^{-1}\text{g} / \text{g mol}^{-1}\text{K} = \text{kJ K}^{-1}]$$

Przy niepewności odczytu temperatury na termometrze $\Delta T_k = \Delta T_p = 0{,}1$ K, niepewność wyznaczenia wartości $\Delta_c T$ wynosi:

$$\Delta\Delta T_c = \left|\frac{\partial \Delta_c T}{\partial T_{k(c)}}\right| \Delta T_{k(c)} + \left|\frac{\partial \Delta_c T}{\partial T_{p(c)}}\right| \Delta T_{p(c)} = T_{k(c)} - T_{p(c)} = 0{,}2 \text{ K}$$

Ponieważ błąd przy wyznaczeniu masy Δm = 0,01g jest wielokrotnie mniejszy niż temperatury, więc może zostać zaniedbany i zatem niepewność wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru wynosi:

$$\Delta\bar{c}_{kal} = \left|\frac{\partial \bar{c}_{kal}}{\partial \Delta T_c}\right| \Delta\Delta T_c = \left|\frac{-\Delta_{roz}H_{KCl} \cdot m_{KCl}}{\Delta T_c^{\,2} \cdot M_{KCl}}\right| \Delta\Delta T_c \ [\text{kJ K}^{-1}]$$

Jeżeli np. $\bar{c}_{kal}$ = 1,238[kJ K^{-1}], a $\Delta\bar{c}_{kal}$ = 0,062 [kJ K^{-1}]
to wynik po zaokrągleniu zostanie zapisany następująco:
$\bar{c}_{kal} \pm \Delta\bar{c}_{kal}$ = 1,24 ± 0,06 [kJ K^{-1}].

Aby następnie wyznaczyć ***molową entalpię rozpuszczania kwasu siarkowego*** (VI) ($\Delta_{roz}H_{m,H_2SO_4}$) należy określić zmianę temperatury układu od wartości początkowej $T_{p(r)}$ do wartości końcowej $T_{k(r)}$ po dodaniu pewnej ilości ($m_{H_2SO_4}$) stężonego kwasu siarkowego (VI) do wody. Po oznaczeniu zmierzonej różnicy temperatur jako $\Delta T_r = T_{k(r)} - T_{p(r)}$ i podstawieniu $n_i = m_i / M_i$ do równania 5.49 a ($\Delta_{roz}H_{m,i} = -\bar{c}_{kal}\Delta T_r / n_i$) otrzymujemy:

$$\Delta_{roz}H_{m,H_2SO_4} = -\bar{c}_{kal}\Delta T_r \frac{M_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_4}} \ [\text{J K}^{-1}\ \text{g mol}^{-1}\ \text{K} / \text{g} = \text{J mol}^{-1}]$$

Przy założeniu, że niepewność wyznaczenia ΔT_r wynosi $\Delta\Delta T_r$ = 0,2 K, wpływ niepewności wyznaczenia masy można zaniedbać. Zatem niepewność wyznaczenia $\Delta_{roz}H_{m(H_2SO_4)}$ wynika z wyrażenia:

$$\Delta\,\Delta_{roz}H_{m(H_2SO_4)} =$$

$$= \left|\frac{\partial \Delta_{roz}H_{m,H_2SO_4}}{\partial \Delta T_r}\right| \Delta\Delta T_r + \left|\frac{\partial \Delta_{roz}H_{m(H_2SO_4)}}{\partial \bar{c}_{kal}}\right| \Delta \bar{c}_{kal} =$$

$$= \left|-\frac{M_{H_2SO_4}\cdot \bar{c}_{kal}}{m_{H_2SO_4}}\right| \Delta\Delta T_r + \left|-\frac{M_{H_2SO_4}\cdot \Delta T_r}{m_{H_2SO_4}}\right| \Delta \bar{c}_{kal}$$

Jeżeli na przykład $\Delta_{roz}H_{m,(H_2SO_4)}$ = -45,86 [kJ mol^{-1}] i $\Delta\,\Delta_{roz}H_{m,(H_2SO_4)}$ = 3,5 [kJ mol^{-1}], to wtedy rezultat po zaokrągleniu zostanie zapisany następująco:

$\Delta_{roz}H_{m(H_2SO_4)} \pm \Delta(\Delta_{roz}H_{m(H_2SO_4)})$ = -46 ± 4 [kJ K^{-1}]

Wreszcie można wyznaczyć doświadczalnie zmianę temperatury w układzie kalorymetrycznym zawierającym wodny roztwór zasady potasowej, od wartości początkowej $T_{p(z)}$ do wartości końcowej $T_{k(z)}$ po dodaniu pewnej znanej ilości stężonego kwasu siarkowego ($m_{H_2SO_4}$). Po oznaczeniu zmierzonej różnicy temperatur jako $\Delta T_z = T_{k(z)} - T_{p(z)}$ i podstawieniu: $n_i = m_i / M_i$ do wzoru 5-51 ($\Delta_\Sigma H_{m,i} = \frac{-\bar{c}_{kal}\Delta T_z}{n_i}$) można obliczyć sumaryczną zmianę entalpii związaną z rozpuszczaniem i zobojętnianiem 1 mola kwasu:

$$\Delta_\Sigma H_{m,i} = -\frac{\bar{c}_{kal}\Delta T_z \cdot M_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_4}}\ [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Ponownie główny błąd w wyznaczeniu $\Delta_\Sigma H_{m,i}$ wynika z pomiarów wielkości $\Delta_3 T$ oraz niepewności wyznaczenia $\bar{c}_{kal}$, wynikającej z pomiarów tej wielkości $\Delta_1 T$:

$$\Delta\Delta_\Sigma H_{m,i} =$$

$$= \left|\frac{\partial \Delta_\Sigma H_{m,i}}{\partial \Delta_3 T}\right| \Delta\Delta T_z + \left|\frac{\partial \Delta_\Sigma H_{m,i}}{\partial \bar{c}_{kal}}\right| \Delta \bar{c}_{kal} =$$

$$\left|-\frac{M_{H_2SO_4}\cdot \bar{c}_{kal}}{m_{H_2SO_4}}\right| \Delta\Delta T_z + \left|-\frac{M_{H_2SO_4}\cdot \Delta T_z}{m_{H_2SO_4}}\right| \Delta \bar{c}_{kal}$$

Jeżeli np. $\Delta_\Sigma H_{m,i}$ = -157,2 kJmol^{-1}; $\Delta\Delta_\Sigma H_{m,i}$ = 8,9 kJ mol^{-1} to

$\Delta_\Sigma H_{m,i} \pm \Delta\Delta_\Sigma H_{m,i}$ = -157± 9 kJ mol^{-1}

Znając eksperymentalnie wyznaczoną wartość sumarycznej zmiany entalpii przy dodaniu 1 mola kwasu siarkowego do roztworu zasady $\Delta_\Sigma H_{m,i}$ i molową entalpię

rozpuszczania tego kwasu $\Delta_r H_{m(H_2SO_4)}$ obliczamy molową entalpię reakcji zobojętniania $\Delta_z H_{m,H_2O}$ korzystając ze wzoru 5.52, gdzie dla kwasu siarkowego(VI) n_{H_2O} / n_i=2. Zgodnie bowiem z równaniem stechiometrycznym w reakcji zobojętniania z 1 mola kwasu siarkowego tworzą się 2 mole wody:

$H_2SO_4 + 2\ KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow + 2\ H_2O$

Zatem: $\Delta_z H_{m,H_2O} = \frac{1}{2}(\Delta_\Sigma H_{m(H_2SO_4)} - \Delta_{roz} H_{m(H_2SO_4)})=$

$= 0{,}5\ [(-157{,}23) - (-45{,}86)] = -\ 55{,}69\ [kJ\ mol^{-1}]$

Podstawowym źródłem błędów podczas wyznaczania molowej entalpii tworzenia wody $\Delta_z H_{m,H_2O}$ jest niepewność wyznaczenia $\bar{c}_{kal}$, $\Delta_\Sigma H_{m(H_2SO_4)}$ i $\Delta_{roz} H_{m(H_2SO_4)}$, wynikająca z błędu pomiarów $\Delta_1 T$, $\Delta_2 T$ i $\Delta_3 T$:

$$\Delta_z H_{m,H_2O} = 0.5\ |(\Delta\Delta_\Sigma H_{m(H_2SO_4)} + \Delta\Delta_{roz} H_{m(H_2SO_4)}| = 6{,}27\ [kJ\ mol^{-1}]$$

Zatem dla przykładowych danych wynik po zaokrągleniu wynosi

$$\Delta_z H_{m,H_2O} \pm \Delta(\Delta_z H_{m,H_2O}) = (-\ 56 \pm 6)\ [kJ\ mol^{-1}]$$

5.7. Entalpia procesów fizycznych

Zmiana entalpii towarzyszy miedzy innymi takim procesom fizycznym jak ***przemiany fazowe***, ***polegające na zmianie stanu skupienia materii w stałej temperaturze.*** Standardową molową entalpię przemiany fazowej 1 mola substancji w warunkach standardowych oznacza się symbolem $\Delta_{p.f.} H^\ominus_m$. Do przemian fazowych należy:

- topnienie (przejście od fazy stałej do ciekłej), np. topnienie lodu,

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(c) \quad \Delta_{top} H^\ominus = 6\,kJ/mol\ ]$$

- parowanie (przejście od fazy ciekłej do gazowej), np parowanie wody,

$$H_2O(c) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta_{par} H^\ominus = 45\,kJ/mol$$

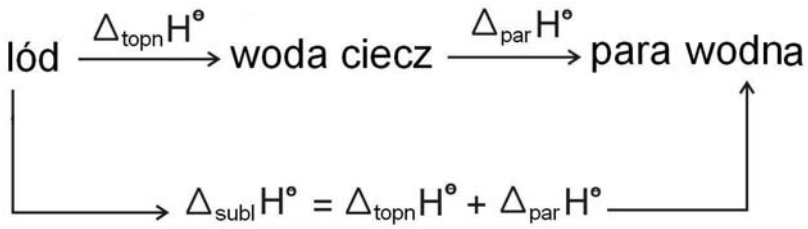
- sublimacja (przejście od fazy stałej do gazowej) np. sublimacja lodu:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta_{subl} H^\ominus = 51\ kJ/mol\ ]$$

Zmiany entalpii towarzyszą także takim procesom fizycznym jak rozpuszczanie $\Delta_{rozp} H^\ominus$, które jest połączone z solwatacją lub hydratacją $\Delta_{solw} H^\ominus$), o czym była mowa w rozdziale 5.6.3.

Tak, jak i w innych procesach odwracalnych, ***zmiana entalpii układu w przemianach fazowych przebiegających w kierunkach przeciwnych różni się jedynie znakiem***.

Ponieważ ***entalpia jest funkcją stanu, nieistotne jest na jakiej drodze dokonała się jej zmiana.*** I tak, zmiana entalpii układu w wyniku jednoetapowej sublimacji lodu $\Delta_{subl}H^{\ominus}$ równa jest sumie entalpii topnienia lodu ($\Delta_{top}H^{\ominus}$) i entalpii parowania wody ($\Delta_{par}H^{\ominus}$) po procesie topnienia. Ilustruje to schemat zamieszczony poniżej. Oczywiście spełniony musi być warunek udziału jednakowej liczby moli wody w stanie stałym, ciekłym i gazowym w kolejnych przemianach fazowych..



6. Druga i trzecia zasada termodynamiki

6.1. Entropia, nierówność Clausiusa

Pierwsza zasada termodynamiki opisuje bilans energetyczny procesów zachodzących we wszechświecie, ale nie podaje informacji o sposobie przebiegu procesu (odwracalny, nieodwracalny, samorzutny, wymuszony), ani nie określa kierunku procesu. I tak, samorzutnie przebiegają zarówno procesy endoenergetyczne (np. rozpuszczanie soli) jak i procesy egzoenergetyczne (np. rozpuszczanie stężonych kwasów w wodzie). Procesy samorzutne mogą zachodzić bez konieczności wykonania pracy na układzie, na przykład rozprężanie gazu do próżni, przepływ ciepła od ciała gorącego do zimnego (Rys. 6.1). Natomiast aby zaszedł proces niesamorzutny (wymuszony) trzeba do układu dostarczyć energię w postaci pracy wykonanej na układzie np. sprężanie gazu, przepływ ciepła z ciała zimnego do ciepłego w układzie lodówki.

Rys.6.1. Samorzutny przepływ ciepła między sąsiednimi zbiornikami materii.

Na podstawie obserwacji doświadczalnych sformułowano II zasadę termodynamiki, pozwalającą na wnioskowanie o kierunku procesów. Według II zasady termodynamiki:

- wszystkie procesy samorzutne zachodzą nieodwracalnie,
- w procesach samorzutnych rośnie nieuporządkowanie układu i maleje jego zdolność do wykonywania pracy zewnętrznej,
- nie jest możliwa całkowita zamiana ciepła na pracę.

Clausius dostarczył kryterium pozwalającego na odróżnienie procesów odwracalnych od nieodwracalnych, po wprowadzeniu funkcji nazwanej ***entropią,*** jednoznacznie określonej przez niezależne parametru stanu układu: $S = f(T, p, n_i ..n_k)$, o zmianie której w dowolnym procesie decyduje wyłącznie stan początkowy i końcowy układu a nie sposób w jaki ten stan został osiągnięty.

Według postulatu Clausiusa, ***zmiana entropii układu zamkniętego w odwracalnym procesie elementarnym jest równa ilorazowi ciepła wymienionego przez układ z otoczeniem i temperatury w jakiej ta wymiana się dokonuje***:

$$dS = \frac{đ q_{odwr}}{T} \quad [J K^{-1}] \qquad 6\text{-}1$$

Odpowiednio w skończonym procesie odwracalnym

$$\Delta S = S_k - S_p = \int_p^k \frac{đ q_{odwr}}{T} \qquad 6\text{-}1a$$

i w odwracalnym procesie izotermicznym:

$$\Delta S = \frac{q_{odwr}}{T} \quad [J K^{-1}] \qquad 6\text{-}1b$$

przy czym znak zmiany entropii dS (dodatni lub ujemny) jest taki sam jak znak przypisany ciepłu wymienianemu między układem i otoczeniem

Natomiast ***jeżeli układ zamknięty zmienia swój stan w wyniku nieodwracalnego procesu samorzutnego, to zmiana entropii układu jest większa od wartości ilorazu ciepła wymienionego przez układ z otoczeniem i temperatury***:

$$ds > \frac{đ q_{nieodwr}}{T} \qquad 6\text{-}2$$

Wynika to stąd, iż ciepło wymieniane miedzy układem i otoczeniem w procesie nieodwracalnym ma zawsze mniejszą wartość niż w procesie odwracalnym:

$$q_{odwr} > q_{nieodwr}$$

Tak więc w skończonym procesie nieodwracalnym:

$$\Delta S = S_k - S_p > \int_p^k \frac{đ q_{nieodwr}}{T} \qquad 6\text{-}2a$$

i w nieodwracalnym procesie izotermicznym:

$$\Delta S > \frac{q_{odwr}}{T} \quad [J K^{-1}] \qquad 6\text{-}2b$$

Z połączenia równania 6-1 i 6-2 oraz 6-1a i 6-2a wynika tzw. ***nierówność Clausiusa***, ***określana powszechnie mianem II zasady termodynamiki:***

$$dS \geq \frac{đ q}{T} \qquad 6\text{-}3$$

skąd:

$$T\,dS \geq đ q \qquad 6\text{-}3a$$

Znak równości dotyczy procesów odwracalnych, a znak nierówności procesów nieodwracalnych

Korzystając z nierówności Clausiusa, przez porównanie zmiany entropii układu, dS lub ΔS, z określoną dla rozważanego procesu wartością ilorazu $đq/T$, bądź odpowiednio z wartością całki z tego ilorazu, można wnioskować czy proces ma charakter odwracalny czy nieodwracalny.

Różnicę dS - $\frac{đq}{T}$ oznacza się symbolem d_iS i nazywa ***produkcją entropii*** wytworzonej w układzie podczas przebiegu procesu. Posługując się tym pojęciem wyraża się II zasadę termodynamiki za pomocą równania:

$$dS - \frac{đq}{T} = d_iS \qquad \text{lub} \qquad dS = \frac{đq}{T} + d_iS \qquad 6\text{-}4$$

skąd: $$đq = TdS - T\,d_iS \qquad 6\text{-}4a$$

Łatwo można zauważyć, że ***produkcja entropii jest równa zeru w procesach odwracalnych ($d_iS = 0$). Natomiast w procesach nieodwracalnych produkcja entropii jest zawsze wielkością dodatnią: $d_iS > 0$.***

W przypadku procesów przebiegających w układach adiabatycznie izolowanych, nierówność wyrażająca II zasadę termodynamiki sprowadza się do postaci $dS \geq 0$, co pokazuje, że ***samorzutnie mogą w układzie przebiegać tylko takie procesy, które zwiększają jego entropię***. Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje.

Większość układów nie jest izolowana i wtedy całkowita zmiana entropii towarzysząca dowolnemu procesowi jest równa sumie zmiany entropii układu i otoczenia. ***W procesie samorzutnym entropia układu nieizolowanego może maleć, jednocześnie jednak rośnie (bardziej) entropia otoczenia i zatem sumaryczna zmiana entropii zachodzącej w układzie i otoczeniu jest większa od zera:***

$$\Delta S_c = \Delta S_{ukł} + \Delta S_{otoczenie} \geq 0$$

Na przykład zmiana entropii układu podczas egzoenergetycznej reakcji: $H_{2(g)} + F_2(g) = 2HF_{(g)}$ wynosi -210 J $K^{-1}mol^{-1}$. Reakcja zachodzi jednak samorzutnie, ponieważ sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest dodatnia. Dodatnia zmiana entropii wynika z egzotermiczności reakcji.

Szczególny przypadek stanowi ogrzewanie lub chłodzenie substancji w warunkach stałego p lub V = const i $w_e = 0$**,** bowiem wtedy ilość ciepła wymienianego miedzy układem i otoczeniem jest niezależna od sposobu przebiegu procesu, czyli jest jednakowa w procesach odwracalnych i nieodwracalnych, jeżeli tylko jednakowy jest stan początkowy i końcowy układu. Jak wiadomo, przy V = const: $dq_V = dU$ i $q_V = \Delta U$, a przy p = const $dq_p = dH$ i $q_p = \Delta H$.

Także ***zmiana entropii układu podczas przemiany fazowej (parowania, sublimacji, topnienia) zachodzącej pod stałym ciśnieniem, jest zawsze równa stosunkowi entalpii przemiany fazowej do temperatury***:

$$\Delta_{p.f.}S = \frac{q_{p(p.f.)}}{T_{p.f.}} = \frac{\Delta_{p.f.}H}{T_{p.f}} \qquad 6\text{-}5$$

Ma to swoje uzasadnienie w niezależności ciepła przemiany fazowej przy p = const od drogi przemiany. I tak, zarówno kiedy lód zostanie wrzucony do wody o temperaturze T = 273 K jak i przy 373 K zmianą entropii będzie równa ilorazowi ciepła przemiany i temperatury, chociaż w pierwszych warunkach proces może zachodzić odwracalnie, a w drugim przypadku nieodwracalnie. Zgodnie z oczekiwaniem, zmiana entropii przy przejściach między takimi samymi fazami, lecz w przeciwnym kierunku różni się wyłącznie znakiem. I tak dla topnienia 1 mola lodu i krzepnięcia 1 mola wody zmiana entropii wynosi odpowiednio $\Delta_{top}S_m(H_2O) = = 22\,J\cdot mol^{-1}K^{-1}$ i $\Delta_{krz}S_m(H_2O) = -22\,J\cdot mol^{-1}K^{-1}$.

Przykład: Nitrobenzen wrze przy T = 454,5 K, a jego molowe ciepło parowania wynosi $\Delta_{par}H = 50{,}9$ kJ/mol. Obliczyć zmianę entropii podczas odparowania 1 mola.

Rozwiązanie: Korzystamy z równania 6-5:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{p.f.}H}{T_{p.f.}} = \frac{50{,}9\,kJ\,mol^{-1}}{454{,}5\,K} = 112\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

Jest ogólną prawidłowością, że ***wzrost entropii towarzyszy zawsze zwiększaniu się stopnia nieuporządkowania układu***, ***natomiast przy wzroście stopnia uporządkowania entropia układu maleje.*** I tak wzrost entropii układu występuje w procesie topnienia, jak i w procesie parowania, $\Delta_{pf}H > 0$ i $\Delta_{pf}S > 0$ towarzysząc zwiększeniu ruchów chaotycznych cząsteczek. Odwrotnie, w procesie krzepnięcia tak jak i w procesie skraplania wydziela się ciepło, $\Delta_{krz}H < 0$ i $\Delta_{pf}S < 0$. Ujemna wartość entropii krzepnięcia (tj. zmniejszanie się entropii układu) związana jest z tworzeniem struktury krystalicznej, bardziej uporządkowanej w stosunku do struktury cieczy.

Według ***empirycznej reguła Troutona*** zmiana stopnia uporządkowania związana z parowaniem jest podobna dla większości cieczy. Reguła ta oparta jest na obserwacji, że stosunek molowego ciepła parowania $\Delta_{par}H^{\ominus}$ pod stałym ciśnieniem $p^{\ominus} = 101{,}32$ kPa, do temperatury wrzenia (T_{wrz}) dla wielu cieczy jest równy około 85 J/mol·K, co oznacza iż standardowa molowa entropia parowania ($\Delta_{par}S_m^{\ominus}$) ma podobne wartości: (np. dla benzenu +87,2 J/mol·K, dla CCl_4 +85,8 J/mol·K). Większa zmiana entropii, $\Delta_{par}S_m^{\ominus}$ = +109,1 J/mol·K, przy parowaniu wody związana jest z koniecznością dostarczenia do układu ciepła o większej wartości niż dla innych cieczy ze względu na występowanie wiązań wodorowych w fazie ciekłej wody.

W przypadku reakcji chemicznej, zmianę entropii układu w dowolnych warunkach p i T oznacza się symbolem $\Delta_r S$, a dla warunków standardowych stosowany jest symbol $\Delta_r S^{\ominus}$. Znając wartość standardowej molowej entropii tworzenia wszystkich reagentów $\Delta_{tw} S_i^{\ominus}$ można obliczyć standardową entropię reakcji, $\Delta_r S^{\ominus}$:

$$\Delta_r S^{\ominus} = \sum_i \nu_i \Delta_{tw} S_i^{\ominus} = \sum_i \nu_{i(pr)} \Delta_{tw} S_{i(pr)}^{\ominus} - \sum_i \left|\nu_{i(s)}\right| \Delta_{tw} S_{i(s)}^{\ominus} \qquad 6\text{-}6$$

Podobnie przy zmianie liczby moli układu jedno- lub wieloskładnikowego (nie związanej z reakcją chemiczną) zmianę entropii opisuje wyrażenie:

$$\Delta S^{\ominus} = \Sigma S_{m,i}^{\ominus} \Delta n_i$$

gdzie: $S_{m,i}^{\ominus}$ to standardowa cząstkowa molowa entropia składnika mieszaniny.

Przykład: Obliczenie zmiany entropii i efektu cieplnego w procesie izotermicznego rozprężania 1000 moli gazu doskonałego od V = 1 m^3 do 10 m^3 w temp. 298 K

a) kwazistatycznie (odwracalnie),

b) nieodwracalnie przy $p_z = 10^5$ Pa.

n = 1000 moli, T = 298 K, V_k = 10 m^3, V_p = 1 m^3, p=10^5 N/m^2

a) Ponieważ T= const to $\Delta U = 0$ i z pierwszej zasady termodynamiki:

$$q_{odwr} = -w_{obj} = nRT \ln \frac{V_k}{V_p} = = 2{,}303 \cdot 298 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \log \frac{10}{1} = 5{,}706 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Zatem zmiana entropii wynosi:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_p^k dq_{odwr} = \frac{q_{odwr}}{T} = nR \ln \frac{V_k}{V_p} = 19{,}15 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) W obu przypadkach parametry stanu układu uległy takiej samej zmianie, a wiec taka sama jest zmiana entropii w izotermicznym procesie nieodwracalnym: $\Delta S_{nieodwr} = 19{,}15 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Jednak w procesie nieodwracalnego izotermicznego rozprężania układ wymienił z otoczeniem ciepło o innej wartości:

$$q_{nieodwr} = -w_{obj} = p_z (V_k - V_p) = 9 \cdot 10^5 \text{ J}$$

$$\text{więc} \quad \frac{q_{nieodwr}}{T} = \frac{9 \cdot 10^5}{298} = 3{,}02 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Porównując zmianę entropii układu z wartością ilorazu $q_{nieodwr} / T$ zauważamy, że tak jak należało oczekiwać, $\Delta S > (q_{nieodwr} / T)$.

6.1.2. Wpływ temperatury na zmianę entropii.

Ponieważ przy izobarycznym ogrzewaniu lub ochładzaniu układu $dq_p = C_p\,dT$, to w sposób oczywisty zmianę entropii w tego typu procesie elementarnym określa wyrażenie:

$$dS = \frac{dq_p}{T} = C_p \frac{dT}{T} \qquad 6\text{-}7$$

Znając pojemność cieplną układu można więc określić zmianę entropii związaną ze zmianą temperatury procesie elementarnym, a po całkowaniu w granicach od T_p ***do*** T_k***, również procesie skończonym***. Jeżeli w danym zakresie temperatury C_p jest stała to:

$$\Delta S\,(T_p \rightarrow T_k) = C_p \int_{T_p}^{T_k} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_k}{T_p} \qquad 6\text{-}8$$

Jednak przy dokładnych obliczeniach uwzględnia się wpływ temperatury na wartość pojemności cieplnej C_p (patrz rozdz. 5.6.1)

Ponieważ zawsze $C_p > 0$, to stąd wniosek, że przy wzroście temperatury entropia substancji rośnie, natomiast maleje przy obniżaniu temperatury.

Niekiedy w trakcie zmiany temperatury zachodzi w układzie przemiana fazowa przy pewnej T = const. Wtedy:

$$\Delta S(T) = \int_{T_p}^{T_{p.f.}} \frac{C_{p(\text{faza}\,1)}\,dT}{T} + \frac{\Delta_{p.f.}H}{T_{p.f.}} + \int_{T_{p.f.}}^{T_k} \frac{C_{p(\text{faza}\,2)}\,dT}{T} \qquad 6\text{-}9$$

gdzie: $\Delta_{p.f.}H / T_{p.f.} = \Delta_{p.f.}S$ to entropia przemiany fazowej

W przypadku reakcji chemicznej, przebiegającej bez przemiany fazowej, zależność entropii oznaczanej symbolem $\Delta_r S$ od temperatury opisuje wyrażenie:

$$\Delta_r S(T_k) - \Delta_r S(T_p) = \int_{T_p}^{T_k} \frac{\Delta_r C_p\,dT}{T} = \Delta_r C_p \ln \frac{T_k}{T_p} \qquad 6\text{-}10$$

Przy obecności przemiany fazowej podczas reakcji chemicznej należy ten fakt uwzględnić, tak jak w równaniu 6-9.

6.2. Trzecia zasada termodynamiki

Postulat Plancka, nazywany III zasadą termodynamiki mówi, że entropia molowa wszystkich czystych substancji, które tworzą kryształy doskonałe (to jest o jednakowej orientacji przestrzennej) jest równa zeru w temperaturze zera bezwzględnego:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S^o_{m,i} = 0 \qquad 6\text{-}11$$

Wiemy już, że zmianę entropii przy izobarycznym ogrzewaniu 1 mola substancji od 0 K do temperatury T (poniżej temperatury topnienia) określa wyrażenie:

$$\Delta S = S^o_{m(T)} - S^o_{m(T=0)} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \qquad 6\text{-}12$$

Jeżeli więc do danej substancji (tworzącej kryształy doskonałe) można zastosować postulat Plancka, to równanie 6-12 ulega redukcji do postaci pozwalającej na określenie bezwzględnej wartości entropii 1 mola takiej substancji w temperaturze T pod ciśnieniem p = const:

$$S^{o}_{m(T)} = \int_{0}^{T} \frac{C_p}{T} dT \qquad 6\text{-}13$$

W literaturze znaleźć można wartości entropii szeregu czystych substancji.

Równoważne sformułowanie III zasady termodynamiki podaje teoremat cieplny Nernsta mówiąc, że gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego wówczas zmiana entropii towarzysząca procesom fizycznym lub chemicznym również dąży do zera ($T \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$).

7. Połączenie I i II zasady termodynamiki. Entalpia swobodna i energia swobodna

Warunkiem zajścia każdego procesu w przyrodzie jest jednoczesne spełnienie I i II zasady termodynamiki. Ten fakt stanął u podstaw oceny kierunku i sposobu przebiegu procesów na podstawie zmiany wartości dwóch kolejnych funkcji niezależnych parametrów stanu układu: entalpii swobodnej $G = f(T, p, n_i...n_k)$ i energii swobodnej $F = f(T, V, n_i...n_k)$.

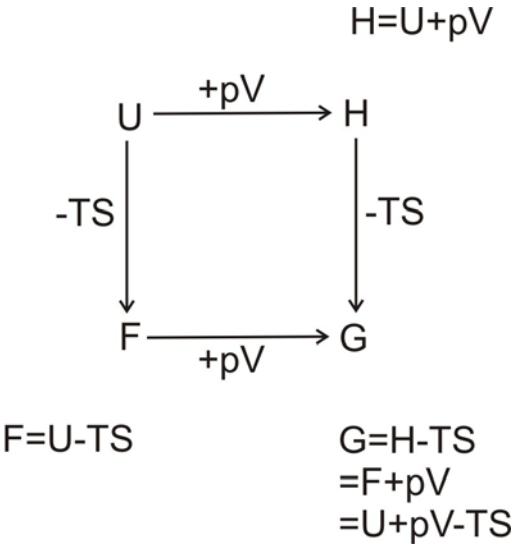
Entalpię swobodną (G) określaną też nazwą energii Gibbsa lub potencjału termodynamicznego i energię swobodną (F), nazywaną też energią swobodną Helmholtza definiują odpowiednio wyrażenia:

$$G \overset{def}{=} H - TS = U + pV - TS \overset{def}{=} F + pV \ [J] \qquad 7\text{-}1$$

$$F \overset{def}{=} U - TS \ [J] \qquad 7\text{-}2$$

Entalpię swobodną, G, rozpatruje się jako funkcję T, p i liczby moli składników $n_i...n_k$, względnie liczby postępu reakcji ξ, a energię swobodną, F, jako funkcję T,V i liczby moli składników $n_i...n_k$ lub liczby postępu reakcji ξ.

Wzajemne zależności między funkcjami G, F, H, i U ilustruje schemat:



Przy uwzględnieniu wzorów definicyjnych, zmianę energii swobodnej oraz entalpii swobodnej w procesach elementarnych odzwierciedla różniczka zupełna:

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT \qquad 7\text{-}1a$$

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT \qquad 7\text{-}1b$$

Zatem w warunkach izotermicznych (przy T= const)

$$dG = dH - T\,dS \qquad 7\text{-}2a$$

$$dF = dU - T\,dS \qquad 7\text{-}2b$$

a dla skończonego procesu kwazistatycznego związek między zmianami H, G, i S oraz U, F i S wyrażają wzory Gibbsa-Helmholtza (patrz też rozdz. 8):

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad 7\text{-}3a$$

$$\Delta F = \Delta U - T\,\Delta S \qquad 7\text{-}3b$$

7.1. Właściwości entalpii swobodnej i energii swobodnej.

Ponieważ większość procesów fizycznych i chemicznych w przyrodzie zachodzi przy stałym ciśnieniu szczególną uwagę poświęca się entalpii swobodnej układu $G = f(T, p, n_i ..n_k)$ i jej zmianom związanym ze zmianami stanu układu.

***Entalpia swobodna**, **tak jak i H oraz S występujące w równaniu definicyjnym**, **jest wielkością ekstensywną o własnościach addytywnych**.* W warunkach izobaryczno-izotermicznych (T, p = const) funkcja ta w przypadku układu zamkniętego utworzonego z czystej substancji jest równa iloczynowi liczby moli danej substancji (n_i) i jej molowej entalpii swobodnej ($G^o_{m,i}$)**:**

$$G = n_i\ G^o_{m,i} \qquad 7.4$$

Z kolei entalpia swobodna jednofazowego zamkniętego układu wieloskładnikowego przy *T*, *p* = const jest równa sumie udziałów pochodzących od wszystkich składników:

$$G = \Sigma n_i\ G_{m,i} \qquad 7.4a$$

gdzie: $G_{m,i}$ – cząstkowa molowa entalpia składnika (i).

Cząstkowa molowa entalpia swobodna składnika układu złożonego (**$G_{m,i}$**) zdefiniowana jest przez zmianę entalpii swobodnej układu (G) gdy ilość danego składnika (i) zmieni się o 1 mol przy wszystkich stałych pozostałych parametrach stanu układu. Wielkość ta jest równoważna molowemu potencjałowi chemicznemu (lub krótko potencjałowi chemicznemu) ***oznaczanemu symbolem*** μ_i**.**

$$\mu_i(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = G_{m,i} \qquad 7\text{-}5$$

Jest oczywistym, że ***potencjał chemiczny substancji czystej*** ($\mu^o_i(T,p)$) ***jest równy molowej entalpii swobodnej takiej substancji*** ($G^o_{m,i}$)**,** a więc jest określony przez zmianę entalpii swobodnej układu jednoskładnikowego (G) gdy ilość tworzącej go substancji (i) zmieni się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu (T i p):

$$\mu_i^o(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V} = G_{m,i}^o \qquad 7\text{-}5a$$

Ponieważ na wartość cząstkowej molowej entalpii swobodnej wpływa w pewnym stopniu rodzaj i stężenie wszystkich składników, to nie można jej utożsamiać z molową entalpią swobodną czystego składnika: $G_{m,i} \neq G_{m,i}^o$.

Przy zastosowaniu pojęcia potencjału chemicznego, w sposób równoważny do równań 7-4 i 7-4a, ***entalpię swobodną układu jednoskładnikowego w danych warunkach T i p opisuje odpowiednio iloczyn liczby moli danej substancji (*** n_i***) i jej potencjału chemicznego a w przypadku układu wieloskładnikowego - suma iloczynów liczby moli każdego składnika i jego potencjału chemicznego*** :

$$G^o = n_i \mu_i^o(T,p) \qquad 7\text{-}6$$

$$G = \Sigma n_i \ \mu_i(T,p) \qquad 7\text{-}6a$$

Przy arbitralnie wybranej wartości ciśnienia standardowego: $p^\ominus$ = 101,32 kPa symbolem $\mu^\ominus(T)$ oznaczany jest ***standardowy potencjał chemiczny*****,** równy standardowej molowej entalpii swobodnej substancji czystej w takich warunkach, przy wybranej temperaturze (na ogół przy T = 298 K):

$$\mu_i^\ominus(T) = G_{m,i}^\ominus(T) \qquad 7\text{-}7$$

W przypadku faz skondensowanych (ciał stałych i cieczy) wpływ ciśnienia na potencjał chemiczny może zostać pominięty i wtedy zarówno dla układów jedno – jak i wieloskładnikowych:

$$G_{m,i}^\ominus(T) \approx G_{m,i}^o(T,p) \qquad \text{oraz} \quad \mu_i^\ominus(T) \approx \mu_i^o(T,p) \qquad 7\text{-}7a$$

Jednak dla gazów konieczne jest uwzględnienie wpływu ciśnienia, przy czym jak będzie wykazane w rozdziale 8.2 (8-21a) ***między potencjałem chemicznym czystej substancji gazowej w dowolnie wybranych warunkach T i p a standardowym potencjałem chemicznym istnieje następująca zależność***:

$$\mu_i^o(T,p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \qquad 7\text{-}7b$$

Im większa jest wartość potencjału chemicznego, tym większa jest naturalna tendencja do zmiany stężenia danego składnika w układzie. Podobnie jak różnica ciśnień jest bodźcem dla procesu mechanicznego, a różnica temperatur bodźcem do wymiany ciepła, tak różnica potencjałów chemicznych jest siłą napędową dyfuzji, rozpuszczania i wszelkich przemian fazowych oraz reakcji chemicznych. Potencjał chemiczny danego składnika układu biorącego udział w jakimkolwiek z wymienionych procesów ulega zmianie w taki sposób, aby osiągnąć w stanie równowagi te same wartości we wszystkich miejscach i we wszystkich fazach układu.

Z definicji, G układu jest funkcją parametrów stanu, a wiec zależy jedynie od aktualnego stanu układu, a nie od drogi na jakiej ten stan został osiągnięty. Zmianę tej funkcji w procesie elementarnym odzwierciedla różniczka zupełna dG, która dana jest równaniem uwzględniającym wpływ zmiany wszystkich niezależnych parametrów stanu układu, to jest temperatury, ciśnienia i liczby moli poszczególnych składników:

$$dG = [\frac{\partial G}{\partial T}]_{p,n_i} dT + [\frac{\partial G}{\partial p}]_{T,n_i} dp + \Sigma [\frac{\partial G}{\partial n_i}]_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i =$$

$$= [\frac{\partial G}{\partial T}]_{p,n_i} dT + [\frac{\partial G}{\partial p}]_{T,n_i} dp + \Sigma \mu_i (T,p)\, dn_i \qquad 7\text{-}8$$

Zauważamy, że entalpia swobodna zamkniętego układu jedno- lub wieloskładnikowego o stałym składzie (Σn_i = const), może ulec zmianie wyłącznie przy zmianie dwu niezależnych parametrów stanu: p i/lub T.
Natomiast w warunkach izotermiczno-izobarycznych (przy p, T = const) zmiana entalpii swobodnej jednorodnego układu jednoskładnikowego może dokonać się wyłącznie w wyniku zmiany liczby moli substancji tworzącej dany układ, co dla procesu elementarnego opisuje równanie:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{p,T} dn_i = G^o_{m,i} dn_i = \mu^o_i (T,p)\, dn_i \qquad 7\text{-}9$$

a w przypadku układu wieloskładnikowego określa ją w sposób addytywny zmiana liczby moli poszczególnych składników układu

$$dG = \Sigma [\frac{\partial G}{\partial n_i}]_{p,T,nj\neq i} dn_i = \Sigma G_{m,i}\, dn_i = \Sigma \mu_i (T,p)\, dn_i \qquad 7\text{-}9a$$

W każdym procesie skończonym o zmianie entalpii swobodnej układu decyduje wyłącznie stan układu przed rozpoczęciem procesu (stan początkowy) charakteryzujący się entalpią swobodną G_p i po zakończeniu procesu (stan końcowy) charakteryzujący się entalpią swobodną G_k. Nieistotna jest droga (sposób przebiegu) procesu.

$$\Delta G = \int_p^k dG = G_k - G_p \qquad 7\text{-}10$$

Tak więc przy T, p = const dla układu jednoskładnikowego:

$$\Delta G = G^o_{m,i} \Delta n_i = \mu^o_i (T,p)\ \ \Delta n_i \qquad 7\text{-}11$$

a dla układu wieloskładnikowego:

$$\Delta G = \Sigma G_{m,i}\ \Delta n_i = \Sigma \mu_i (T,p)\ \Delta n_i \qquad 7\text{-}11a$$

Z porównania wyrażenia 7-9a i różniczki zupełnej entalpii swobodnej wyrażonej w postaci sumy iloczynów liczby moli składników układu i ich potencjałów chemicznych (7-6a):

$$dG = \Sigma \mu_i dn_i + \Sigma n_i d\mu_i$$

wynika ***równanie Gibbsa –Duhema,*** słuszne przy T,p = const:

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0$$

Analogiczne zależności i prawidłowości są słuszne dla energii swobodnej układu F przy T, V = const:

$$dF = \left[\frac{\partial F}{\partial n_i}\right]_{V,T} dn_i = F^{o}_{m,i} dn_i = \mu^{o}_{i}\ dn_i \qquad 7\text{-}12$$

$$dF = \sum [\frac{\partial F}{\partial n_i}]_{V,T,n_{j\neq i}}\ dn_i = \Sigma\ F_{m,i}\ dn_i = \Sigma\ \mu_i\ dn_i \qquad 7\text{-}12a$$

7.1.1. Entalpia swobodna i energia swobodna reakcji chemicznej

Jeżeli jedynym procesem przebiegającym w układzie zamkniętym, nie wymieniającym z otoczeniem pracy nieobjętościowej jest reakcja chemiczna, to liczba moli poszczególnych składników zmienia się zgodnie z prawami stechiometrii.

Zmiany entalpii swobodnej i energii swobodnej układu są wtedy związane ze zmianą liczby postępu reakcji (ξ) obok odpowiednio T i p oraz T i V układu, co dla przemiany elementarnej przy $w_e = 0$ wyrażają równania:

$$dG = [\frac{\partial G}{\partial T}]_{p,\xi}\, dT + [\frac{\partial G}{\partial p}]_{T,\xi}\, dp + [\frac{\partial G}{\partial \xi}]_{p,T}\, d\,\xi \qquad 7\text{-}13$$

$$dF = [\frac{\partial F}{\partial T}]_{V,\xi}\, dT + [\frac{\partial F}{\partial V}]_{T,\xi}\, dp + [\frac{\partial F}{\partial \xi}]_{V,T}\, d\,\xi \qquad 7\text{-}13a$$

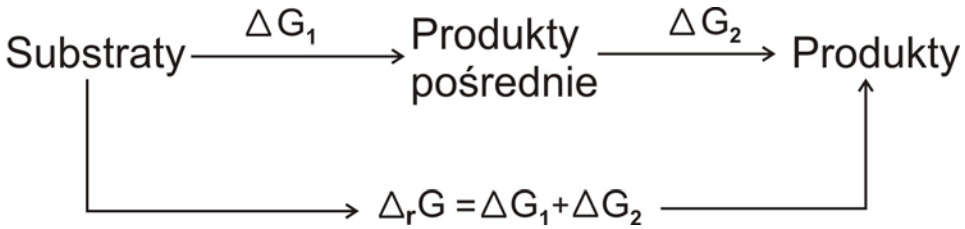
Pochodne cząstkowe entalpii swobodnej układu względem liczby postępu reakcji $[\partial G / \partial \xi]_{p,T}$ przy p, T = const oraz energii swobodnej układu względem liczby postępu reakcji $[\partial F / \partial \xi]_{V,T}$ przy V, T = const, wyrażające odpowiednio zmianę entalpii swobodnej i energii swobodnej układu przypadającą na jednostkowy przyrost liczby postępu reakcji chemicznej, określane są mianem entalpii swobodnej reakcji chemicznej ($\Delta_r G$) i energii swobodnej reakcji chemicznej (symbol $\Delta_r F$):

$$[\frac{\partial G}{\partial \xi}]_{p,T} = \Delta_r G \qquad [\mathrm{J\ mol^{-1}}]$$

$$[\frac{\partial F}{\partial \xi}]_{V,T} = \Delta_r F \qquad [\mathrm{J\ mol^{-1}}]$$

(Pamiętamy, że $\xi = 1$ wtedy, kiedy uczestniczące w reakcji substancje przereagowały w ilościach równych ich współczynnikom stechiometrycznym).

Zamieszczony poniżej schemat pokazuje, że tak jak każda inna funkcja stanu w dowolnym procesie ***przy T, p = const, tak i entalpia swobodna oraz energia swobodna reakcji chemicznej zależą jedynie od jakościowego i ilościowego stanu układu przed rozpoczęciem i po zakończeniu reakcji***. Nie jest natomiast istotne czy reakcja przebiega jednoetapowo, czy przez wiele etapów z kolejnymi produktami pośrednimi.



Zauważamy, że entalpia swobodna bezpośredniego przekształcenia substratów w produkty jest równa sumie entalpii swobodnej reakcji od substratów do produktów pośrednich i następnie od produktów pośrednich do produktów końcowych. Taka sama prawidłowość występuje dla energii swobodnej reakcji chemicznych przebiegających przy T, V = const.

Entalpię swobodną reakcji chemicznej można przedstawić jako sumę iloczynów współczynników stechiometrycznych reagentów i ich cząstkowej molowej entalpii swobodnej, to jest ich potencjałów chemicznych:

$$\Delta_r G = [\frac{dG}{d\xi}]_{p,T} = \Sigma\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T} \frac{dn_i}{d\xi} = \sum \nu_i \, G_{m,i} = \sum \nu_i \mu_i \qquad 7\text{-}14$$

Przy uwzględnieniu konwencji znaku współczynników stechiometrycznych, oznacza to, że ***entalpia swobodna reakcji chemicznej ($\Delta_r G$) jest określona przez różnicę między sumą iloczynów współczynników stechiometrycznych produktów i cząstkowej molowej entalpii swobodnej produktów a sumą iloczynów bezwzględnej wartości współczynników stechiometrycznych substratów i cząstkowej molowej entalpii swobodnej substratów. Tym samym, entalpia swobodna reakcji chemicznej jest równa entalpii swobodnej produktów pomniejszonej o entalpię swobodną substratów***:

$$\Delta_r G = \sum \nu_{i(pr)} \, G_{m,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| G_{m,i(s)} = G_{pr} - G_s \qquad 7\text{-}14a$$

$$\Delta_r G = \sum \nu_{i(pr)} \, \mu_{i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| \mu_{i(s)} \qquad 7\text{-}14b$$

Dla warunków standardowych:

$$\Delta_r G^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} \, G^{\ominus}_{m,i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| G^{\ominus}_{m,i(s)} \qquad 7\text{-}14c$$

$$\Delta_r G^{\ominus} = \sum \nu_{i(pr)} \, \mu^{\ominus}_{i(pr)} - \sum \left|\nu_{i(s)}\right| \mu^{\ominus}_{i(s)} = \sum \nu_i \, \mu^{\ominus}_i \qquad 7\text{-}14d$$

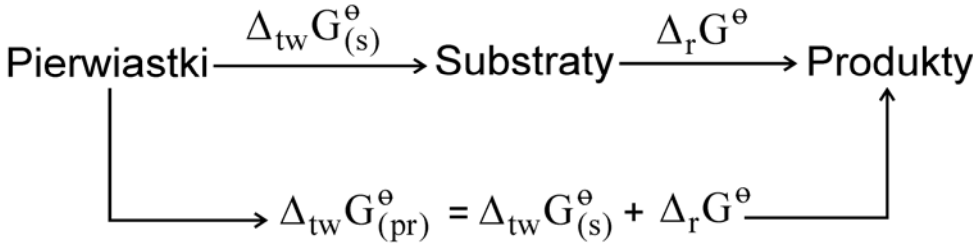
W obliczeniach można korzystać ze stabelaryzowanych wartości standardowych cząstkowych molowych entalpii substratów i produktów $\Delta G^{\ominus}_{m,i}$. Zakładając, iż standardowa entalpia swobodna tworzenia pierwiastków w ich stanach podstawowych jest równa zeru, za standardową molową entalpię swobodną każdej substancji $G^{\ominus}_{m,i}$ (standardowy potencjał chemiczny $\mu^{\ominus}_{i(s)}$) przyjmuje się ***standardową molową entalpię tworzenia*** danej substancji z pierwiastków w stanie czystym i najbardziej stabilnym, przy $p^{\ominus}$ = 101,32 kPa, oznaczając ją symbolem $\Delta_{tw} G^{\ominus}$.

Tak więc, ***ustalenie wartości standardowej entalpii swobodnej dowolnej reakcji*** $\Delta_r G^\ominus$ ***(podobnie jak standardowej entalpii reakcji,*** $\Delta_r H^\ominus$***) następuje przez obliczenie różnicy standardowych entalpii swobodnych tworzenia produktów*** $(\Delta_{tw} G^\ominus_{(pr)})$ ***i substratów*** $(\Delta_{tw} G^\ominus_{(s)})$***:***

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_{tw} G^\ominus_{(pr)} - \Delta_{tw} G^\ominus_{(s)} = \sum \nu_{i,pr} \Delta_{tw} G^\ominus_{i(pr)} - \sum |\nu_i| \Delta_{tw} G^\ominus_{i(s)} =$$

$$= \sum \nu_i \Delta_{tw} G^\ominus_i \qquad 7\text{-}15$$

Słuszność takiego postępowania ilustruje schemat, w którym substraty danej reakcji traktowane są jako produkty pośrednie od pierwiastków do produktów:



Ponadto, ***jeżeli równanie stechiometryczne danej reakcji można otrzymać przez kombinację równań kilku innych reakcji pomnożonych przez odpowiednie współczynniki liczbowe, to wartość entalpii swobodnej interesującej nas reakcji*** $(\Delta_r G)$ ***otrzymamy z takiej samej kombinacji matematycznej entalpii swobodnych tych innych reakcji.*** Pamiętamy, że tak samo oblicza się wartość efektu cieplnego towarzyszącego reakcji chemicznej przy p = const, $w_e = 0$ (entalpii reakcji chemicznej $\Delta_r H$) na podstawie prawa Hessa – patrz rozdz. 5.4.

Przykładowe standardowe entalpie swobodne tworzenia dla niektórych związków chemicznych zestawione są w tabeli 3.

Tab. 3. Standardowa molowa entalpia swobodna tworzenia wybranych związków, 298 K

Związek	$\Delta G^\ominus_{tw}$ [kJ mol^{-1}]	Związek	$\Delta G^\ominus_{tw}$ [kJ mol^{-1}]
CO	-137,27	CH_4	-50,79
CO_2	-394,38	C_2H_6	-32,9
H_2O c	-228,59	CH_3OH	-166,2
H_2O g	-237,19	C_2H_5OH	-174,8
Fe_2O_3	-741,0	C_6H_6 g	129,75
NO_2	51,83	C_6H_6 c	124,5

7.2. Kryteria równowagi i samorzutnego przebiegu procesów w układach zamkniętych

Wprowadzając nierówność (6-3a) będącą treścią II zasady termodynamiki:

$$đq \leq TdS$$

do równania (5-7) wyrażającego I zasadę termodynamiki przez zmiany entalpii:

$$dH = đq + V\,dp + đw_e$$

otrzymuje się ***zależność łączącą I i II zasadę termodynamiki***, ***którą spełniają wszystkie procesy przebiegające w przyrodzie w układach zamkniętych:***

$$dH \leq TdS + V\,dp + đw_e \qquad 7\text{-}16$$

Z podstawienia tej ostatniej zależności (7-16) do różniczkowej postaci wzoru definicyjnego dla entalpii swobodnej (7-1a)

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT$$

po redukcji wyrażeń podobnych wynika:

$$dG \leq -SdT + Vdp + đw_e \qquad 7\text{-}17$$

Dla procesu przebiegającego w warunkach izotermiczno-izobarycznych w którym wykonywana jest praca nieobjętościowa otrzymujemy:

$$dG \leq đw_e \qquad 7\text{-}17a_*$$

a jeżeli $đw_e = 0$ to:

$$dG \leq 0 \qquad 7\text{-}17b$$

Wiadomo już, że znak równości odnosi się do procesów odwracalnych a znak nierówności do procesów samorzutnych, nieodwracalnych. Tak więc, w oparciu o zmiany entalpii swobodnej układu zamkniętego w przemianie fizycznej lub reakcji chemicznej można stwierdzić: 1) czy układ znajduje się w stanie równowagi względnie 2) czy proces zachodzi nieodwracalnie w sposób samorzutny lub 3) czy proces może zajść jedynie w sposób wymuszony.

- ad 1. ***Warunkiem termodynamicznej równowagi w procesach kwazistatycznych (odwracalnych) połączonych z wykonaniem pracy nieobjętościowej przy T, p = const jest spełnienie równości między wartością tej pracy a zmianą entalpii swobodnej układu:***

$$dG = đw_e \text{ i } \Delta G = w_e \text{ lub } d\Delta_r G = đw_e \text{ i } \Delta_r G = w_e$$

Oznacza to, że energia oddawana z układu znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej przy T, p = const jest całkowicie zamieniana na pracę nieobjętościową. Mówi się wtedy o maksymalnej pracy nieobjętościowej ($w_{e(max)}$).

I tak, praca elektryczna wykonywana przez ogniwo galwaniczne wyładowywane w warunkach bliskich stanu równowagi termodynamicznej (przy przepływie prądu elektrycznego o bardzo małej wartości) równa jest entalpii swobodnej reakcji chemicznej zachodzącej w tym ogniwie: $\Delta_r G = -nFE$. Także dostarczana do układu praca nieobjętościowa, przy zachowaniu takich warunków, jest całkowicie zamieniana na energię tego układu.

Z kolei ***niezmienność entalpii swobodnej układu jest warunkiem termodynamicznej równowagi układu przy T, p = const, jeżeli odwracalnemu procesowi nie towarzyszy wykonanie pracy nieobjętościowej*** ($w_e = 0$)**:**

$$dG = 0 \text{ i } \Delta G = 0 \text{ lub } d\Delta_r G = 0 \text{ i } \Delta_r G = 0$$

Oznacza to, że reakcja chemiczna pozostaje w stanie równowagi termodynamicznej jeżeli entalpia swobodna produktów jest równa entalpii swobodnej substratów.

- ad 2. ***Warunkiem samorzutnego przebiegu izotermiczno-izobarycznych procesów nieodwracalnych połączonych z wykonaniem (przez układ lub na układzie) pracy nieobjętościowej jest spełnienie nierówności oznaczających, że zmiana energii układu a wiec i entalpii swobodnej układu jest zawsze mniejsza od wykonanej pracy***.

$$dG < đw_e \;\; i \;\; \Delta G < w_e \quad lub \quad d\Delta_r G < đw_e \;\; i \;\; \Delta_r G < w_e$$

Biorąc pod uwagę, że praca wykonywana przez układ ma wartość ujemną oznacza to, że jego entalpia swobodna maleje (ΔG ma wartość ujemną**)** o więcej niż wynosi wartość pracy nieobjętościowej (wartość bezwzględna ΔG jest większa niż wartość bezwzględna pracy wykonanej przez układ). Na przykład w_e= -5J a ΔG= -10J.

Natomiast ***samorzutny proces nieodwracalny przy T, p = const, nie związany z pracą nieobjętościową (w_e = 0) przebiega kosztem zmniejszania się entalpii swobodnej układu*** aż do pewnej wartości minimalnej G = const w stanie równowagi układu:.

$$dG < 0 \;\; i \;\; \Delta G < 0 \quad lub \quad d\Delta_r G < 0 \;\; i \;\; \Delta_r G < 0$$

- ad 3. ***Przebieg nieodwracalnego procesu wymuszonego staje się możliwy dopiero dzięki wykonaniu pracy na układzie*** (wartość dodatnia w_e), w konsekwencji czego entalpia swobodna układu rośnie (ΔG ma wartość dodatnią), jednak o mniej niż wynosi wartość dostarczonej pracy. Na przykład w_e = 10J, ΔG= 5J.

Istotnym jest to, że na podstawie zmiany funkcji G w warunkach izotermiczno-izobarycznych można określić kierunek procesu, a ponadto wartość pracy nieobjętościowej (w_e) w procesach odwracalnych. Przy uwzględnieniu wzoru Gibbsa-Helmholza łatwo jest wykazać, ze samorzutnie mogą zachodzić zarówno procesy egzoenergetyczne jak i endoenergetyczne, co ilustruje tabela 4.

Tab.4. Przewidywanie kierunku procesu przy $w_e = 0$

Zmiana entalpii w procesie	**Wartość TΔS**	**Kierunek procesu, zmiana ΔG**
ΔH < 0 proces egzoenergetyczny	**TΔS > 0**	**ΔG < 0 przebieg samorzutny**
ΔH < 0 proces egzoenergetyczny	**TΔS < 0**	**ΔG < 0 przy |TΔS| < |ΔH| przebieg samorzutny, sprzyja niska temperatura**
ΔH > 0 proces endoenergetyczny	**TΔS > 0**	**ΔG < 0 przy TΔS > ΔH przebieg samorzutny sprzyja wysoka temperatura**
ΔH > 0 proces endoenergetyczny	**TΔS < 0**	**ΔG > 0 przebieg wymuszony**

Podobnie, można wnioskować o kierunku procesu w warunkach izotermiczno-izochorycznych na podstawie zmian wartości energii swobodnej układu (F).
Z podstawienia nierówności (6-3a) do wzoru wyrażającego I zasadę termodynamiki przez zmiany energii wewnętrznej (5-3)

$$dU = đq - pdV + đw_e$$

otrzymuje się

$$dU \leq TdS - pdV + đw_e \qquad 7\text{-}18$$

Z podstawienia tej ostatniej zależności (7-18) do różniczkowej postaci wzoru definiującego funkcję F (7-2a), po redukcji wyrażeń podobnych wynika:

$$dF \leq -SdT + -pdV + đw_e \qquad 7\text{-}19$$

Odpowiednio dla procesu izotermiczno-izochorycznego otrzymujemy:

$$dF \leq đw_e \qquad 7\text{-}19a$$

a jeżeli $đw_e = 0$ to:

$$dF \leq 0 \qquad 7\text{-}19b$$

Jak widać, w przemianach odwracalnych przy T, V = const zmiana energii swobodnej układu jest równa pracy nieobjętościowej, a gdy $w_e = 0$ to układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej:

$$dF = đw_{e,max} \quad \text{i gdy } đw_e = 0 \text{ to } dF = 0$$

$$\Delta F = w_{e,max} \quad \text{i gdy } đw_e = 0 \text{ to } \Delta F = 0$$

Natomiast proces samorzutny odbywa się kosztem zmniejszenia energii swobodnej układu. Przy tym w procesie połączonym z wykonaniem pracy nieobjętościowej przez układ (wartość ujemna, $w_e < 0$) jego energia swobodna maleje (ujemna wartość $\Delta F < 0$**)** o więcej niż wynosi wartość pracy nieobjętościowej (wartość bezwzględna ΔF jest większa niż wartość bezwzględna pracy wykonanej przez układ:

$$dF < đw_e \quad \text{i gdy } đw_e = 0 \text{ to } dF < 0$$

$$\Delta F < w_e \quad \text{i gdy } đw_e = 0 \text{ to } \Delta F < 0$$

Wniosek: Zmniejszanie się entalpii swobodnej i energii swobodnej układu jest cechą samorzutnych procesów nieodwracalnych przebiegających odpowiednio przy T, p = const i T, V = const. Natomiast wzrost entalpii swobodnej i energii swobodnej układu jest cechą wymuszonych procesów nieodwracalnych.

7.3. Powinowactwo chemiczne

Jeżeli reakcja chemiczna jest jedynym samorzutnym procesem w układzie zamkniętym pod stałym ciśnieniem i w niezmiennej temperaturze, to produkcja entropii w takim układzie jest proporcjonalna do zmiany liczby postępu reakcji:

$$Td_iS = Ad\xi \geq 0 \qquad 7\text{-}20$$

Zależność ta została podana przez De Dondera, przy czym współczynnik proporcjonalności A został nazwany powinowactwem chemicznym.

Z nierówności 7-20 wynikają następujące wnioski:
- dodatnia wartość powinowactwa chemicznego, A > 0, oznacza przebieg reakcji od lewej do prawej strony równania stechiometrycznego, $d\xi > 0$;
- ujemna wartość powinowactwa chemicznego, A < 0, oznacza przebieg reakcji od prawej do lewej strony równania stechiometrycznego, $d\xi < 0$
- powinowactwo chemiczne równe zeru, A = 0, oznacza równowagę reakcji chemicznej $d\xi = 0$.

Dowiedziono, że współczynnik A w zależności 7-20 jest równy wziętej z przeciwnym znakiem zmianie entalpii swobodnej reakcji chemicznej.
Zatem za miarę powinowactwa chemicznego przyjęto wartość wyrażenia:

$$A = -\Delta_r G\,[\mathrm{J/mol}] = -\Sigma \nu_i \mu_i \qquad 7\text{-}21$$

Z kolei dla standardowego powinowactwa chemicznego

$$A^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus}\,[\mathrm{J/mol}] = -\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}$$

Przykład: Znając standardowe entalpie swobodne czystych reagentów oceniamy możliwość syntezy etylenu z acetylenu i wodoru w temperaturze 298 K.

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$

Rozwiązanie: $\Delta_r G^{\ominus}_{298} = \nu_{C_2H_4}\Delta_{tw}G^{\ominus}_{298(C_2H_4)} - \nu_{C_2H_2}\Delta_{tw}G^{\ominus}_{298(C_2H_2)}$

$$\Delta_r G^{\ominus}_{298} = 68{,}1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} - 209{,}2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} = -141{,}1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

$$A^{\ominus} = 141{,}1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Wniosek: Ujemna wartość $\Delta_r G^{\ominus}$ i tym samym dodatnia wartość $A^{\ominus}$ potwierdza możliwość samorzutnego przebiegu reakcji.

8. Związki między funkcjami termodynamicznymi.

Aby w praktyce stosować kryteria samorzutnego przebiegu i równowagi reakcji chemicznej trzeba móc określić zmiany funkcji termodynamicznych układu (G, F, S) w danym procesie, na podstawie dostępnych pomiarom zmian wielkości fizykochemicznych. Przy założeniu, że mamy do czynienia z procesem odwracalnym w układzie zamkniętym (o stałej liczbie moli, bez reakcji chemicznej i $w_e = 0$), niektóre zależności można otrzymać przez porównanie różniczek zupełnych funkcji U, H, F i G, rozpisanych jako agregat różniczkowy, z wyrażeniami opisującymi różniczkę zupełną tych funkcji po połączeniu I i II zasady termodynamiki:

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial S}\right]_{V,n_i} dS + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_{S,n_i} dV \quad \text{i} \quad dU = TdS - p\,dV \qquad 8\text{-}1$$

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial S}\right]_{p,n_i} dS + \left[\frac{\partial H}{\partial p}\right]_{S,n_i} dp \quad \text{i} \quad dH = TdS + Vdp \qquad 8\text{-}2$$

$$dF = \left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_{V,n_i} dT + \left[\frac{\partial F}{\partial V}\right]_{T,n_i} dV \quad \text{i} \quad dF = -SdT - pdV \qquad 8\text{-}3$$

$$dG = [\frac{\partial G}{\partial T}]_{p,n_i} dT + [\frac{\partial G}{\partial p}]_{T,n_i} dp \quad i \quad dG = -SdT + Vdp \qquad 8\text{-}4$$

Są to następujące zależności:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad 8\text{-}5a$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \qquad 8\text{-}5b$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad 8\text{-}5c$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad 8\text{-}5d$$

Z równań tych na zasadzie związku miedzy drugimi pochodnymi różniczki zupełnej

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

wynikają dalsze zależności znane jako ***równania Maxwella, na podstawie których wyznaczając doświadczalnie zmianę V lub p przy zmianie T można obliczyć odpowiednie zmiany entropii***:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad 8\text{-}6$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Ponadto korzystając z wzoru definicyjnego dla S można określić pojemność cieplną układu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \qquad 8\text{-}7$$

Wyprowadzone związki umożliwiają opisanie każdej z funkcji U, H, F i G za pomocą jednej z nich i jej pochodnych. I tak dla przykładu, korzystając z wzorów definicyjnych funkcji F = U -TS i G = H-TS, dla układów zamkniętych i bez reakcji chemicznej, otrzymuje się zależności nazywane równaniami Gibbsa-Helmholtza (8-8 i 8-9):

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad \text{i} \quad \Delta_r G = \Delta_r H + T\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} \qquad 8\text{-}8$$

skąd:

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad \text{i} \quad \Delta_r H = \Delta_r G - T\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} \qquad 8\text{-}8a$$

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \quad \text{i} \quad \Delta_r F = \Delta_r U + T\left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_{V,\xi} \qquad 8\text{-}9$$

skąd:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \quad \text{i} \quad \Delta_r U = \Delta_r F - T\left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_{V,\xi} \qquad 8\text{-}9a$$

Ponieważ F = G – pV to także:

$$F = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} \quad \text{i} \quad \Delta_r F = \Delta_r G - p\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_{T,\xi} \qquad 8\text{-}10$$

Z kolei U = G – pV + TS = F + TS, tak więc:

$$\Delta_r U = \Delta_r G - p\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_{T,\xi} - T\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} \qquad 8\text{-}11$$

lub

$$\Delta_r U = \Delta_r F - T\left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_{V\xi} \qquad 8\text{-}12$$

Analogicznie, ponieważ: H = U + pV = F + TS + pV to:

$$\Delta_r H = \Delta_r F - T\left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial T}\right)_{p,\xi} - V\left(\frac{\partial \Delta_r F}{\partial V}\right)_{T,\xi} \qquad 8\text{-}13$$

Korzystając z równań Maxwella można też wyprowadzić termodynamiczne równanie stanu Gay Lussaca, podane w rozdz. 3.3.
W tym celu wychodzi się z równań wynikających z połączenia I i II zasady termodynamiki dla procesu kwazistatycznego bez pracy nieobjętościowej i przy niezmiennym składzie układu (7-16 i 7-18):

$dU = TdS - pdV$

$dH = TdS + Vdp$

gdzie U = f(T,V), S = f (T,V) i H = f(T,p), S = f (T,p).

Po obustronnym podzieleniu pierwszego z powyższych równań przez różniczkę dV i drugiego równania przez dp dla warunków T, n = const, przy uwzględnieniu równań Maxwella otrzymuje się zależności (3-17 i 3-18):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} + V$$

8.1. Wpływ temperatury na entalpię swobodną układu

Korzystając z zależności 8-5d

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

można obliczyć wielkość zmiany entalpii swobodnej układu przy zmianie temperatury. Dla procesów elementarnych przebiegających w układzie zamkniętym o stałym składzie i przy p = const:

$$dG = -S\,dT \qquad 8\text{-}14$$

a dla procesu skończonego, po całkowaniu w granicach od temperatury początkowej (T_p) do temperatury końcowej (T_k) przy założeniu, że S = const wynika:

$$G(T_k) - G(T_p) = \int_{T_p}^{T_k} dG = -\int_{T_p}^{T_k} S\,dT = -S\,(T_k - T_p) \qquad 8\text{-}15$$

czyli $$\Delta G = -S\,\Delta T \qquad 8\text{-}15a$$

Entropia czystej substancji ma wartość dodatnią. Jest więc oczywistym, że ***entalpia swobodna układu liniowo maleje przy wzroście temperatury***. Ponieważ zaś entropia substancji jest największa dla fazy gazowej, mniejsza dla fazy ciekłej, a najmniejsza dla fazy stałej, to tym samym wpływ temperatury na wartość entalpii swobodnej jest największy w przypadku fazy gazowej a najmniejszy dla fazy stałej.

Obliczając pochodną ilorazu G/T względem temperatury można wykazać, że:
dla układu o stałym składzie i przy stałym p, ***łatwo jest określić temperaturową zależność entalpii swobodnej w danym procesie jeżeli znana jest entalpia tego procesu:***

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(G\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} =$$

$$= \frac{-TS-G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \qquad 8\text{-}16$$

Powyższa zależność występuje także dla cząstkowych wielkości molowych:

$$\left[\frac{\partial\left(G_{m,i}/T\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \qquad 8\text{-}16a$$

oraz dla entalpii swobodnej i entalpii reakcji chemicznej

$$\left[\frac{\partial\left(\Delta_r G/T\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \qquad 8\text{-}16b$$

Dla energii swobodnej otrzymuje się odpowiednio:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2};\ \left[\frac{\partial\left(F_m/T\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{U_m}{T^2};\ \left[\frac{\partial\left(\Delta_r F/T\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta_r U}{T^2} \qquad 8\text{-}17$$

Wszystkie zależności wyprowadzone dla cząstkowej molowej entalpii swobodnej w przypadku mieszaniny o ustalonym składzie (np. 8-5d, 8-16a) można zapisać przy zastosowaniu potencjału chemicznego:

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\mu_i\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p + \mu_i\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p - \frac{\mu_i}{T^2} =$$

$$= \frac{-TS_i-G}{T^2} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \qquad 8-18$$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p = -S_{m,i} \qquad 8\text{-}19$$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_p = V_{m,i} \qquad 8\text{-}20$$

gdzie: $H_{mi}, S_{m,i}$ i $V_{m,i}$ to odpowiednio cząstkowa molowa entalpia, entropia i objętość składnika w roztworze o danym składzie.

8.2. Wpływ ciśnienia na entalpię swobodną i potencjał chemiczny

Korzystając z zależności 8-5d:

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

można określić wpływ ciśnienia na wartość entalpii swobodnej układu dla izotermicznych procesów elementarnych przebiegających w układzie zamkniętym o stałym składzie:

$$dG = Vdp \qquad 8\text{-}21$$

Odpowiednio dla cząstkowych wielkości molowych:

$$dG_{m,i} = V_{m,i}\,dp \qquad 8\text{-}21a$$

Przy założeniu niezależności V i V_m od p, słusznego w przypadku cieczy i ciał stałych, dla skończonego procesu izotermicznego, po całkowaniu w granicach od ciśnienia początkowego (p_p) do ciśnienia końcowego (p_k) otrzymamy:

$$G_{m,i}\ (p_k) - G_{m,i}\ (p_p) = \int_{p_p}^{p_k} dG_{m,i} = \int_{p_p}^{p_k} V_m\ dp\ = V_m\ (p_k - p_p) = V_m\ \Delta p \qquad 8\text{-}22$$

Pamiętając o definicji potencjału chemicznego (7-5) oznacza to spełnienie zależności:

$$\mu_i(p_k, T) = \mu_i(p_p, T)\ + V_{m,i}\ \Delta p \qquad 8\text{-}23$$

Zależność tę można też otrzymać bezpośrednio z równania 8-20.

Wobec stosunkowo niewielkich wartości objętości molowej ($V_{m,i}$,) w przypadku faz skondensowanych iloczyn $V_{m,i}\Delta p$ niewiele wnosi do wartości $G_{m,i}$ poszczególnych substancji. Zatem ***wpływ ciśnienia na wartość potencjału chemicznego fazy ciekłej i stałej może zostać zaniedbany***.

Natomiast w przypadku gazów cząstkowa objętość molowa ($V_{m,i}$) przyjmuje znaczne wartości i jest zależna od p, podobnie jak i objętość całkowita. Dla gazów doskonałych zależność ta jest określona przez równanie stanu Clapeyrona.
Przy tym pamiętamy, że cząstkowa objętość molowa każdego składnika mieszaniny gazów doskonałych ($V_{m,i}$) jest równa objętości molowej czystego danego składnika $V^o_{m,i}$ w takich samych warunkach p i T:

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,nj\neq i} = V^o_{m,i} = \frac{RT}{p}$$

Przy uwzględnieniu tego faktu, z całkowania zależności 8-21a otrzymujemy następujący ogólny związek między cząstkową molową entalpią swobodną substancji w fazie gazowej (jednoskładnikowej lub wieloskładnikowej) a ciśnieniem pod jakim układ się znajduje:

$$G_{m,i}(p_k, T) = G_{m,i}(p_{p,}\ T) + \int_{p_p}^{p_k} \frac{R\ T\ dp}{p} = G_{m,i}(p_{p,}\ T) + R\ T \ln\frac{p_k}{p_p} \qquad 8\text{-}24$$

Odpowiednio dla potencjału chemicznego:

$$\mu_i(p_{k,}\ T) = \mu_i(p_{p,}\ T) + \int_{p_p}^{p_k} \frac{R\ T\ dp}{p} = \mu_i(p_{p,}\ T) + R\ T \ln\frac{p_k}{p_p} \qquad 8\text{-}24a$$

Rozpatrując w pierwszej kolejności czysty gaz doskonały przyjmuje się jako parametr początkowy ciśnienie standardowe $p_p = p^\ominus = 1{,}032\ 10^5$ N m^{-2} w pewnej temperaturze T, a jako parametr końcowy dowolnie wybrane ciśnienie p = p_k przy tej samej T = const.

Z równań 8-24 i 8-24a wynika, że ***molową entalpię swobodną czystego gazu w warunkach wybranego ciśnienia p i temperatury - oznaczoną symbolem*** $G^{o}_{m}(p,T)$ ***i równoważny jej potencjał chemiczny - oznaczony symbolem*** $\mu^{o}_{i}(T,p)$ ***opisują równania:***

$$G^{o}_{m,i}(p,T) = G^{\ominus}_{m,i}(T) + R\,T \ln \frac{p}{p^{\ominus}} \qquad 8\text{-}25$$

$$\mu^{o}_{i}(p,T) = \mu^{\ominus}_{i}(T) + R\,T \ln \frac{p}{p^{\ominus}} \qquad 8\text{-}25a$$

gdzie: $G^{\ominus}_{m}(T)$ to standardowa molowa entalpia swobodna, a $\mu^{\ominus}_{m}(T)$ to standardowy potencjał chemiczny pod ciśnieniem standardowym $p^{\ominus} = 1{,}032\ 10^{5}\ Nm^{-2}$ w wybranej temperaturze T.

Z kolei dla składników mieszaniny gazów doskonałych z równania 8-24, po przeprowadzeniu całkowania w granicach od ciśnienia całkowitego p do ciśnienia cząstkowego $p_{i,}$ i uwzględnieniu równania 8-25a, otrzymujemy:

$$G_{m,i}(p_i,T) = G^{o}_{m,i}(p,T) + R\,T \ln \frac{p_i}{p} = G^{\ominus}_{m,i}(T) + R\,T \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + R\,T \ln \frac{p_i}{p}$$

$$\mu_i(T,p) = \mu^{o}_{i}(T,p) + R\,T \ln \frac{p_i}{p} = \mu^{\ominus}_{i}(T) + R\,T \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + R\,T \ln \frac{p_i}{p} \qquad 8\text{-}26a$$

Stąd, po uproszczeniu, ***zależność potencjału chemicznego danego składnika mieszaniny (roztworu) gazów doskonałych od ciśnienia cząstkowego w mieszaninie ma postać:***

$$\mu_i(T,p) = \mu^{\ominus}_{i}(T) + R\,T \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \qquad 8\text{-}26b$$

Z uwzględnienia związku między ciśnieniem cząstkowym a ułamkiem molowym składnika (x_i ***) w mieszaninie gazowej,*** $p_i = p \cdot x_i$, ***(2-14), wynika ostatecznie***:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^{\ominus}(T) + R\,T \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + RT \ln x_i = \mu_i^{o}(T,p) + RT \ln x_i \qquad 8\text{-}27$$

Przyjmując że wartość standardowego potencjału chemicznego danej substancji $[\mu_i^{\ominus}(T,p)]$ jest równa potencjałowi chemicznemu czystego składnika $[\mu_i^{o}(T,p)]$ w dowolnych warunkach p i T ***można równanie 8-27 zapisać w postaci***:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT \ln x_i \qquad 8\text{-}28$$

Przy uwzględnieniu, że $p_i = c_i RT$ otrzymujemy:

$$\mu_i(T,p) = \mu^{\ominus}_{c,i}(T,p) + RT \ln c_i \qquad 8\text{-}28a$$

a po podstawieniu stężenia molalnego

$$\mu_i(T,p) = \mu^{\ominus}_{m,i}(T,p) + RT \ln m_i \qquad 8\text{-}28b$$

Roztwór uważany jest za doskonały, jeżeli potencjał chemiczny każdego składnika przy $p^{\ominus}$ ***=101,32 kPa spełnia zależność 8-28 w całym zakresie stężeń*** ($0 < x_i \leq 1$) ***i jest niezależny od stężenia innych składników. Z kolei pojęcie roztworu idealnie rozcieńczonego stosowane jest wtedy, kiedy zależność 8-28 jest spełniona dla rozpuszczalnika w zakresie dużych jego stężeń*** $0 << x_i$, ***zaś dla pozostałych składników jest spełniona gdy*** $0 < x_i << 1$.

8.3. Potencjał chemiczny jako pochodna U, H, F i G

Korzystając z zależności łączących I i II zasadę termodynamiki dla opisu zmian funkcji U, H, F i G w dowolnym procesie dokonującym się w sposób kwazistatyczny w otwartym układzie wieloskładnikowym o zmiennym składzie, trzeba uwzględnić człon ujmujący wpływ zmiany liczby moli poszczególnych składników układu. Dla procesów elementarnych bez pracy nieobjętościowej, przy zastosowaniu potencjału chemicznego prowadzi to do następujących zależności:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - p\,dV + \Sigma \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \Sigma \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - p\,dV + \Sigma \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \Sigma \mu_i dn_i \end{aligned} \qquad 8\text{-}29$$

Można zauważyć, że różniczki poszczególnych funkcji dla warunków odpowiednio S, V = const, S, p = const, T, V = const, T, p = const są sobie równe:

$$dU = dH = dF = dG = \Sigma \mu_i dn_i$$

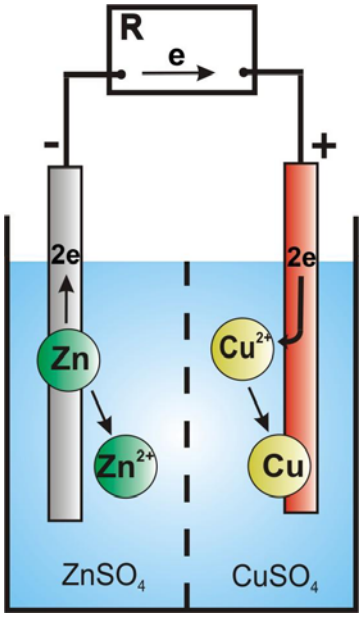
Uzasadnia to zależności stanowiące matematyczną definicję potencjału chemicznego składnika mieszaniny nie tylko przez_zmianę energii swobodnej, gdy ilość danego składnika (i) zmieni się o 1 mol przy stałych pozostałych parametrach stanu układu, ale także U, H i F:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad 8\text{-}30$$

8.4. Doświadczalne wyznaczanie entalpii swobodnej, entalpii i entropii reakcji chemicznych

Jeden ze sposobów wyznaczania zmiany funkcji termodynamicznych ΔG, ΔH i ΔS w reakcji chemicznej polega na precyzyjnym pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa, w którym taka reakcja zachodzi, dokonywanym w wybranym zakresie temperatur.

Po połączeniu elektrod półogniw za pomocą zewnętrznego przewodnika elektronów, o niezbyt dużym oporze, następuje przepływ prądu elektrycznego przez układ. Elektrony uwalniane w reakcji utleniania w półogniwie o niższym potencjale ($E_{(-)}$) zostają przekazane do półogniwa o potencjale wyższym ($E_{(+)}$) i tam zużywane w reakcji redukcji (np. w ogniwie Daniella). Zsumowanie równań tych reakcji daje równanie samorzutnej reakcji zachodzącej w ogniwie (patrz.pozycja lit. [5]).



$$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$$

Rys. 8.1 Wyładowanie ogniwa cynkowo-miedziowego typu Daniella po połączeniu elektrody cynkowej z elektrodą miedzianą przez opornik zewnętrzny

Jeżeli półogniwa zostają jedynie na krótko połączone przewodnikiem zewnętrznym (np. woltomierzem) o bardzo dużej oporności (10^{10}-10^{12} Ω) i w rezultacie natężenie prądu płynącego przez układ jest znikomo małe (rzędu 10^{-10} A do 10^{-12} A), to reakcje w półogniwach przebiegają przy granicznie nieznacznym i tylko chwilowym zakłóceniu początkowego stanu równowagi – kwazistatycznie. Jednocześnie $IR_w \approx 0$.

W warunkach kwazistatycznych, wartość różnicy potencjałów mierzonej miedzy między przewodami (z tego samego metalu) przyłączonymi do faz stałych (elektrod) półogniw nie różni się praktycznie od początkowej wartości siły elektromotorycznej i przy braku jakiejkolwiek nieelektrochemicznej reakcji ubocznej ogniwo dostarcza do otoczenia maksymalną pracę elektryczną, $w_{e(max)}$.

Wartość maksymalnej pracy elektrycznej wykonanej przez ogniwo w wyniku przepływu ładunku niesionego przez elektrony w obwodzie zewnętrznym pomiędzy elektrodą ujemną i dodatnią, przy stechiometrycznym przebiegu reakcji red-oks w każdym z półogniw określona jest przez iloczyn ładunku Q = nF (czyli liczby moli elektronów) i siły elektromotorycznej ogniwa E tj. przez iloczyn odpowiedniej liczby moli elektronów n i stałej Faradaya (F) oraz E:

$$w_{e(max)} = -nFE \qquad 8\text{-}31$$

Wiadomo, że praca nieobjętościowa w izotermiczno - izobarycznych procesach odwracalnych (kwazistatycznych) jest równa dokonującej się zmianie entalpii swobodnej (7-17a): $\Delta_r G = w_{e(max)}$

czyli energia uwalniana w sumarycznej reakcji przebiegającej samorzutnie w ogniwie ($\Delta_r G$) jest całkowicie zamieniana na pracę elektryczną.

Jest zatem oczywistym, że ***związek między zmianą entalpii swobodnej w reakcji biegnącej kwazistatycznie w ogniwie a siłą elektromotoryczną ogniwa opisuje wyrażenie:***

$$\Delta_r G = -\,n\,F\,E \qquad \text{8-31a}$$

Korzystając z zależności (8-31a) i związku między funkcjami termodynamicznymi wyrażonego wzorem Gibbsa-Helmholza (8-8a) można obliczyć entalpię ($\Delta_r H$) i entropię ($\Delta_r S$) reakcji chemicznej zachodzącej w ogniwie:

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

$$\Delta_r H = -\,nFE - T\left(\frac{\partial(-nFE)}{\partial T}\right)_{p,\xi} = -\,nFE + nFT\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right) =$$

$$= nF\left[\,T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) - E\,\right] \qquad \text{8-32}$$

$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} = -\left(\frac{\partial(-nFE)}{\partial T}\right)_{p,\xi} = nF\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right) \qquad \text{8-33}$$

Ponadto z I zasady termodynamiki dla procesu związanego z pracą nieobjętościową przy p = const wynika, że ciepło reakcji chemicznej zachodzącej w ogniwie jest równe różnicy entalpii i maksymalnej pracy elektrycznej wykonanej przez ogniwo:

$$q_p = \Delta_r H - w_{e(max)} = \Delta_r G + T\,\Delta_r S - w_{e(max)} = T\,\Delta_r S =$$

$$= nFT\left(\frac{\partial(E)}{\partial T}\right) \text{ [As mol}^{-1}\text{ V = J mol}^{-1}\text{]}$$

Po uwzględnieniu zależności: $-(\partial \Delta_r S / \partial T)_{p,\xi} = \Delta C_p / T$ można także określić molową pojemność cieplną reakcji ogniwa ΔC_p. Pamiętając, że $\Delta_r S = nF\left(\partial(E)/\partial T\right)$ skąd: $(\partial \Delta_r S / \partial T)_{p,\xi} = nF\,(\partial^2 E / \partial T^2)_{p,\xi}$ otrzymamy:

$$\Delta C_p = nFT\,(\partial^2 E / \partial T^2)_{p,\xi} \qquad \text{8-34}$$

9. Równowaga chemiczna

9.1. Systemy aktywności.

W związku z odstępstwem właściwości układów rzeczywistych od właściwości roztworów doskonałych wprowadzona została formalna poprawka do równania opisującego zależność między potencjałem chemicznym poszczególnych składników jednorodnej mieszaniny (roztworu) a ich stężeniem. Nazwano ją ***współczynnikiem aktywności składnika***. Tym samym stężenie składników mieszanin rzeczywistych zostało zastąpioną aktywnością.

Stosowane są cztery systemy aktywności:

a) ***aktywność ciśnieniowa***, lotność (a_{pi}):

$$a_{pi} = \frac{p_i}{p^{\ominus}} f_i$$

p_i to ciśnienie cząstkowe składnika mieszaniny w stanie gazowym,

f_i to współczynnik aktywności ciśnieniowej (lotności),

b) ***aktywność ułamkowa*** składnika (a_i):

$$a_i = x_i \gamma_i$$

x_i to ułamek molowy, γ_i to – współczynnik aktywności ułamkowej,

c) ***aktywność molowa*** składnika:

$$a_{ci} = \frac{c_i}{c^{\ominus}} \gamma_{ci}$$

c_i to stężenie molowe, $\gamma_{c,i}$ – współczynnik aktywności molowej,

d) ***aktywność molalna***

$$a_{mi} = \frac{m_i}{m^{\ominus}} \gamma_{mi}$$

m_i oznacza molalność, $\gamma_{m,i}$ – współczynnik aktywności molalnej.

Aktywności są wielkosciami bezwymiarowymi.

Aktywność ułamkowa jest stosowana najczęściej w zagadnieniach równowag fazowych, natomiast ciśnieniowa, molowa i molalna w statyce reakcji chemicznych.

Wartości liczbowe współczynników aktywności i tym samym aktywności są zależne od stężenia wszystkich składników roztworu ($a_i = f(x_1, ..., x_k$, gdzie k – liczba składników) i różnią się w zależności od przyjętego systemu aktywności i wybranego stanu odniesienia właściwego dla danego systemu. ***W termodynamice chemicznej wybrane stany odniesienia, związane z odpowiednimi systemami aktywności nazywane są stanami standardowymi.*** Są to:

1) stan czystej substancji stałej, ciekłej lub gazowej w warunkach dowolnej temperatury i ciśnienia:

$$a_i^{\ominus} = x_i^{\ominus} = x_i^{o} = 1$$

W tym stanie standardowy potencjał chemiczny równa się potencjałowi chemicznemu substancji czystej

$$\mu_i^{\ominus}(T, p) = \mu_i^{o}(T, p)$$

2) stan gazu doskonałego pod ciśnieniem 0,1013 MPa = 1,013 10^5 N m^{-2} w wybranej temperaturze:

$$a_p^{\ominus} = p^{\ominus} = 1{,}013 \cdot 10^5 \ \mathrm{N/m^2}$$

Do takiego stanu zbliżają się gazy rzeczywiste pod niskim ciśnieniem. Przy $p \to 0$

$\lim_{p \to 0} \frac{a_p}{p} = 1$, tak więc: $a_p = p$.

3) stan jedno-molowego lub jedno-molalnego roztworu doskonałego, zwykle w temperaturze 298K i pod ciśnieniem $1{,}013 \cdot 10^5 \ \mathrm{N/m^2}$:

$$a_{ci}^{\ominus} = c_i^{\ominus} = 1 \ \mathrm{mol/dm^3} \text{ lub } a_{mi}^{\ominus} = m_i^{\ominus} = 1 \ \mathrm{mol/kg}$$

Standardowy potencjał chemiczny $\mu_{ci}^{\ominus}$ lub $\mu_{mi}^{\ominus}$ substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku określa się, ekstrapolując do $c_i = 1$ lub $m_i = 1$ dane wyznaczone dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego. Tak więc w zasadzie stanem odniesienia jest stan roztworu nieskończenie rozcieńczonego, kiedy to przy x_i, c_i, $m_i \to 0$ występują równości: $a_i = x_i$; $a_{ci} = c_i$; $a_{mi} = m_i$.

Zdefiniowanym w ten sposób stanom standardowym odpowiadają zawsze jednostkowe wartości aktywności ułamkowej, molowej i molalnej, a w przypadku wyrażenia ciśnienia w atmosferach – również jednostkowa wartość aktywności ciśnieniowej.

Przy zastosowaniu wymienionych standardowych stanów odniesienia, ***zależność między potencjałem chemicznym składnika roztworu rzeczywistego, a jego aktywnością w roztworze opisują równania:***

- $$\mu_i = \mu_{pi}^{\ominus}(T) + RT \ln a_{pi} = \mu_{pi}^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} f_i \qquad 9\text{-}1$$

gdzie: $p^{\ominus} = 1{,}013 \cdot 10^5 \ \mathrm{N/m^2}$

- $\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT\ln a_i = \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT\ln x_i\gamma_i$ 9-2

- $\mu_i = \mu_{ci}^{\ominus}(T,p) + RT\ln a_{ci} = \mu_{ci}^{\ominus}(T,p) + RT\ln\frac{c_i}{c^{\ominus}}\gamma_{ci}$ 9-3

gdzie: $c_i^{\ominus} = 1\,\mathrm{mol/dm^3}$

- $\mu_i = \mu_{mi}^{\ominus}(T,p) + RT\ln a_{mi} = \mu_{mi}^{\ominus}(T,p) + RT\ln\frac{m_i}{m_i^{\ominus}}\gamma_{mi}$ 9-4

gdzie: $m_i^{\ominus} = 1\,\mathrm{mol/kg}$

Z powyższych równań wynika, że potencjały chemiczne rosną ze wzrostem względnego stężenia lub ciśnienia danego składnika, a wartość standardową osiągają przy stężeniu lub ciśnieniu wybranym za standardowe, kiedy to wyrażenie pod logarytmem równe jest 1.

Wyraźnie widać, że współczynniki aktywności, f_i, γ_i, $\gamma_{c,i}, \gamma_{m,i}$, stanowią miarę odchylenia stanu składnika roztworu rzeczywistego od stanu składnika w roztworze doskonałym w tych samych warunkach T, p i stężenia roztworu.

$$\mu_i = \mu_{pi}^{\ominus} + RT\ln\frac{p_i}{p^{\ominus}} + RT\ln f_i = \mu_{pi}^{d} + RT\ln f_i \qquad 9\text{-}1a$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i = \mu_{p,i}^{d} + RT\ln\gamma_i \qquad 9\text{-}2a$$

$$\mu_i = \mu_{c,i}^{\ominus} + RT\ln\frac{c_i}{c^{\ominus}} + RT\ln\gamma_{ci} = \mu_{c,i}^{d} + RT\ln\gamma_{c,i} \qquad 9\text{-}3a$$

$$\mu_i = \mu_{m,i}^{\ominus} + RT\ln\frac{m_i}{m^{\ominus}} + RT\ln\gamma_{mi} = \mu_{m,i}^{d} + RT\ln\gamma_{m,i} \qquad 9\text{-}4a$$

Istotne jest to, że ***różnica potencjału chemicznego danego składnika w dwóch stanach układu jest niezależna od wybranego systemu aktywności***:

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} = RT\ln\frac{a_{pi}^{(2)}}{a_{pi}^{(1)}} = RT\ln\frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}} = RT\ln\frac{a_{ci}^{(2)}}{a_{ci}^{(1)}} = RT\ln\frac{a_{mi}^{(2)}}{a_{mi}^{(1)}}$$

Wynika stąd, że stosunek aktywności danego składnika w dwu stanach układu jest wielkością stałą, mimo zastosowania różnych systemów aktywności

$$\frac{a_{pi}^{(2)}}{a_{pi}^{(1)}} = \frac{a_i^{(2)}}{a_i^{(1)}} = \frac{a_{ci}^{(2)}}{a_{ci}^{(1)}} = \frac{a_{mi}^{(2)}}{a_{mi}^{(1)}} \qquad 9\text{-}5$$

Umożliwia to przeliczanie jednej skali aktywności na inną, ułatwiając rozpatrywanie stanów równowagi w układach wieloskładnikowych.

9.2. Izoterma van't Hoffa, termodynamiczne stałe równowagi

Jak wiadomo, większość reakcji chemicznych, opisywanych ogólnym równaniem stechiometrycznym (1-3): $\nu_{S1}S_1 + \nu_{S2}S_2 = \nu_{P1}P_1 + \nu_{P2}P_2$, przebiega przy ustalonym p i T i nie jest związana z pracą nieobjętościową. W takich warunkach, jak wykazano w rozdziale 7 (równanie 7-14), entalpia swobodna reakcji jest równa sumie iloczynów współczynników stechiometrycznych reagentów (ν_i) i ich potencjałów chemicznych (μ_i): $\Delta_r G = \sum \nu_i G_{m,i} = \sum \nu_i \mu_i$

Posługując się aktywnością ułamkową (a_i) jako najbardziej uniwersalnym systemem i korzystając z wyrażenia (9-2):

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT \ln a_i$$

otrzymujemy następujący ***związek między entalpią swobodną reakcji i aktywnością reagentów***:

$$\Delta_r G(T,p) = \Delta_r G^{\ominus}(T,p) + \Sigma \nu_i RT \ln a_i = \Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) + \Sigma \nu_i RT \ln a_i = \sum \nu_i \mu_i \qquad 9\text{-}6$$

gdzie: $\sum \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) = \sum \nu_i G_{m,i}^{\ominus}(T,p) = \Delta_r G^{\ominus}(T,p)$ to standardowa entalpia swobodna reakcji chemicznej równa sumie iloczynów współczynników stechiometrycznych i standardowego potencjału chemicznego poszczególnych reagentów w stanie czystym lub w roztworze doskonałym, względnie gazów w stanie gazu doskonałego, przy $p^{\ominus}$=101,3 kPa.

A ponieważ $\Sigma \nu_i RT \ln a_i = RT \ln \Pi a_i^{\nu_i}$, to zależność 9-6 można ostatecznie przedstawić w postaci:

$$\Delta_r G(T,p) = \Delta_r G^{\ominus}(T,p) + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} = \Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} = \sum \nu_i \mu_i \qquad 9\text{-}6a$$

Odpowiedni ***związek miedzy powinowactwem chemicznym (definiowanym przez wziętą z przeciwnym znakiem zmianę entalpii swobodnej reakcji, $A = -\Delta G$) a aktywnością reagentów: ma postać***:

$$A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i = -\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) - RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} =$$

$$= -\Delta_r G^{\ominus}(T,p) - RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} = A^{\ominus} - RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \qquad 9\text{-}6b$$

gdzie: $A^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus}(T,p) = -\sum \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p)$, to standardowe powinowactwo chemiczne.

Wiemy, że w momencie ustalenia się termodynamicznej równowagi w reakcji chemicznej (przy p, T = const, w_e = 0) entalpia swobodna produktów i substratów są sobie równe. Tym samym sumaryczna entalpia swobodna reagentów jest równa zeru [$\Delta_r G(T,p) = 0$] i A = 0, a aktywność każdego reagenta przyjmuje wartość równowagową oznaczaną symbolem $\bar{a}_i$:

$$\Delta_r G^{\ominus}(T,p) + RT \ln \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = 0 \qquad 9\text{-}7$$

i

$$\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) + RT \ln \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = 0 \qquad 9\text{-}7a$$

Jest więc oczywistym, że iloczyn $\Pi \bar{a}_i^{\nu_i}$ jest stałą wielkością zależną jedynie od T i p:

$$RT \ln \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = -\Delta_r G^{\ominus}(T,p) = -\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) \qquad 9\text{-}8$$

Uzasadnia to wprowadzenie pojęcia ***termodynamicznej stałej równowagi reakcji chemicznej***

$$K_a(T,p) = \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} \qquad 9\text{-}9$$

Tym samym równość 9-8 można zapisać w równoważnych postaciach:

$$RT \ln K_a(T,p) = -\Delta_r G^{\ominus}(T,p) = -\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) \qquad 9\text{-}10$$

lub:

$$\ln \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = \ln K_a(T,p) \overset{\text{def}}{=} -\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T,p)}{RT} = -\frac{\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p)}{RT} \qquad 9\text{-}10a$$

oraz po uwzględnieniu definicji ln :

$$\Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = K_a(T,p) = \exp\frac{-\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}}{RT} = \exp\frac{-\Delta_r G^{\ominus}}{RT} \qquad 9\text{-}10b$$

Z powyższych równań (9-10, 9-10a, i 9-10b) wynika, że ***po ustaleniu się termodynamicznej równowagi w reakcji chemicznej, iloczyn równowagowych aktywności ułamkowych reagentów, z których każda jest podniesiona do potęgi równej odpowiedniemu współczynnikowi stechiometrycznemu, jest wielkością niezależną od początkowego stężenia reagentów w układzie, a zależną jedynie od T i p***. Jest to ***podstawowe prawo równowagi chemicznej*** określane tradycyjnie jako ***prawo działania mas***.

Im bardziej ujemna jest standardowa entalpia swobodna reakcji chemicznej, tym większa jest wartość termodynamicznej stałej równowagi (K_a) i odwrotnie. Znajomość K_a pozwala na wyznaczenie równowagowych stężeń reagentów.

Dla reakcji przebiegającej według podanego powyżej równania stechiometrycznego (1-3), przy uwzględnieniu konwencji dotyczącej znaków współczynników stechiometrycznych, termodynamiczną stałą równowagi wyraża zależność:

$$K_a \overset{\text{def}}{=} \Pi \bar{a}_i^{\nu_i} = \frac{\left(\bar{a}_{(P1)}\right)^{\nu P1}\left(\bar{a}_{(P2)}\right)^{\nu P2}}{\left(\bar{a}_{(S1)}\right)^{|\nu S1|}\left(\bar{a}_{(S2)}\right)^{|\nu S2|}} \qquad 9\text{-}11$$

Z podstawienia $-\Delta G^{\Theta} = -\Sigma \nu_i \mu_i^{\Theta} = RT \ln K_a$ (9-10) do równania 9-6a lub 9-6b wynika równanie noszące nazwę ***izotermy van't Hoffa,*** które zapisywane jest w postaci:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = -RT \ln K_a + RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \qquad 9\text{-}12a$$

lub

$$A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i = RT \ln K_a - RT \ln \Pi a_i^{\nu_i} \qquad 9\text{-}12b$$

Z izotermy van't Hoffa korzysta się do obliczenia $\Delta_r G$ ***i powinowactwa chemicznego*** $A = -\Delta_r G$ ***w dowolnym stanie reakcji (różnym od stanu równowagowego), jeżeli znane są*** $\Delta_r G^{\Theta}$ ***lub*** K_a ***oraz chwilowe stężenie reagentów.***

Posługując się równaniem izotermy van't Hoffa w postaci 9-12b zauważamy, że jeżeli w danym momencie reakcji wartość iloczynu aktualnych aktywności reagentów podniesionych do potęgi ich współczynników stechiometrycznych, oznaczonego symbolem Q, jest mniejsza od wartości K_a: $Q = \Pi a_i^{\nu_i} < K_a$

to: $A = -\Delta_r G = RT \ln \frac{K_a}{Q} > 0$ i reakcja przebiega w kierunku produktów.

Natomiast, jeżeli $Q = \Pi a_i^{\nu_i} > K_a$,

to: $A = -\Delta_r G = RT \ln \frac{K_a}{Q} < 0$ i reakcja przebiega w kierunku substratów.

Jest oczywistym, że reakcja pozostaje w stanie równowagi, jeżeli:

$Q = \Pi a_i^{\nu_i} = K_a$, ponieważ wtedy $A = -\Delta_r G = 0$.

Podsumowanie:

Jeżeli $Q < K_a$, to $\Delta_r G < 0$ *i* $A > 0$ - ***reakcja przebiega w kierunku produktów;***

jeżeli $Q > K_a$, to $\Delta_r G > 0$ *i* $A < 0$ - ***reakcja zachodzi w kierunku substratów;***

jeżeli $Q = K_a$, to $\Delta_r G = 0$ *i* $A = 0$ - ***reakcja pozostaje w stanie równowagi***.

W równaniu izotermy van't Hoffa może wystąpić każda inna termodynamiczna stała równowagi: K_{ap}, K_{ac}, K_{am}. Wtedy jednak iloczyn Q będzie wyrażony za pomocą odpowiednich aktywności a_p, a_c, a_m.

Należy pamiętać, że na podstawie zależności miedzy standardowym powinowactwem chemicznym i termodynamiczną stałą równowagi: $A^{\Theta} = -\Delta G^{\Theta} = RT \ln K_a$ można ocenić stan równowagi w reakcji.

Na przykład dla reakcji $A \Leftrightarrow B$:

- przy $A^{\Theta} > 0$ i $\Delta_r G^{\Theta} < 0$ to $K_a > 1$ a więc $x_B / x_A > 1$ dominuje w układzie produkt
- przy $A^{\Theta} < 0$ i $\Delta_r G^{\Theta} > 0$, to $K_a < 1$,a więc $x_B / x_A < 1$ dominuje w układzie substrat
- przy $A^{\Theta} = 0$ i $\Delta_r G^{\Theta} = 0$ $K_a = 1$,a więc $x_B / x_A = 1$, ilości A i B są jednakowe.

Termodynamiczne stałe równowagi ciśnieniowej, molowej i molalnej, zdefiniowane są przy zastosowaniu odpowiednich systemów aktywności:

$$\Pi\, \bar{a}_{p,i}^{\nu_i} = \ln K_{ap}(T) = -\frac{\Delta_r G_p^{\ominus}(T)}{RT} = -\frac{\sum \nu_i \mu_{pi}^{\ominus}(T)}{RT} \qquad 9\text{-}13a$$

$$\Pi\, \bar{a}_{c,i}^{\nu_i} = \ln K_{ac}(T,p) = -\frac{\Delta_r G_c^{\ominus}(T,p)}{RT} = -\frac{\sum \nu_i \mu_{ci}^{\ominus}(T,p)}{RT} \qquad 9\text{-}13b$$

$$\Pi\, \bar{a}_{m,i}^{\nu_i} = \ln K_{am}(T,p) = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T,p)}{RT} = -\frac{\sum \nu_i \mu_{mi}^{\ominus}(T,p)}{RT} \qquad 9\text{-}13c$$

gdzie:

$$K_{ap} = \Pi(\bar{a}_{pi})^{\nu_i} = \frac{(\bar{a}_{p(P1)})^{\nu_{P1}} (\bar{a}_{p(P2)})^{\nu_{P2}}}{(\bar{a}_{p(S1)})^{|\nu_{S1}|} (\bar{a}_{p(S2)})^{|\nu_{S2}|}} \qquad 9\text{-}14b$$

$$K_{ac} = \Pi(\bar{a}_{ci})^{\nu_i} = \frac{(\bar{a}_{c(P1)})^{\nu_{P1}} (\bar{a}_{c(P2)})^{\nu_{P2}}}{(\bar{a}_{c(S1)})^{|\nu_{S1}|} (\bar{a}_{c(S2)})^{|\nu_{S2}|}} \qquad 9\text{-}14c$$

$$K_{am} = \Pi(\bar{a}_{mi})^{\nu_i} = \frac{(\bar{a}_{m(P1)})^{\nu_{P1}} (\bar{a}_{m(P2)})^{\nu_{P2}}}{(\bar{a}_{m(S1)})^{|\nu_{S1}|} (\bar{a}_{m(S2)})^{|\nu_{S2}|}} \qquad 9\text{-}14d$$

Każda z termodynamicznych stałych równowagi jest związana pośrednio z określonym stanem standardowym. Dla stałej K_a jest to stan substancji czystej - $x_i^{\ominus} = 1$, dla stałej K_{ap} – stan gazu doskonałego pod ciśnieniem $p^{\ominus} = 1{,}013\ 10^5\ \mathrm{Nm^{-2}}$ $(1\,\mathrm{atm})$, a dla stałych K_{ac} i K_{am} – stan roztworu doskonałego o stężeniu $c_i^{\ominus} = 1\,\mathrm{mol/dm^3}$ lub $m_i^{\ominus} = 1\,\mathrm{mol/kg}$. Należy podkreślić, że stała K_{ap} jest wyłącznie funkcją temperatury. Jeżeli bowiem reakcja przebiega w fazie gazowej, to zależność potencjału chemicznego od ciśnienia cząstkowego gazu wyraża wzór 8-26b: $\mu_i(T,p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln p_i / p^{\ominus}$.

Stałe równowagi: K_a, K_{ap}, K_{ac} i K_{am}, są wielkościami bezwymiarowymi,

Stała K_a jest stosowana chętnie w rozważaniach teoretycznych i obliczeniowych dla każdego typu reakcji. Stałe K_{ac} , K_{am} są wygodne przy opisie reakcji zachodzących w roztworach ciekłych. Stała K_{am} jest stosowana głównie w przypadku równowagi reakcji jonowych zachodzących w roztworach wodnych. Stała K_{ap} służy głównie do opisu równowagi reakcji gazowych i jest zależna wyłącznie od T. Im większa jest wartość liczbowa stałej, tym bardziej na prawo przesunięty jest stan równowagi reakcji. Jeśli stałe K_a , K_{ap}, K_{ac}, K_{am} sa nieskończenie duże, to reakcja jest praktycznie nieodwracalna.

Prawo równowagi chemicznej dotyczy wszystkich bez wyjątku odwracalnych reakcji chemicznych, zarówno homogenicznych jak i heterogenicznych.W przypadku reakcji heterogenicznych stałe równowagi często są powiązane z aktywnością reagentów określonymi w różnych systemach. Jeżeli jednak w reakcji biorą udział czyste fazy stałe lub ciekłe, to wtedy równania wyrażające prawo działania mas upraszczają się znacznie. Dla czystych substancji stałych i ciekłych z założenia $\mu_i = \mu_i^o$ i $a_i = 1$ gdy T, p = const. W konsekwencji we wzorze opisującym K_a aktywności takich reagentów nie występują.

9.3. Przybliżone stałe równowagi

Po uwzględnieniu współczynników aktywności, prawo działania mas można wyrazić następująco:

$$K_a \overset{\text{def}}{=} \Pi[\bar{a}_i]^{\nu_i} = \frac{(\bar{a}_{(P1)})^{\nu P1}(\bar{a}_{(P2)})^{\nu P2}}{(\bar{a}_{(S1)})^{|\nu S1|}(\bar{a}_{(S2)})^{|\nu S2|}} =$$

$$= \frac{(\bar{x}_{(P1)} \cdot \gamma_{(P1)})^{\nu P1}(\bar{x}_{(P2)} \cdot \gamma_{(P2)})^{\nu P2}}{(\bar{x}_{(S1)} \cdot \gamma_{(S1)})^{|\nu S1|}(\bar{x}_{(S2)} \cdot \gamma_{(S2)})^{|\nu S2|}} =$$

$$= \frac{(\bar{x}_{(P1)})^{\nu P1}(\bar{x}_{(P2)})^{\nu P2}}{(\bar{x}_{(S1)})^{|\nu S1|}(\bar{x}_{(S2)})^{|\nu S2|}} \frac{(\gamma_{(P1)})^{\nu P1}(\gamma_{(P2)})^{\nu P2}}{(\gamma_{(S1)})^{|\nu S1|}(\gamma_{(S2)})^{|\nu S2|}} = \Pi(\bar{x}_i)^{\nu i}\,\Pi\gamma_i^{\nu i} = K_x \Pi\gamma_i^{\nu i}$$

9-15a

$$K_{ap} = \Pi\left(\frac{\bar{p}_i}{p^\Theta}\right)^{\nu_i} \Pi f_i^{\nu_i} = K_p \Pi f_i^{\nu_i}$$ 9-15b

$$K_{ac} = \Pi\left(\frac{\bar{c}_i}{c^\Theta}\right)^{\nu_i} \Pi\gamma_{ci}^{\nu_i} = K_c \Pi\gamma_{ci}^{\nu_i}$$ 9-153c

$$K_{am} = \Pi\left(\frac{\bar{m}_i}{m^\Theta}\right)^{\nu_i} \Pi\gamma_{mi}^{\nu_i} = K_m \Pi\gamma_{mi}^{\nu_i}$$ 9-15d

Wielkości K_x, K_p, K_c, K_m, noszą nazwę ***przybliżonych stałych równowagi*****,** a iloczyny współczynników aktywności $\Pi\gamma_i^{\nu_i}$, $\Pi f_i^{\nu_i}$, $\Pi\gamma_{ci}^{\nu_i}$, $\Pi\gamma_{mi}^{\nu_i}$ są związane z niedoskonałością układów.

W roztworach doskonałych współczynniki aktywności są równe jedności i przybliżone stałe równowagi równe są co do wartości termodynamicznym stałym równowagi, a więc prawo działania mas może być wyrażone przez stężenia reagentów:

$$\Pi\left(\overline{x}_i\right)^{\nu_i} = K_x = K_a$$

$$\Pi\left(\frac{\overline{p}_i}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_i} = K_p = K_{ap}$$

$$\Pi\left(\frac{\overline{c}_i}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_i} = K_c = K_{ac}$$

$$\Pi\left(\frac{\overline{m}_i}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_i} = K_m = K_{am}$$

Korzystając z powyższych wzorów otrzymujemy wzajemne zależności między różnymi stałymi równowagi w roztworach doskonałych.

W przypadku reakcji w fazie gazowej istotny jest związek między przybliżonymi stałymi K_x, K_p, K_c. Ponieważ dla mieszaniny gazów doskonałych są spełnione zależności $p_i = px_i = c_i RT$, to odpowiednio otrzymujemy:

$$K_x = K_p\left(\frac{p^{\ominus}}{p}\right)^{\Sigma\nu_i} = K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{p}\right)^{\Sigma\nu_i} \quad \text{skąd:} \quad K_p = K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{p^{\ominus}}\right)^{\Sigma\nu_i} \qquad 9\text{-}16$$

Jeżeli $\Delta\nu = 0$ to $K_x = K_p = K_c$.

Wymienione wyżej równania wykorzystywane są do przeliczania przybliżonych stałych równowagi przy zastosowaniu różnych systemów stężenia. W obliczeniach technicznych szczególnie istotna jest pierwsza równość, słuszna dla dowolnej wartości ciśnienia.

Podobne związki występują dla termodynamicznych stałych równowagi, np:

$$K_a = K_{ap}\left(\frac{p^{\ominus}}{p}\right)^{\Sigma\nu_i}\Pi\left(\frac{\gamma_i}{f_i}\right)^{\nu_i} \qquad 9\text{-}17$$

Jeżeli reakcja chemiczna przebiega w fazie ciekłej, to odpowiednie zależności między stałymi równowagi wynikają z uwzględnienia związków między jednostkami stężenia.

W nieskończenie rozcieńczonych roztworach ciekłych

$$c_i \approx \frac{\rho_1}{M_1} x_i \quad \text{i} \quad m_i \approx \frac{1000}{M_1} x_i$$

gdzie ρ_1, M_1 - dla rozpuszczalnika.

Zatem

$$K_x = K_c \left(\frac{M_1}{\rho_1} \right)^{\Sigma \nu_i} = K_m \left(\frac{M_1}{1000} \right)^{\Sigma \nu_i} \qquad \text{9-17a}$$

$$K_c = K_m \left(\frac{\rho_1}{1000} \right)^{\Sigma \nu_i}$$

W rozcieńczonych roztworach wodnych $\rho_1 \approx 1000$ kg/m^3 i wtedy $K_c = K_m$

Ciśnienie nie ma większego wpływu na stan równowagi ustalającej się w stanie ciekłym i stałym. Dlatego też na ogół termodynamiczne stałe równowagi reakcji chemicznych zachodzących w środowisku ciekłym są praktycznie wyłącznie funkcjami temperatury $K_a(T), K_{ac}(T), K_{am}(T)$. Stałe przybliżone zależą natomiast jeszcze od stężenia.

Przybliżone stałe równowagi wykorzystywane są zwykle dla opisu stanu równowagi reakcji w roztworach rozcieńczonych (gazy pod małym ciśnieniem) tj gdy $\Pi \gamma_i^{\nu_i}, \Pi f_i^{\nu_i} \to 1$***, oraz do obliczenia wartości równowagowych stężeń:*** $\overline{x}_i, \overline{c}_i, \overline{p}_i$ ***reagentów. Jeżeli ponadto równanie stechiometryczne danej reakcji można przedstawić jako kombinację liniową równań stechiometrycznych niezależnych reakcji cząstkowych i*** $\Delta_r G^{\Theta} = \Sigma n_s \Delta_r G^{\Theta}_{(cz)}$ ***(gdzie:*** $\Delta_r G^{\Theta}_{(cz)}$ ***- entalpia swobodna reakcji cząstkowej,*** n_s ***– mnożnik), to wtedy stała równowagi jest kombinacją potęgową stałych równowagi reakcji cząstkowych*** $K_a = \Pi K_{a(cz)}^{n_{(cz)}}$***. gdzie:*** K_a ***- stała równowagi interesującej nas reakcji,*** $K_{a(cz)}$ ***- stała równowagi reakcji cząstkowej.***

Jest to konsekwencją logarytmicznej zależności między stałą równowagi a standardową entalpią swobodną reakcji.

Przykład: Obliczenie standardowego powinowactwa chemicznego ($A^{\ominus}$) reakcji

$CaO + CO_2 = CaCO_3$ przy T = 1130 K; jeżeli $\bar{p}_{CO_2} = 5{,}6 \cdot 10^4 \frac{N}{m^2}$

Rozwiązanie:

$$K_p = \frac{p^{\ominus}}{\bar{p}_{CO_2}} = \frac{1{,}0133 \cdot 10^5}{0{,}56 \cdot 10^5} = 1{,}81$$

$$A^{\ominus}_{1130} = -\Delta G^{\ominus}_{1130} = RT \ln K_p =$$

$$= 8{,}314 \cdot 1130 \cdot 2{,}03 \lg 1{,}81 = 5{,}57 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Przykład Obliczenie K_p i K_c dla reakcji

$(1-\alpha)$ (α) (α)

$COCl_2 = CO + Cl_2$

jeżeli w stanie równowagi $p = 1{,}0133 \cdot 10^5 N/m^2$; $\alpha = 0{,}77$

$$K_p = \frac{(\bar{p}_{CO} / p^{\ominus})(\bar{p}_{Cl_2} / p^{\ominus})}{(\bar{p}_{COCl_2} / p^{\ominus})}$$

Rozwiązanie:

$n = 1-\alpha+\alpha+\alpha = 1+\alpha$ $\qquad p_i = p \cdot x_i$

$$\bar{p}_{CO} = \bar{p}_{Cl_2} = p\frac{\alpha}{1+\alpha} \qquad \bar{p}_{COCl_2} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{p^2\alpha^2(1+\alpha)}{(1+\alpha)^2 p(1-\alpha)p^{\ominus}} = \frac{p}{p^{\ominus}} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{1{,}0133 \cdot 10^5}{1{,}0133 \cdot 10^5} \frac{0{,}77^2}{1-0{,}77^2} = 1{,}46$$

$$K_c = K_p \left(\frac{c^{\ominus} RT}{p^{\ominus}} \right)^{-\Delta\nu} = 1{,}46 \left(\frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 823}{1{,}0133 \cdot 10^5} \right)^{-1} = 21{,}65 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\frac{mol}{m^3} \cdot \frac{J}{mol} \cdot \frac{K}{K}}{\frac{N}{m^2}} = \frac{\frac{mol}{m^3} \cdot \frac{N \cdot m}{mol}}{\frac{N}{m^2}}$$

Przykład: Na reakcję (3) składają się dwie reakcje cząstkowe (1) i (2).

(3) $HBr + ½Cl_2 = HCl + ½Br_2$ $K_{p3}(900) = x?$

Obliczyć ciśnieniową stałą równowagi K_{p3}

(1) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $K_{p1}(900) = 4{,}08 \cdot 10^{11}$

(2) $H_2 + Br_2 = 2HBr$ $K_{p2}(900) = 7{,}94 \cdot 10^{6}$

Rozwiązanie: Między rozważanymi równaniami stechiometrycznymi zachodzi związek:

(3) = ½(1) – ½(2)

i stąd $\Delta G_3^{\ominus} = \frac{1}{2}\left(\Delta G_1^{\ominus} - \Delta G_2^{\ominus}\right)$

$$RT \ln K_{p3} = \tfrac{1}{2} RT(\ln K_{p1} - \ln K_{p2}) = RT \ln \sqrt{\frac{K_{p1}}{K_{p2}}}$$

$$K_{p3} = \sqrt{\frac{K_{p1}}{K_{p2}}} = \sqrt{4{,}08 \cdot 10^{11} \Big/ 7{,}94 \cdot 10^{6}} = 2{,}27 \cdot 10^{2}$$

Przykład: Przy p =13,325·10^4 N/m^2 ustalił się stan równowagi w katalitycznej reakcji pary wodnej z Fe:

$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ $a_{Fe,\, Fe_3O_4} = 1$

Obliczyć K_p ? jeżeli $\bar{p}_{H_2} = 12{,}717 \cdot 10^4$ N/m^2, p = $13{,}325 \cdot 10^4$ N/m^2

Rozwiązanie:

$$\bar{p}_{H_2O} = (13{,}325 - 12{,}717) \cdot 10^4 = 0{,}608 \cdot 10^4 \ \text{N/m}^2$$

$x_{Fe} = 1$ $x_{Fe_3O_4} = 1$ 2 fazy stałe

$$K_p = \frac{(\bar{p}_{H_2} / p^{\ominus})^4}{(\bar{p}_{H_2O} / p^{\ominus})^4} \qquad K_p = \left(\frac{12{,}717}{0{,}608}\right)^4 = (20{,}92)^4$$

Przykład: W reakcji $H_2 + J_2 \leftrightarrows 2HJ$ (odpowiednio reaguje 0,0162 kg i 0,746 kg w $V = 1m^3$) ustala się równowaga ($K_c = 50,25$);
stężenia początkowe

$$c^o_{J_2} = \frac{0,746kg}{254g} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ kmol·m}^{-3}; \; c^o_{H_2} = \frac{0,0162}{2} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol·m}^{-3}$$

Znane jest stężenie HJ w stanie równowagi

$$\bar{c}_{HJ} = \frac{0,721kg}{128g} = 5,64 \cdot 10^{-3} \text{ kmol·m}^{-3}$$

Obliczamy stężenie wodoru i jodu w stanie równowagi $\bar{c}_{H_2}$ i $\bar{c}_{J_2}$

Rozwiązanie:

$$\bar{c}_{H_2} = c^o_{H_2} - \frac{\bar{c}_{HJ}}{2} \qquad \bar{c}_{J_2} = c^o_{J_2} - \frac{\bar{c}_{HJ}}{2}$$

$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$

$5,28 \cdot 10^{-3}$ kmol·m^{-3} $\qquad$ $0,12 \cdot 10^{-3}$ kmol·m^{-3}

czyli 0,746 kg J_2 i 0,0162 kg H_2 w 1 m^3

$$K_c = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = \frac{\left[\frac{\bar{c}_{HJ}}{c^\Theta}\right]^2}{\left[\frac{\bar{c}_{H_2}}{c^\Theta}\right]\left[\frac{\bar{c}_{J_2}}{c^\Theta}\right]} = \frac{(5,64 \cdot 10^{-3})^2}{0,12 \cdot 5,28 \cdot 10^{-6}} = 50,25$$

Jak zmieni się stan równowagi po dodaniu 0,1kg J_2 i 0,005kg H_2 do układu

$$\bar{c}_{J_2} = \frac{0,746kg + 0,100kg}{254g} - \frac{x}{2} = 3,33 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{2} \text{ [kmol·m}^{-3}]$$

$$\bar{c}_{H_2} = \frac{0,0162kg + 0,005kg}{2g} - \frac{x}{2} = 10,6 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{2} \text{ [kmol·m}^{-3}]$$

$$\frac{x^2}{\left(3,33 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{2}\right)\left(10,6 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{2}\right)} = 50,25$$

~~$x_1 = 23,8 \cdot 10^{-3}$~~ $x_2 = 6,45 \cdot 10^{-3}$ i $\bar{c}_{HJ} = x_2 \cdot c^\Theta = 6,45 \cdot 10^{-3}$ [kmol·m^{-3}]

$\|$

0,825 kg

Przykład: Przy p = 1,01337·10^5 N/m^2, T = const w gazowej mieszaninie 1 mola HCl z 0,48 mola O_2 przebiegła reakcja $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$ (p = p$^\ominus$), do ustalenia się stanu równowagi, kiedy to $\bar{n}_{Cl_2} = \bar{n}_{H_2O} = 0{,}402$ kmol

Obliczamy: $K_p = \dfrac{(\bar{p}_{H_2O}/p^\ominus)^2\,(\bar{p}_{Cl_2}/p^\ominus)^2}{(\bar{p}_{HCl}/p^\ominus)^4\,(p_{O_2}/p^\ominus)}$

Rozwiązanie: $\bar{n}_{HCl} = 1 - 0{,}804 = 0{,}196$ kmol

$\bar{n}_{O_2} = 0{,}48 - 0{,}201 = 0{,}279$ kmol

Σn= 0,402 + 0,402 + 0,196+ 0,279 = 1,279kmol

$$\bar{p}_{H_2O}/p^\ominus = \frac{x_{H_2O}\cdot p}{p^\ominus} = \frac{0{,}402}{1{,}279} = 0{,}314$$

$$\bar{p}_{Cl_2}/p^\ominus = 0{,}314$$

$$\bar{p}_{HCl}/p^\ominus = 0{,}153 \qquad \bar{p}_{O_2}/p^\ominus = 0{,}218$$

$$K_p = \frac{(0{,}314)^2\,(0{,}314)^2}{(0{,}153)^4\;\;0{,}218} = 8{,}18\cdot 10 = 81{,}8$$

Przykład: Obliczenie stałej równowagi K_p, K_x i K_c dla reakcji

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

przy T = 1000 K i p = 5,06·10^5 N/m^2

($p_i = x_i\,p$; $p_i = c_i\,RT$ $c^\ominus = 1$ mol dm^{-3} = 10^3 mol m^{-3})

$$A^\ominus_{1000} = -\Delta_r G^\ominus_{1000} = -123{,}38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_{p(1000)} = \frac{-\Delta_r G^\ominus_{1000}}{RT} = \frac{-123380}{8{,}314\cdot 100} = -14{,}84$$

$K_{p(1000)} = 3{,}6\cdot 10^{-7}$

$$K_x = K_p\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\Sigma\nu_i} = 3{,}6\cdot 10^{-7}\left(\frac{5{,}06\cdot 10^5}{1{,}033\cdot 10^5}\right)^2 = = 9\cdot 10^{-6}$$

$$K_c = K_p\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{-\Sigma\nu_i} = = 3{,}6\cdot 10^{-7}\left(\frac{10^3\cdot 8{,}314\cdot 1000}{1{,}033\cdot 10^5}\right)^2 = 2{,}4\cdot 10^{-3}$$

Przykład: Stopień dysocjacji termicznej wody $H_2O \leftrightarrows H_2 + ½\ O_2$ przy $T = 1000$ K, $p = 1{,}01337 \cdot 10^5$ N/m^2 wynosi $\alpha_{(H_2O)} = 7 \cdot 10^{-7}$. Obliczyć $A^{\ominus}$.

Rozwiązanie: H_2O: $1-\alpha$; H_2: α; O_2: $\alpha/2$

Sumaryczna liczba czasteczek: $n = 1-\alpha+\alpha+\alpha/2 = 1+\alpha/2 = (\alpha+2)/2$

$$\bar{p}_{H_2} = p\frac{\alpha}{\frac{\alpha+2}{2}} = p\frac{2\alpha}{\alpha+2}$$

$$\bar{p}_{O_2} = p\frac{\frac{\alpha}{2}}{\frac{\alpha+2}{2}} = p\frac{\alpha}{\alpha+2}\quad p_{H_2O} = p\frac{1-\alpha}{\frac{\alpha+2}{2}} = \frac{2(1-\alpha)}{\alpha+2}$$

$$K_p = \frac{(\bar{p}_{H_2}/p^{\ominus})\,(\bar{p}_{O_2}/p^{\ominus})^{1/2}}{\bar{p}_{H_2O}/p^{\ominus}} = \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}\frac{2\alpha^{3/2}}{(2-2\alpha)(\alpha+2)^{3/2}} = 4\cdot 10^{-10}$$

$$A^{\ominus} = -\Delta G^{\ominus} = RT\ln K_p = 8314{,}7\cdot[\text{Jkmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}]\ 1000[\text{K}]\cdot 2{,}303\ \lg 4\cdot 10^{-10} =$$

$$= -\,1{,}15\cdot 10^8\ \text{J/kmol}$$

9.4. Zależność stałych równowagi reakcji chemicznych od T.

Wiemy już, że na wartość termodynamicznych stałych równowagi K_a, K_{ac} i K_{am} wpływa T i p, natomiast stała K_{ap} jest wyłącznie funkcją temperatury.

Matematyczny opis zależności termodynamicznych stałych równowagi od temperatury można otrzymać różniczkując odpowiednie równania definicyjne względem temperatury przy stałym ciśnieniu. I tak, dla stałej K_a (9-10) po zróżniczkowaniu przy uwzględnieniu zależności 8-16 lub 8-18:

$$\ln K_a(T,p) \overset{\text{def}}{=} -\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T,p)}{RT} \overset{\text{def}}{=} -\frac{\Sigma\nu_i\mu_i^{\ominus}(T,p)}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T,p)}{T}\right)\right]_p = -\frac{1}{R}\left[\Sigma\nu_i\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\ominus}(T,p)}{T}\right)\right]_p$$

otrzymamy ***równanie izobary van't Hoffa w postaci***:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^{\ominus}(T,p)}{RT^2}\ \left(=\frac{1}{R}\Sigma\nu_i\frac{H_{m,i}}{T^2}\right) \qquad 9\text{-}18$$

gdzie: $\Delta_r H^{\ominus}(T,p)$ - standardowa entalpia reakcji pod dowolnym p.

Z kolei $\ln K_{ap}(T) \overset{def}{=} -\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T)}{RT} \overset{def}{=} -\frac{\Sigma \nu_i \mu_i^{\ominus}(T)}{RT}$ i zatem

$$\frac{\partial \ln K_{ap}}{\partial T} = \frac{\Delta_r H_p^{\ominus}(T)}{RT^2} \qquad 9\text{-}19$$

gdzie: $\Delta_r H_p^{\ominus}(T)$ - standardowa entalpia reakcji przy $p^{\ominus}$ = 101,32 kPa.

Z równań izobary van't Hoffa (9-18 i 9-19) wynika, że:

- jeżeli standardowa entalpia reakcji jest ujemna, $\Delta_r H^{\ominus} < 0$ to

$$\frac{d \ln K_a}{dT} < 0 \qquad \text{i tym samym} \qquad \frac{dK_a}{dT} < 0$$

- wzrostowi temperatury towarzyszy zmniejszenie się wartości stałej K_a reakcji egzoenergetycznej, co oznacza przesunięcie stanu równowagi w kierunku substratów.

- jeżeli standardowa entalpia reakcji jest dodatnia, $\Delta_r H^{\ominus} > 0$ to

$$\frac{d \ln K_a}{dT} > 0 \qquad \text{i tym samym} \qquad \frac{dK_a}{dT} > 0$$

- przy wzroście temperatury następuje wzrost wartości stałej K_a reakcji endoenergetycznej, co oznacza przesunięcie stanu równowagi reakcji w kierunku produktów.

Równanie izobary van't Hoffa można wykorzystać dla obliczenia ciepła reakcji $\Delta_r H^{\ominus}$ np. na podstawie zmiany K_a z T lub do obliczenia zmiany K_a z T i do wyznaczenia termodynamicznej stałej równowagi w dowolnej temperaturze, K_a (T_2), jeżeli znane jest $\Delta_r H^{\ominus}$ i stała równowagi w innej temperaturze, K_a (T_1).

Przy założeniu, że w rozważanym zakresie temperatury $\Delta_r H^{\ominus}$ nie zmienia się z T po całkowaniu otrzymamy:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_a = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT^2} dT$$

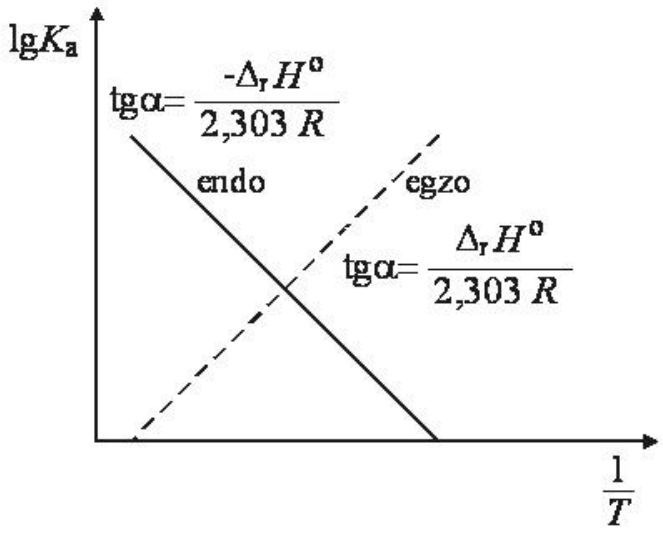
$$\ln K_a(T_2) - \ln K_a(T_1) = \ln \frac{K_a(T_2)}{K_a(T_1)} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) \Bigg|_{T_1}^{T_2} =$$

$$= -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \qquad 9\text{-}20$$

skąd

$$\ln K_a(T_2) = \ln K_a(T_1) - \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln K_a(T_1) + \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \qquad 9\text{-}20a$$

Zauważamy, co pokazuje rys. 9.1, że ln K_a = 2,303 log K_a rośnie liniowo wraz ze zmniejszaniem się wartości 1/T (tj przy podwyższaniu temperatury) w przypadku procesów endoenergetycznych. Natomiast dla procesów egzoenergetycznych log K_a rośnie liniowo przy zwiększaniu się 1/T (tj wraz z obniżaniem temperatury).
W układzie współrzędnych lg K_a i 1/T, współczynnik kierunkowy dla reakcji endoenergetycznych wynosi $-\Delta_r H^\ominus/2{,}303RT$ a dla reakcji egzoenergetycznych jest równy $\Delta_r H^\ominus/2{,}303RT$.



Rys. 9.1 Zależność log K_a od 1/T

Dla reakcji przebiegającej przy udziale reagentów w fazie gazowej wobec zależności:

$$K_{ac}(T) = K_{ap}\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{-\Sigma\nu_i}$$

z różniczkowania względem temperatury przy V = const wynika ***równanie izochory van't Hoffaw postaci***:

$$\left(\frac{d\ln K_{ac}}{dT}\right)_V = \frac{d\ln K_{ap}}{dT} - \frac{\Sigma\nu_i\, d\ln T}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Sigma\nu_i(RT)}{RT^2} = \frac{\Delta_r U^\ominus}{RT^2} \qquad 9\text{-}21$$

gdzie: $\Delta U^\ominus = q_V^\ominus$ - ciepło standardowe reakcji w stałej objętości.
Odpowiednio po całkowaniu w przedziale temperatur od T_1 do T_2, przy założeniu niezmienności $\Delta_r U^\ominus$:

$$\ln\frac{K_{ac}(T_2)}{K_{ac}(T_1)} = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Analogiczne zależności można wyprowadzić również dla stałych przybliżonych. Na przykład, wzór wiążący K_a i K_x ma postać:

$$\ln K_x = \ln K_a - \Sigma\nu_i \ln\gamma_i$$

i z różniczkowania tego wyrażenia względem temperatury wynika:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p - \Sigma\nu_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\Sigma\nu_i H_i^{\ominus}}{RT^2} - \frac{\Sigma\nu_i (H_i^{\ominus} - H_i)}{RT^2} =$$

$$= \frac{\Sigma\nu_i H_i}{RT^2} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \qquad 9\text{-}21a$$

gdzie: $\Delta_r H$- rzeczywista entalpia reakcji

9.5. Zależność stałych równowagi od ciśnienia

Z różniczkowania względem ciśnienia równania definicyjnego dla termodynamicznej stałej równowagi, K_a, przy założeniu stałej temperatury wynika zależność znana pod nazwą ***izotermą van Laara-Plancka***:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta_r G^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta_r V^{\ominus}}{RT} \qquad 9\text{-}22$$

gdzie: $\Delta_r V^{\ominus} = \Sigma\nu_i V_i^{o}$ - standardowa objętość reakcji.

Jest oczywistym, że ciśnienie jest nieistotne dla stanu równowagi reakcji przy niezmienności sumarycznej objętości reagentów w trakcie reakcji, $\Delta_r V^{\ominus} \approx 0$. Stała równowagi K_a i każda inna nie zależy wtedy od ciśnienia w układzie. Warunek ten jest spełniony dla reakcji przebiegających w fazie ciekłej lub stałej. W innym przypadku, a więc przy zmianie objętości układu w wyniku reakcji, $\Delta_r V^{\ominus} \neq 0$, trzeba uwzględnić wpływ ciśnienia na wartość stałej równowagi. Przy założeniu, że w reakcji uczestniczą gazy doskonałe i ich objętość molową opisuje wyrażenie $V_{m,i}^{o} = RT/p$ skąd $\Delta_r V^{\ominus} = \Sigma\nu_i \frac{RT}{p}$ to o wpływie ciśnienia na wartość stałej równowagi decyduje różnica współczynników stechiometrycznych gazowych produktów i substratów:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Sigma\nu_i}{p} \qquad 9\text{-}22a$$

Jeżeli w trakcie reakcji zwiększa się objętość reagentów gazowych, $\Sigma\nu_i > 0$***, to wzrost ciśnienia powoduje spadek wartości*** K_a***, czyli przesunięcie równowagi w kierunku substratów. Natomiast przy*** $\Sigma\nu_i < 0$***, wzrost ciśnienia prowadzi do zwiększenia wartości*** K_a***, czyli powoduje przesunięcie równowagi w kierunku produktów.***

Po rozdzieleniu zmiennych i całkowaniu:

$$\int_{p_1}^{p_2} d\ln K_a = -\Sigma\nu_i \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$\ln \frac{K_a(p_2)}{K_a(p_1)} = -\Sigma\nu_i \ln \frac{p_2}{p_1} = \Sigma\nu_i \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad 9\text{-}23$$

skąd otrzymujemy równanie pozwalające na obliczenie termodynamicznej stałej równowagi przy dowolnej wartości ciśnienia, jeżeli znana jest odpowiednia stała równowagi przy innym ciśnieniu:

$$\ln K_a(p_2) = \ln K_a(p_1) + \Sigma\nu_i \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad 9\text{-}23a$$

Z kolei z różniczkowania względem ciśnienia równania definicyjnego dla stałej K_x wynika:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T - \Sigma\nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \qquad 9\text{-}24$$

$$= -\frac{\Sigma\nu_i V_i^{\ominus}}{RT} - \frac{\Sigma\nu_i \left(V_i - V_i^{\ominus}\right)}{RT} = \frac{-\Sigma\nu_i V_i}{RT} = \frac{-\Delta_r V}{RT}$$

gdzie: $\Delta_r V$ to rzeczywista objętość reakcji.

Wszystkie trzy zależności izobara i izochora van't Hoffa oraz izoterma van Laara-Plancka udowadniają istnienie prawidłowości nazwanej regułą przekory Le Chateliera i Brauna: jeżeli na układ znajdujący się w stanie równowagi działa jakiś czynnik zewnętrzny, to powoduje takie przesunięcie stanu równowagi, które częściowo zmniejsza efekt działania tego czynnika.

Przykład: Wpływ temperatury. Załóżmy, że układ CO, O_2 i CO_2 znajduje się w stanie równowagi, co oznacza równowagę w egzoenergetycznej reakcji: $CO+1/2O_2 = CO_2$. Po doprowadzeniu ciepła i wzroście T układu, stała K_x ulegnie zmniejszeniu, ponieważ:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} < 0$$

Oznacza to przesuniecie równowagi w kierunku substratów, a więc pewna ilość CO_2 ulegnie rozpadowi. Ponieważ jednak w reakcji rozpadu CO_2 następuje pochłanianie pewnej ilości dostarczonego ciepła, to w rezultacie wzrost T będzie mniejszy niż w przypadku nieobecności tej reakcji. Tym samym zmiany zachodzące w układzie częściowo zmniejszą działanie czynnika zewnętrznego.

Przykład: Wpływ ciśnienia na równowagę reakcji przebiegającej w fazie gazowej (gazy doskonałe) można pokazać na przykładzie reakcji A = 2B. Załóżmy, że przed rozpoczęciem reakcji znajdowało się w zamkniętym układzie n moli substancji A i zero moli substancji B. Po ustaleniu się stanu równowagi w wymienionej reakcji będzie się znajdować w układzie $(1-\alpha)n$ moli substratu A, ponieważ αn moli przereagowało dając $2\alpha n$ moli produktu B - sumarycznie $(1-\alpha)n+2\alpha n$ moli reagentów. Ułamki molowe obu reagentów, A i B, opisują wyrażenia:

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

$$x_B = 1 - x_A = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Zatem $K_{ap} = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{p^2 x_B^2}{p x_A} = \frac{(\frac{2\alpha}{1+\alpha})^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$

i stąd współczynnik postępu reakcji opisuje wyrażenie: $\alpha = (\frac{K_{ap}}{4p+K_{ap}})^{1/2}$

Zauważamy, że wzrost ciśnienia w układzie spowoduje zmniejszenie współczynnika postępu reakcji α, czyli przesuniecie równowagi reakcji w kierunku substratu A. Przy tym jednak pewien ubytek produktu B, zgodnie z regułą przekory, doprowadzi do pewnego obniżenia ciśnienia w stosunku do ciśnienia przy kompresji bez reakcji.

10. Warunki równowagi w układach wieloskładnikowych i wielofazowych

10.1. Reguła faz Gibbsa

Wiele zjawisk w przyrodzie związanych jest z współistnieniem ze sobą różnych faz, a także z przemianami fazowymi polegającymi na zmianie stanu skupienia (topnienie, parowanie, sublimacja) zarówno w układach jednoskładnikowych jak i wieloskładnikowych, na ogół o stałym składzie chemicznym.

Bardzo ważne jest określenie warunku równowagi termodynamicznej w przemianach fazowych, które formalnie można traktować jako proces wymiany składnika między fazami. Przejście danej substancji z fazy j do fazy f odbywać się może do momentu ustalenia się stanu równowagi układu, oznaczającego spełnienie równości: $\Delta G = \sum_i \sum_j n_i^j \mu_i^j = 0$ przy określonych warunkach p i T.

Tak więc warunkiem izotermiczno-izobarycznej równowagi fazowej jest równość potencjałów chemicznych substancji czystej (w przypadku układu jednoskładnikowego) lub każdego składnika z osobna (w przypadku układów wieloskładnikowych) we wszystkich fazach danego układu.

***Jeżeli, że w układzie zbudowanym z (k) składników występuje (f) faz to warunek równowagi jest wyrażony przez k (f –1) równości potencjałów chemicznych (molowych entalpii swobodnych)**:*

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = ... = \mu_1^f$$
$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = ... = \mu_2^f \qquad 10\text{-}1$$
$$.....$$
$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \mu_k^3 = ... = \mu_k^f$$

Na przykład warunkiem aby ciekła woda znajdowała się w równowadze z lodem i par jest równość potencjałów chemicznych tej substancji we wszystkich trzech fazach: $\mu_{H_2O}^{\text{lód}} = \mu_{H_2O}^{\text{ciecz}} = \mu_{H_2O}^{\text{para}}$.

Niezależnymi zmiennymi intensywnymi określającymi stan układu k-składnikowego i f-fazowego, obok temperatury i ciśnienia, jest stężenie (k–1) składników niezależnych w każdej z faz z osobna. Stężenie pozostałego składnika w każdej z faz wynika z uzupełnienia do jedności (ułamki molowe, $x_k = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i$) i nie jest zatem parametrem niezależnym. Sumarycznie, w całym układzie jest f (k–1) niezależnych zmiennych stężeniowych. Łącznie ze zmiennymi *p* i *T* liczba wszystkich niezależnych zmiennych intensywnych wynosi f (k–1)+2.

***Różnica liczby zmiennych niezależnych i liczby warunków równowagi nosi nazwę liczby stopni swobody układu (s)*:**

$$s = [f\,(k-1)+2] - [k\,(f-1)] = k - f + 2 \qquad 10\text{-}2$$

Liczba stopni swobody układu określa liczbę zmiennych parametrów układu, których wartość można zmienić (w pewnych granicach) nie powodując zmiany liczby faz. Przy przejściu do nowego stanu równowagi zmieni się jednak ilość substancji w poszczególnych fazach istniejących w układzie.

Związek pomiędzy liczbą swobody (s) a liczbą faz (f) i składników niezależnych (k) nosi nazwę reguły faz Gibbsa .

Zauważmy, że w przypadku równości liczby zmiennych opisujących stan układu i liczby wiążących je równań: f (k–1)+2 = k (f–1) liczba stopni swobody jest równa zeru i zatem stan równowagi fazowej w układzie może się ustalić wyłącznie przy ściśle określonym doborze wartości każdej ze zmiennych. Jeśli natomiast zmiennych jest więcej od liczby wiążących je równań: *f* (k–1)+2 > k (f–1) to stan równowagi można zrealizować zachowując pewną swobodę w doborze warunków, w jakich znajduje się układ. Trzeba przy tym pamiętać, że w przypadku zmiany wartości chociażby jednej zmiennej ponad liczbę stopni swobody musi jednocześnie nastąpić zmniejszenie liczby faz w układzie w trakcie ustalania się nowego stanu równowagi.

Uwaga: Jeżeli w układzie wielofazowym zachodzi reakcja chemiczna to dodatkowych związków między stężeniami dostarczają równania stechiometryczne odpowiednie dla tej reakcji. Warunek równowagi reakcji w układzie wielofazowym ma postać: $\sum_j^f \sum_i^k \nu_i^j \mu_i^j = 0$. Z kolei warunek samorzutnego przebiegu reakcji podaje nierówność: $\sum_j^f \sum_i^k \nu_i^j \mu_i^j < 0$.

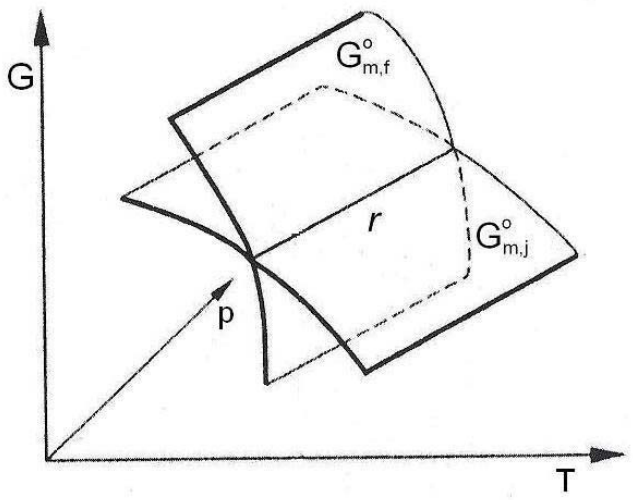
Znaczenie praktyczne reguły faz: określenie maksymalnej liczby faz mogących współistnieć w rozpatrywanym układzie oraz liczby zmiennych, których wartość można zmieniać, zmieniając tym samym stan układu przy niezmiennej liczbie faz.

10.2. Zastosowanie reguły faz. Układy jednoskładnikowe: k = 1; s = 3 - f

Układy jednoskładnikowe mogą zawierać 1, 2, lub maksymalnie 3 fazy. Reguła faz zastosowana do opisu układów jednoskładnikowych stwierdza, że maksymalna liczba stopni swobody takich układów wynosi s = 3–f. Oznacza to, że ***gdy w układach jednoskładnikowych występuje jedna faza (f= 1***) (np. woda ciekła) ***to wtedy s = 2*** a więc dwa parametry stanu układu można zmieniać w dowolny sposób. Aby ***dwie fazy (f = 2) układu jednoskładnikowego*** (np. woda ciekła i para wodna lub woda ciekła i lód)) pozostawały w stanie równowagi to (*s* = 1–2+2=1) i w dowolny sposób ***można zmieniać tylko jeden parametr stanu układu***. Zmiana lub ustalenie p to pociąga za sobą zmianę lub ustalenie temperatury nazywanej temperaturą przejścia fazowego T_{pf} i odwrotnie. Z kolei ***liczba stopni swobody jest równa zeru (s = 0) gdy w układzie jednoskładnikowym występują trzy fazy, f_{max} = 3*** (woda ciekła, para wodna i lód). Oznacza to, że stan równowagi występuje przy ściśle określonych warunkach p i T.
Jeżeli zniknie jedna z faz (np. lód i pozostanie tylko woda w kontakcie z parą wodną) to układ uzyska jeden stopień swobody i wówczas ponownie można zmieniać p lub T.

10.2.1. Diagramy fazowe w układzie jednoskładnikowym (parowanie, topnienie, sublimacja)

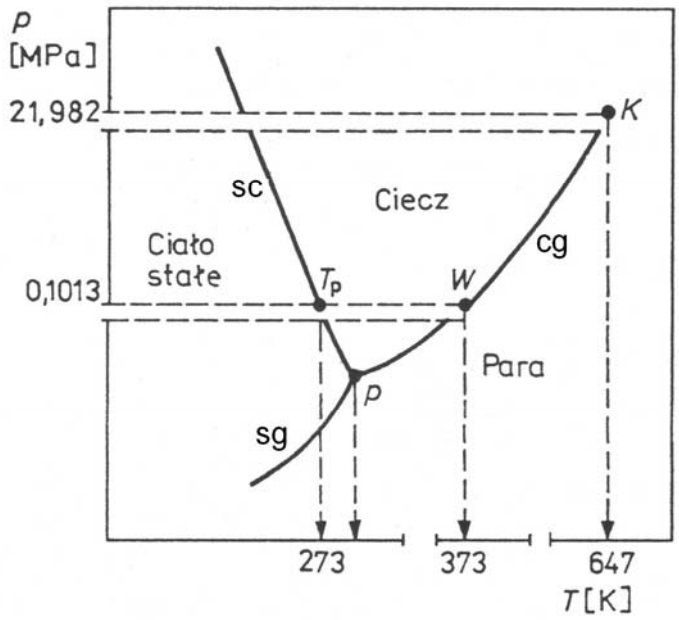
Diagramy fazowe, przestrzenne lub na płaszczyźnie, są prostym sposobem przedstawiania fizycznych zmian stanu układu, pokazują obszary p i T, w których różne fazy danej substancji są termodynamicznie trwałe oraz warunki równowagi w układach wielofazowych.
W przestrzennym układzie współrzędnych (G, T, p) obrazem molowej entalpii swobodnej (potencjału chemicznego) czystej substancji (np. wody), tworzącej układ jednoskładnikowy w pewnym trwałym stanie fazowym „j" jest pewna powierzchnia $[G^{o}_{m,j}(T,p)]$, a dla tej samej substancji w innym stanie fazowym f – inna powierzchnia $[G^{o}_{m,f}(T,p)]$, co pokazuje rys.10.1**.** Jeżeli w układzie obecna jest tylko jedna faza to liczba stopni swobody jest równa 2, a więc T i p można zmieniać niezależnie w dowolny sposób. Dwie fazy danej substancji będą współistniały w równowadze wyłącznie przy takich wartościach p i T, przy których ich molowe entalpie swobodne (potencjały chemiczne) są jednakowe. W obrazie geometrycznym warunek ten jest spełniony na linii przecięcia się powierzchni entalpii swobodnych tych faz (patrz rysunek). Przy współistnieniu dwu faz w równowadze układ jednoskładnikowy posiada tylko jeden stopień swobody (s = 1), co oznacza, że stan równowagi przy pewnej ustalonej wartości ciśnienia zachowany jest wyłącznie przy określonej wartości temperatury. Również odwrotnie, przy pewnej ustalonej temperaturze warynek równowagi obu faz spełniony jest wyłącznie przy pewnej określonej wartości ciśnienia. Wykonując rzut lini przecięcia się powierzchni entalpii swobodnych dwu faz na płaszczyznę o współrzędnych p, T otrzymuje się wykres ***linii równowagi fazowej (r).***



Rys. 10.1 Molowa entalpia swobodna fazy j i f w układzie jednoskładnikowym jako funkcja ciśnienia i temperatury [1].

W praktyce rozpatruje się rzuty linii równowagi fazowej na płaszczyznę. Po sporządzeniu rzutu na płaszczyznę linii przecięcia się każdych kolejnych dwu powierzchni entalpii swobodnej właściwej dla współistnienia fazy gazowej z fazą ciekłą i z fazą stałą oraz współistnienia ciekłej z fazą stałą (tzw. linii równowagi fazowej) powstaje wykres przedstawiający zależność miedzy p i T dla stanów równowagi między poszczególnymi fazami układu jednoskładnikowego. Jak widać na rys. 10.2, ***linie równowagi fazowej*** we współrzędnych p,T dzielą płaszczyznę na 3 pola obrazujące występowanie tylko jednej z trzech faz: stałej, ciekłej lub gazowej. ***Z parametrów linii równowagi fazowej można odczytać wartości p i T, przy jakich dwie fazy występują obok siebie w stanie równowagi.*** Na przedstawionym dla przykładu wykresie fazowym wody można odczytać jak zmienia się prężność pary nad fazą ciekłą (krzywa cg) i nad fazą stałą (krzywa sg) przy zmianie T oraz jak temperatura topnienia - krzepnięcia zmienia się z p (krzywa sc). I tak stwierdzamy, że temperatura wrzenia czystej substancji maleje wraz z obniżaniem ciśnienia. Np. woda przy p = 101,3 kPa wrze w temp. 373 K, ale na wysokości 12 km nad ziemią, przy ciśnieniu p = 20 kPa wrze już w temp. 333K. Można też zauważyć, że lód topi się przy 273K pod ciśnieniem 101,3 kPa ale wraz z podwyższaniem ciśnienia obniża się temperatura topnienia lodu. Jest to cecha charakterystyczna takich układów, w przypadku których objętość molowa fazy ciekłej jest mniejsza niż fazy stałej, $V_{m(faza\ ciekła)} < V_{m(faza\ stała)}$. Jeżeli jednak objętość molowa fazy ciekłej jest wieksza niż fazy stałej, $V_{m(faza\ ciekła)} > V_{m(faza\ stała)}$, to wraz z podwyższaniem ciśnienia rośnie temperatura topnienia.

Zauważamy, że ***współrzędne punktu przecięcia trzech linii właściwych dla równowagi każdej z dwóch faz (sc, sg, cg) określają jednoznacznie wartość p i T, przy których występują wszystkie trzy fazy w równowadze***. ***Zgodnie z regułą faz układ ma wtedy zero stopni swobody.*** W rozpatrywanym układzie lód, woda ciekła i para istnieją wyłącznie przy T= 273,16K i p = 0,611 kPa. Mówi się wtedy o punkcie potrójnym układu. Punkt potrójny określa najniższe ciśnienie, przy którym w danej temperaturze możliwe jest istnienie fazy ciekłej.



Rys.10.2 Diagram fazowy wody a) krzywa parowania b) krzywa topnienia c) krzywa sublimacji. P – punkt potrójny (0,61 kPa, 0,01K); K – punkt krytyczny (21,98 MPa, 647 K)

10.2.2. Współistnienie dwóch faz w układzie jednoskładnikowym. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Wiemy już, że zamknięty jedno-składnikowy układ dwufazowy, np. ciecz-para nasycona, ma w stanie równowagi tylko jeden stopień swobody. Zatem każdej temperaturze odpowiada ściśle określona wartość prężności pary nasyconej.

Zależność między p i T w zamkniętym jedno-składnikowym układzie dwufazowym, opisuje równanie Clausiusa-Clapeyrona (C-C).

Punktem wyjścia do wyprowadzenia równania C-C jest termodynamiczny warunek równowagi polegający na równości potencjałów chemicznych danej substancji w obu fazach, przy danych warunkach p i T (równanie 10-1):

$$\mu_i^j = \mu_i^f$$

co jest równoważne równości molowych entalpii swobodnych danego składnika w obu fazach :

$$G_{m,i}^j = G_{m,i}^f$$

Jeżeli na rozważany jednoskładnikowy układ zawierający dwie fazy w równowadze (s = 1) podziała jakiś czynnik zewnętrzny, np. dostarczone ciepło spowoduje zwiększenie temperatury układu o wartość dT, to musi to spowodować odpowiednią zmianę ciśnienia w układzie o wartość dp. Odpowiednio do tych zmian ulegną zmianie również wartości potencjałów chemicznych danej substancji w obu fazach. Jednak przy założeniu, że w układzie utrzymuje się równowaga fazowa, oznacza to nadal równość wartości potencjałów chemicznych w obu fazach, co jest możliwe tylko wtedy jeżeli potencjał chemiczny danej substancji w każdej z faz ulegnie zmianie o taką samą wartość:

$$d\mu_i^j = d\mu_i^f \qquad 10\text{-}3$$

A ponieważ $d\mu_i = dG_{m,i}$ i w procesach znajdujących się w stanie równowagi, przy $w_e = 0$, dG = -SdT+ *Vdp* + (7-17), to zmianę potencjału chemicznego w każdej z faz układu zamkniętego (bez reakcji chemicznej) wyraża równanie:

$$d\mu_i = - S_{m,i}\, dT + V_{m,i}\, dp$$

gdzie: $S_{m,i}$ i $V_{m,i}$ to odpowiednio entropia molowa i objętość molowa
Zatem równanie 10-3 przyjmuje postać:

$$S^j_{m,i} dT + V^j_{m,i} dp = S^f_{m,i} dT + V^f_{m,i} dp \qquad 10\text{-}4$$

lub $$(V^f_{m,i} - V^j_{m,i})dp = (S^f_{m,i} - S^j_{m,i})dT \qquad 10\text{-}5$$

gdzie: $(V^f_{m,i} - V^j_{m,i}) = \Delta_{pf} V$ i $(S^f_{m,i} - S^j_{m,i}) = \Delta_{pf} S$ to zmiana objętości molowej i entropii przy przejściu składnika miedzy fazami.

Stąd po przekształceniu otrzymujemy różniczkową postać zależności między ciśnieniem (prężnością pary nasyconej) i temperaturą takiego układu jednoskładnikowego, w którym w równowadze znajdują się dwie fazy właściwe dla danego rodzaju przemiany fazowej (ciecz - para, ciało stałe - ciecz lub ciało stałe - para)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_G = \frac{S^f_{m,i} - S^j_{m,i}}{V^f_{m,i} - V^j_{m,i}} = \frac{\Delta_{p.f} S_.}{\Delta_{p.f.} V} \qquad 10.6$$

A ponieważ entropia przemiany fazowej jest równa ilorazowi entalpii przemiany fazowej ($\Delta_{p.f.} H$) i temperatury tej przemiany (z II zasady termodynamiki):

$$\Delta_{p.f.} S = \frac{\Delta_{p.f.} H}{T_{p.f.}}$$

to równanie 10-6 można zapisać w postaci znanej pod nazwą równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_G = \frac{\Delta_{p.f.} H}{T_{p.f.} \Delta_{p.f.} V} \qquad 10\text{-}7$$

Korzystając z równania Clausiusa-Clapeyrona można wyznaczyć molową entalpię (ciepło molowe) przemiany fazowej a także obliczyć zmianę temperatury przemiany fazowej pod wpływem zmiany ciśnienia.

Oczywiście efekt cieplny przejścia fazowego może być dodatni bądź ujemny, w zależności od kierunku, w którym zachodzi dana przemiana. Z równania Clausiusa-Clapeyrona wynika, że:

1) $\left(\frac{dp}{dT}\right)_G > 0$ przy $\Delta_{p.f.}H > 0$ i $\Delta_{p.f.}V > 0$ lub $\Delta_{p.f.}H < 0$ i $\Delta_{p.f.}V < 0$,

2) $\left(\frac{dp}{dT}\right)_G < 0$ przy $\Delta_{p.f.}H > 0$ a $\Delta_{p.f.}V < 0$ (np. dla topnienia lodu) lub $\Delta_{p.f.}H < 0$ i $\Delta_{p.f.}V > 0$.

Tabela 5 podaje dla przykładu molową entalpię parowania ($\Delta_{par}H$) i molową entalpię topnienia ($\Delta_{top}H$) kilku wybranych substancji pod ciśnieniem 101,3 kPa.

Tab.5. Molowa entalpia parowania i topnienia przy p = 101,3 kPa

Substancja	$\Delta_{par}H$ [kJ mol^{-1}]	Temperatura wrzenia [K]	$\Delta_{top}H$ [kJ mol^{-1}	Temperatura topnienia [K]
Woda	40,7	373,2	6,0	273,2
etanol	43,5	351,5	4,6	158,7
aceton	29,1	329,1	5,7	177,8

10.2.2.1. Równowaga ciecz–para nasycona i ciało stałe-para nasycona

Dla układów ciecz-para i ciało stałe-para równanie Clausiusa-Clapeyrona zapisujemy następująco:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{par}H}{T\Delta_{par}V} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{subl}H}{T\Delta_{subl}V} \qquad \text{10-7a}$$

Ponieważ objętość cieczy i ciała stałego jest znacznie mniejsza od objętości pary, można przyjąć, że różnica molowych objętości obu faz jest równa w przybliżeniu molowej objętości pary: $\Delta_{par}V = V_m(g)$ i $\Delta_{subl}V = V_m(g)$

Przy założeniu, że para zachowuje się jak gaz doskonały, równanie Clausiusa-Clapeyrona dla układu ciecz-para przyjmuje postać:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{par}H}{T\,V_m(g)} = \frac{\Delta_{par}H}{T\frac{RT}{p}} = \frac{p\cdot\Delta_{par}H}{R\,T^2} \qquad \text{10-8}$$

Stąd: $$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{par}H}{R\,T^2} \qquad \text{10-8a}$$

Powyższe wyrażenie opisuje zależność między ciśnieniem pary nasyconej nad cieczą lub ciałem stałym a temperaturą i pozwala na określenie zarówno molowego ciepła parowania jak i prężności pary nasyconej nad cieczą w zależności od temperatury.

Po rozdzieleniu zmiennych w równaniu 10-8:

$$d\ln p = \frac{\Delta_{par}H}{R\,T^2}\,dT$$

z całkowania przy założeniu że entalpia przemiany fazowej jest w przybliżeniu stała dla rozważanego przedziału temperatur wynika:

$$\ln p\Big|_{p_1}^{p_2} = -\frac{\Delta_{par}H}{R\,T}\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{par}H}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad 10\text{-}9$$

lub $$\ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta_{par}H}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad 10\text{-}9a$$

względnie:

$$p_2 = p_1 \exp\left[\frac{\Delta_{par}H}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)\right] \qquad 10\text{-}9b$$

Jak widać, ***znając prężność pary nad cieczą już przy dwóch wartościach T można oszacować molową entalpię parowania***, czyli ilość ciepła potrzebna do przejścia 1 mola cieczy w parę. Oczywiście są to dane przybliżone, ponieważ, jak wiadomo, ciepło parowania w pewnym stopniu zmienia się wraz z T. ***Można też posłużyć się równaniem 10-9a lub 10-9b, aby obliczyć przybliżoną prężność pary nasyconej nad fazą stałą lub ciekłą w danej temperaturze, jeżeli znana jest prężność pary w innej temperaturze.*** Na tej podstawie wyznaczana jest np.entalpia parowania eteru z pomiarów ciśnienia jego pary nasyconej w różnych temperaturach [4].

Analogiczna zależność jest słuszna dla przemiany fazowej ciała stałego w parę.

10.2.2.2. Równowaga ciało stałe – ciecz:

Równanie Clausiusa-Clapeyrona dla dwufazowego układu jednoskładnikowego ciało stałe-ciecz ma analogiczną postać jak dla układów ciecz-para i ciało stałe-para :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{top}H}{T_{top}\Delta_{top}V} \qquad 10\text{-}10$$

Entalpia topnienia jest na ogół dodatnia. Jeśli więc $\Delta_{top}V$ jest dodatnie (dla większości substancji objętość molowa fazy ciekłej jest większa niż fazy stałej, $V_m(c) > V_m(s)$ to dp/dT jest również dodatnie i wraz z podwyższaniem ciśnienia ulega podwyższeniu temperatura topnienia (i odwrotnie).

Natomiast, kiedy $\Delta_{top}V$ jest ujemne (lód-woda, $V_m(c) < V_m(s)$), to dp/dT jest ujemne (patrz diagram fazowy wody i lodu rozdz. 10.2.1, rys. 10-2). Oznacza to, że wzrost ciśnienia powoduje obniżenie temperatury topnienia

Przykład: Lód topi się w temperaturze 273,2 K przy p 1,032 105 Nm^{-2}. O ile zmieni się temperatura topnienia lodu przy p = 1000 atm = 1,0132 10^8 Nm^{-2}. Dana jest gęstość lodu d_l = 0,917 10^6 g m^{-3} i gęstość wody d_W = 0,9998 10^6 g m^{-3} oraz gramowe ciepło topnienia wody l_{topn} = 333,9 J g^{-1}.

Rozwiązanie: Z równania 10-10 wynika: $\Delta T = \frac{T_{top}\Delta_{top}V}{\Delta_{top}H}\Delta p$

$$\Delta_{top}V = \frac{M_w}{d_w} - \frac{M_w}{d_L} = \frac{18}{0{,}9998\cdot 10^6} - \frac{18}{0{,}917\cdot 10^6} = -18\cdot 0{,}0903\cdot 10^{-6}\ m^3$$

$$\Delta_{top}H = M_w\, l_{topn} = 18\cdot 333{,}9\ J$$

$$\Delta T = -\frac{273{,}2\cdot(18\cdot 0{,}0903)\cdot 1{,}0132\cdot 10^8}{(18\cdot 333{,}9)}\ \frac{K\cdot m^3\cdot N\cdot m^{-2}}{J} = -\ 8\ K$$

10.2.3 Analiza termiczna

Przebieg przemian fazowych można obserwować ochładzając badaną próbę w warunkach ustalonego odpływu ciepła i rejestrując zmianę temperatury. W momencie przemiany fazowej stwierdza się ustalenie temperatury w wyniku wydzielającego się ciepła krzepnięcia, równoważącego straty cieplne. Po całkowitym skrzepnięciu temperatura układu ponownie maleje [1,2].

10.3 Układy dwuskładnikowe i trójskładnikowe

Opisując stan układów ***dwuskładnikowych*** (k = 2) trzeba znać nie tylko p i T, ale także wartość stężenia jednego składnika w każdej z faz, a więc w sumie k + 2 zmiennych. Z reguły faz wynika, że liczba zmiennych niezależnych (stopni swobody) wynosi w tym przypadku *s* = 4 – f. Jeżeli więc w układzie występuje tylko jedna faza to s_{max} = 3. Przy s = 0 w układzie dwuskładnikowym mogą występować maksymalnie 4 fazy (f_{max} = 4).

Jeżeli jeden stopień swobody zostaje dla uproszczenia ustalony, np. ciśnienie, to z reguły faz Gibbsa wynika: s’ = 3–f. Wtedy związek między dwoma pozostałymi zmiennymi niezależnymi można zilustrować na płaszczyźnie. Są to na ogół diagramy fazowe typu skład fazy - temperatura.

Opisując ***stan układów trójskładnikowych*** (k = 3) trzeba podać nie tylko p i T, ale też wartość stężenia dwu składników w każdej z faz. Z reguły faz wynika, że liczba zmiennych niezależnych (stopni swobody) wynosi w tym przypadku *s* = 5 – f. Tak więc, jeżeli w układzie występuje tylko jedna faza to s_{max} = 4. Pozostałe zmienne są powiązane relacjami charakterystycznymi dla danego układu. Przy s = 0 w układzie dwuskładnikowym może wystąpić maksymalnie 5 faz (f_{max} = 5). Przedstawiając diagramy fazowe układów trójskładnikowych, na ogół dla uproszczenia przyjmuje się, że temperatura i ciśnienie są stałe a rozważa się jedynie wpływ zmiany stężenia składników układu na jego stan równowagi. Diagram fazowy dla takich układów ma kształt trójkąta równobocznego (trójkąt stężeń Gibbsa). (Przykłady diagramów fazowych - patrz [1, 2, 3, 4]).

10.3.1. Stała równowagi fazowej w wieloskładnikowym układzie dwufazowym

Stosując postulat równowagi fazowej w warunkach izotermiczno-izobarycznych do wieloskładnikowego układu dwufazowego (równość potencjałów chemicznych) trzeba pamiętać, że potencjał chemiczny każdego składnika w obu fazach jest określony przez aktywność tego składnika:

$$\mu_i^{\ominus(j)} + RT \ln \frac{\bar{a}_i^{(j)}}{x_i^{\ominus}} = \mu_i^{\ominus(f)} + RT \ln \frac{\bar{a}_i^{(f)}}{x_i^{\ominus}} \qquad 10\text{-}11$$

gdzie: $\mu_i^{\ominus,(j)}$, $\mu_i^{\ominus,(f)}$ – standardowe potencjały chemiczne substancji (i) w fazie (j) i w fazie (f); $a_i^{(j)}, a_i^{(f)}$ – aktywność substancji (i) w fazie (j) i (f), odniesiona do wybranego stanu odniesienia - ($x^{\ominus}$, $c^{\ominus}$ lub $m^{\ominus}$).

Wynika stąd:

$$\ln \frac{a_i^{(j)}}{a_i^{(f)}} = -\frac{\mu_i{}^{\ominus(f)} - \mu_i{}^{\ominus(j)}}{RT} = -\frac{\Delta\mu_i{}^{\ominus}}{RT} \qquad 10\text{-}12$$

Oznacza to, że ***w stanie równowagi dwóch faz (przy T, p = const) stosunek aktywności każdego składnika w graniczących ze sobą fazach jest wielkością stałą***, określaną mianem termodynamicznej stałej równowagi fazowej [$k_a(T,p)$]:

$$k_a(T,p) = \frac{a_i^{(f)}}{a_i^{(j)}} = \exp\left(-\frac{\mu_i{}^{\ominus(f)} - \mu_i{}^{\ominus(j)}}{RT}\right) \qquad 10\text{-}12a$$

Termodynamiczną stałą równowagi fazowej $k_a(T,p)$ ***definiuje się jako iloraz aktywności danego składnika w dwu sąsiadujących ze sobą fazach pozostających w stanie równowagi.*** Jak wynika z równania 10-12a, o wartości k_a decyduje różnica standardowych potencjałów chemicznych składnika (i) w graniczących ze sobą fazach.

Z kolei pozorna stała równowagi fazowej definiowana jest przez stosunek stężenia składnika w dwu fazach znajdujących się w równowadze:

$$k_x(T,p) = \frac{x_i^{(f)}}{x_i^{(j)}}. \qquad 10\text{-}13$$

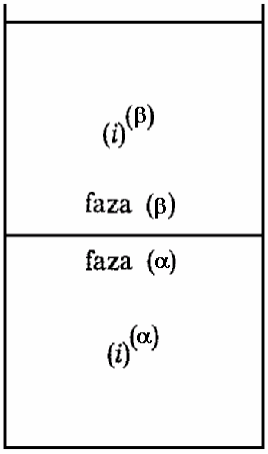
Związek miedzy termodynamiczną i pozorną stałą równowagi fazowej:

$$k_a = \frac{x_i^{(f)}}{x_i^{(j)}} \frac{\gamma_i^{(f)}}{\gamma_i^{(j)}} = k_x \frac{\gamma_i^{(f)}}{\gamma_i^{(j)}} \qquad 10\text{-}13a$$

Dla układów doskonałych obie stałe mają jednakową wartość i zatem stała równowagi fazowej może być wyrażana przez stosunek stężeń.

10.3.1.1. Prawo podziału Nernsta

Ważnym w praktyce zagadnieniem jest ***skład dwóch faz ciekłych nie mieszających się ze sobą, w których ulega rozpuszczeniu pewna substancja - trzeci składnik układu.*** Jak w każdym innym układzie dwufazowym, do ustalenia się stanu równowagi dochodzi wtedy, kiedy potencjały chemiczne substancji rozpuszczonej (i) są jednakowe w obu fazach: $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$ i zatem musi wystąpić stałość stosunku aktywności tego składnika w obu fazach.



Rys. 10.3 Podział substancji (*i*) miedzy fazę (α) i (β).

Przy zastosowaniu aktywności molowej (a_{c_i}) termodynamiczną stałą równowagi dla rozważanego układu opisuje wyrażenie:

$$k_a = \frac{a_{c_i}^{(\alpha)}}{a_{c_i}^{(\beta)}} = \frac{c_i^{(\alpha)} \cdot \gamma_{c,i}^{(\alpha)}}{c_i^{(\beta)} \cdot \gamma_{c,i}^{(\beta)}} = k_c \frac{\gamma_{c,i}^{(\alpha)}}{\gamma_{c,i}^{(\beta)}} \qquad 10\text{-}14$$

gdzie: c_i – stężenie molowe substancji (*i*) w fazie (j) i (f) w odniesieniu do stężenia standardowego $c^{\Theta} = 1$ mol dm^{-3}, $\gamma_{c,i}$ – odpowiednie współczynniki aktywności.
Odpowiednia ***przybliżona stała równowagi fazowej,*** wyrażona za pomocą stężeń molowych w przypadku układów rzeczywistych (k_c) ***nosi nazwę stałej podziału Nernsta lub współczynnika podziału Nernsta***:

$$k_c = \frac{c_i^{(\alpha)}}{c_i^{(\beta)}} \qquad 10\text{-}14a$$

Warto pamiętać, że wartość stałej k_c dla układów rzeczywistych może się zmieniać wraz ze zmianą stężenia substancji rozpuszczonej w układzie dwufazowym.

Oczywiście, dla roztworów rozcieńczonych ($c_i \to 0$, $\gamma_i \to 1$), wartość współczynnika podziału Nernsta jest zbliżona do wartości termodynamicznej stałej równowagi fazowej:

$$k_c \cong k_a$$

Chcąc dokładnie przeanalizować proces podziału danej substancji między poszczególne fazy trzeba uwzględnić możliwość jej dysocjacji, tworzenia asocjatów lub związków kompleksowych w stosowanych rozpuszczalnikach. Prawo podziału stosuje się bowiem osobno do każdego rodzaju indywiduów chemicznych. Trzeba zatem wyznaczyć współczynniki podziału dla wszystkich rodzajów cząsteczek i jonów występujących w fazach (j) i (f).

Jeżeli substancja rozpuszczona (S) w jednym roztworze dysocjuje i jej stopień dysocjacji wynosi α, to stężenie cząsteczek niezdysocjowanych wynosi c (1 - α). Jeżeli z kolei w drugiej fazie substancja ta ulega asocjacji wg równania $nS = S_n$

to z prawa działania mas molalność monomeru określa wyrażenie:

$$m_S = \sqrt[n]{(m_{S_n} / K_{as})} \approx \sqrt[n]{m}$$

gdzie: m ogólna molalność składnika S w roztworze, m_{S_n} molalność oligomeru.

W takim przypadku współczynnik podziału Nernsta dla substancji S przyjmuje postać

$$k_c = \frac{m(1-\alpha)}{\sqrt[n]{m}} \qquad 10\text{-}15$$

Prawo podziału Nernsta znajduje zastosowanie przy rozwiązywaniu różnych zagadnień zarówno teoretycznych, jak i praktycznych. ***Zjawisko podziału substancji między dwie fazy wykorzystywane jest m. innymi w chromatografii gazowej i cieczowej czy przy przeprowadzaniu ekstrakcji substancji (surowca, preparatu) z roztworu przy pomocy innego rozpuszczalnika.***

Aby ocenić ***wydajność procesu ekstrakcji*** załóżmy, że m gramów jakiegoś związku znajduje się w objętości V_w wody, a ekstrahentem jest nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik o objętości V_r. Po ustaleniu się równowagi w wodzie pozostanie (m - m_1) gramów ekstrahowanej substancji, ponieważ m_1 gramów tej substancji rozpuściło się w ekstrahującym rozpuszczalniku. Stąd współczynnik podziału jest równy ilorazowi:

$$k_c = \frac{(m - m_1) / V_w}{m_1 / V_r} \qquad 10\text{-}16$$

Zatem masa substancji jaka przeszła do rozpuszczalnika w wyniku ekstrakcji dana jest wyrażeniem:

$$m_1 = m \frac{V_r}{k_c V_w + V_r} \qquad 10\text{-}16a$$

Po powtórnej ekstrakcji do rozpuszczalnika przejdzie m_2 gramów ekstrahowanej substancji, a w warstwie wodnej pozostanie m_1 - m_2 gramów i współczynnik podziału jest równy:

$$k_c = \frac{(m_1 - m_2)/V_w}{m_2/V_r}$$

Masa substancji jaka przeszła do rozpuszczalnika w wyniku dwukrotnej ekstrakcji wynosi:

$$m_2 = m_1 \frac{V_r}{k_c V_w + V_r}$$

Po podstawieniu prawej strony wyrażenia opisującego m_1

$$m_2 = m(\frac{V_r}{k_c V_w + V_r})^2$$

Po n-krotnym powtórzeniu ekstrakcji, do rozpuszczalnika przejdzie m_n gramów substancji z wody

$$m_n = m(\frac{V_r}{k_c V_w + V_r})^n \qquad 10\text{-}17$$

Stwierdzamy, że ***wyekstrahowana ilość substancji będzie tym większa im większa jest liczba kolejnych ekstrakcji przy małej objętości rozpuszczalnika – ekstrahenta.*** Innymi słowy – efektywniejsza jest kilkakrotna ekstrakcja małymi porcjami.

W praktyce rozpuszczalnikami są często chloroform czy aceton i tylko w przybliżeniu spełnia się założenie o niemieszalności dwóch faz ciekłych, w których rozpuszcza się ekstrahowana substancja. Jednak i w takim przypadku można z dobrym przybliżeniem ocenić wydajność ekstrakcji.

Wyznaczenie współczynnika podziału jest bardzo ważne w przypadku leków. Aby lek mógł działać w organizmie żywym musi przejść przez układ lipidowy (błonę komórkową i dotrzeć do wodnego wnętrza komórki. Stopień wchłonięcia leku będzie w znacznym stopniu związany z jej współczynnikiem podziału miedzy fazę lipidową i wodną.

10.3.1.2. Wpływ temperatury na termodynamiczną stałą równowagi fazowej

Zmianę termodynamicznej stałej równowagi fazowej przy zmianie temperatury układu wyraża analogiczna zależność jak w przypadku termodynamicznej stałej równowagi reakcji chemicznej K_a (izobara van't Hoffa - równanie 9-18):

$$(\frac{\partial \ln k_a}{\partial T})_p = \frac{\Delta_{p.f.}H^\ominus}{RT^2} \qquad 10\text{-}18$$

Z równania 10-18 wynika, że k_a rośnie lub maleje z T w zależności od znaku $\Delta_r H^\ominus$:
Po rozdzieleniu zmiennych i całkowaniu:

$$\ln k_a(T_2) = \ln k_a(T_1) - \frac{\Delta_{p.f.}H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad 10\text{-}19$$

Przy $\Delta_{p.f.}H^\ominus < 0$ (wydzielanie ciepła) wartość k_a ulega zmniejszeniu przy podwyższaniu T (zmniejszaniu 1/T) i odwrotnie.

Natomiast przy $\Delta_{p.f.}H^{\ominus}>0$ (pochłanianie ciepła) podwyższenie T powoduje zwiększenie wartości k_a (zgodnie z regułą przekory).

10.3.2. Prężność pary nasyconej nad roztworem dwuskładnikowym. Równowaga parowania. Prawo Raoulta

Istotne jest poznanie prawidłowości rządzących równowagami fazowymi typu ciecz-para, ponieważ występują one w tak często stosowanych praktyce procesach destylacji, rektyfikacji, skraplania, odparowania. Najczęściej w takich procesach mamy do czynienia z dwufazowym układem dwuskładnikowym.

Zgodnie z ogólnym prawem równowagi fazowej, układ złożony z roztworu doskonałego dwóch niepolarnych, lotnych substancji (faza ciekła) i z fazy gazowej będącej doskonałą mieszaniną par nasyconych tych substancji osiąga stan równowagi pod warunkiem równości potencjałów chemicznych każdego ze składników w obu fazach:

$$\mu_1^c = \mu_1^g \qquad \text{i} \qquad \mu_2^c = \mu_2^g$$

Współczynniki aktywności w układach doskonałych są równe jedności, zatem powyższy warunek można zapisać w postaci:

$$\mu_1^{\ominus}(T,p) + RT\ln x_1 = \mu_1^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{p_1}{p^{\ominus}} \qquad \text{10-20a}$$

$$\mu_2^{\ominus}(T,p) + RT\ln x_2 = \mu_2^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{p_2}{p^{\ominus}} \qquad \text{10-20b}$$

gdzie: $\mu_i^{\ominus}(T,p)$ i $\mu_i^{\ominus}(T)$ standardowe potencjały chemiczne składników odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej; p_1 i p_2 to odpowiednio prężność pary obu substancji, $p^{\ominus}$ ciśnienie standardowe. Często dla substancji znajdującej się w nadmiarze (nazywanej rozpuszczalnikiem) stosowany jest indeks „1”.

Na podstawie równań 10-20a i 10-20b stwierdzamy, że ***zmiana ilościowa składu mieszaniny ciekłej***, ***to jest zmiana stężenia ułamkowego, x_i, składników musi wywołać odpowiednie zmiany ciśnienia cząstkowego (p_i) tych składników w parze nasyconej.***

Z przekształcenia równań 10-20a i 10-20b wynika:

$$\ln\frac{p_1}{p^{\ominus}} = \ln x_1 + \frac{\mu_1^{\ominus}(T,p) - \mu_1^{\ominus}(T)}{RT} \qquad \text{10-21a}$$

$$\ln\frac{p_2}{p^{\ominus}} = \ln x_2 + \frac{\mu_1^{\ominus}(T,p) - \mu_1^{\ominus}(T)}{RT} \qquad \text{10-21b}$$

Odpowiednie zależności, osobno dla każdej czystej fazy ciekłej (x_i=1) bedącej w równowadze z odpowiednią parą nasyconą, mają postać:

$$\ln \frac{p_1^o}{p^\ominus} \approx \frac{\mu_1^\ominus(T,p) - \mu_1^\ominus(T)}{RT} \qquad 10\text{-}22a$$

$$\ln \frac{p_2^o}{p^\ominus} \approx \frac{\mu_2^\ominus(T,p) - \mu_2^\ominus(T)}{RT} \qquad 10\text{-}22b$$

gdzie: p_1^o oznacza prężność pary nasyconej nad czystą cieczą oznaczoną indeksem *1* w temperaturze *T*, a p_2^o oznacza prężność pary nasyconej nad czystą cieczą 2 w tej samej temperaturze.

(Wiemy, że wpływ ciśnienia na standardowy potencjał chemiczny faz skondensowanych (cieczy) jest zaniedbywalnie mały, więc można uznać drugi wyraz po prawej stronie wyłącznie za funkcję temperatury.)

Po odjeciu stronami równania 10-22a od równania 10-21a oraz równania 10-22b od równania 10-21b otrzymujemy:

$$\ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \ln x_1 + \ln \frac{p_1^o}{p^\ominus} \qquad 10\text{-}23a$$

$$\ln \frac{p_2}{p^\ominus} = \ln x_2 + \ln \frac{p_2^o}{p^\ominus} \qquad 10\text{-}23b$$

Stąd wynika, że ***przy T = const, cząstkowa prężność pary składnika „i" nad roztworem doskonałym jest równa iloczynowi prężności pary czystego składnika i jego ułamka molowego w roztworze. Prawidłowość ta nazywana jest prawem Raoulta:***

$$p_1 = p_1^o \cdot x_1 \qquad 10\text{-}24a$$

i $$p_2 = p_2^o \cdot x_2 = p_2^o \cdot (1 - x_1) \qquad 10\text{-}24b$$

Do r**ównoważnego sformułowanie prawa Raoulta dochodzimy przez obliczenie różnicy miedzy prężnością pary czystego rozpuszczalnika (indeks 1) i prężnością pary rozpuszczalnika nad roztworem (p_1^o i p_1):

$$p_1^o - p_1 = p_1^o - p_1^o x_1 = p_1^o (1 - x_1) = p_1^o x_2$$

i następnie podzielenie stronami przez prężność pary nasyconej nad czystym rozpuszczalnikiem, p_1^o:

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = 1 - x_1 = x_2 \qquad 10\text{-}25$$

Równość 10-25 oznacza, że ***względne obniżenie prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem jest określone przez wartość ułamka molowego substancji rozpuszczonej***.

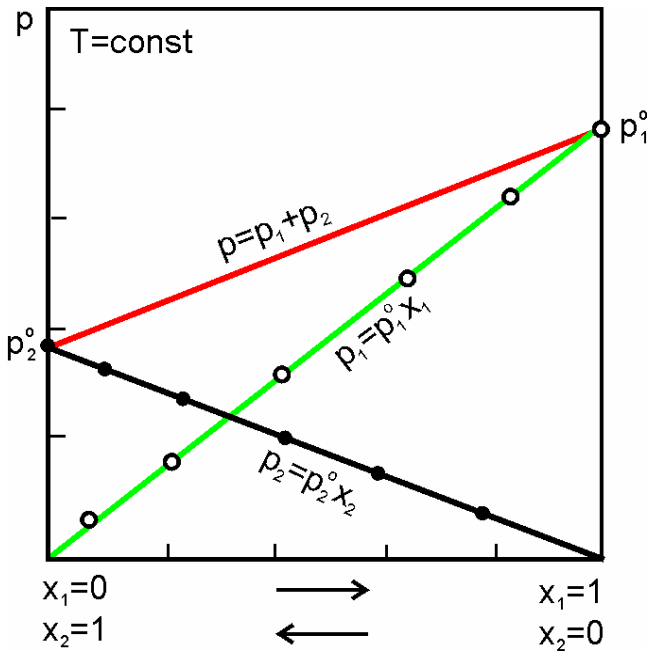
Przy niezbyt dużym ciśnieniu (p < 0,2 MPa) również dla gazów rzeczywistych spełnione jest prawo Daltona (ciśnienie mieszaniny gazów jest równe sumie ciśnienia cząstkowego składników). Zatem przy uwzględnieniu prawa Raoulta, całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem dwuskładnikowym określają wyrażenia:

$$p = p_1^o x_1 + p_2^o x_2 = p_1^o x_1 + p_2^o (1 - x_1) = p_2^o + (p_1^o - p_2^o) x_1 \qquad 10\text{-}26$$

lub $$p = p_1^o x_1 + p_2^o x_2 = p_1^o (1 - x_2) + p_2^o x_2 = p_1^o + (p_2^o - p_1^o) x_2 \qquad 10\text{-}26a$$

Jak widać, ***w warunkach ustalonej temperatury całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem doskonałym jest liniową funkcją ułamka molowego każdego ze składników w takim roztworze (mieszaninie ciekłej),*** x_1 lub x_2**.**

Liniową zależność ciśnienia równowagowego par obu składników i całkowitej prężności pary nasyconej nad roztworem doskonałym od ułamkowego stężenia roztworu ilustruje rys. 10.4. Wykres tego typu otrzymuje się np. dla mieszaniny n-heptanu i cykloheksanu, gdzie oddziaływania między cząsteczkami obu substancji są w przybliżeniu jednakowe. Należy zauważyć, że ciśnienie całkowite przyjmuje wartości pośrednie miedzy prężnością pary składników w stanie czystym (p_1^o i p_2^o). Jeżeli $p_1^o > p_2^o$ to $p_1^o > p > p_2^o$. Oznacza to, że przy zwiększaniu się w roztworze ułamka molowego składnika oznaczonego indeksem 1, charakteryzującego się większą wartością prężności pary w stanie czystym (p_1^o) niż składnik oznaczony symbolem 2 (p_2^o), stwierdzimy liniowy wzrost ciśnienia całkowitego nad roztworem od p_2^o do p_1^o. Natomiast jeżeli $p_1^o < p_2^o$ to $p_1^o < p < p_2^o$ to stwierdzimy liniowy spadek ciśnienia całkowitego nad roztworem od p_2^o do p_1^o przy zwiększaniu się w roztworze ułamka molowego składnika oznaczonego indeksem 1.

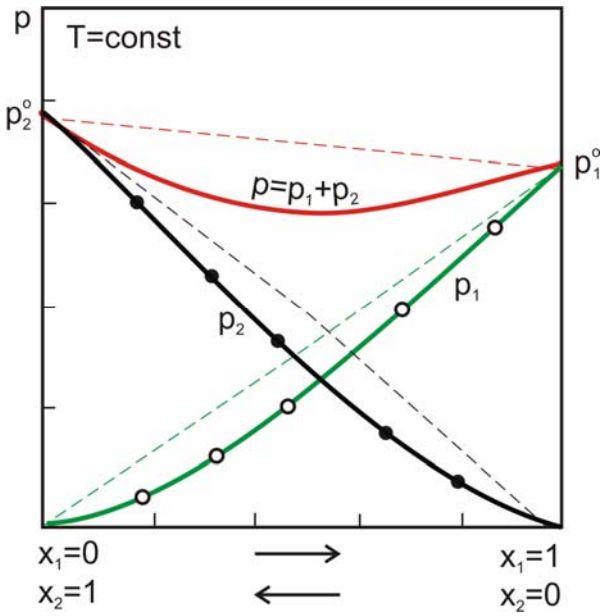


Rys. 10.4 Prężność pary nad roztworem doskonałym

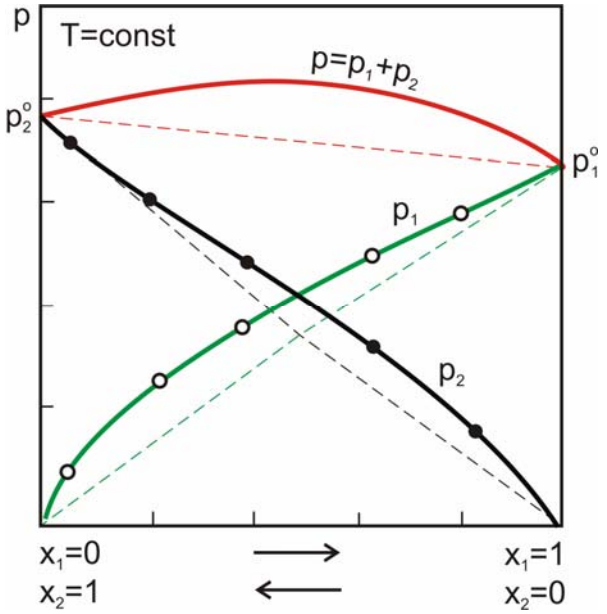
Roztwory rzeczywiste wykazują odstępstwo od prawa Raoulta. Zjawisko to nazywane jest azeotropią. Ciśnienie cząstkowe poszczególnych składników i ciśnienie całkowite pary nasyconej nad mieszaniną ciekłą są w niektórych układach większe (odstępstwo dodatnie), a w innych mniejsze (ujemne odstępstwo) od odpowiednich wartości charakterystycznych dla układu doskonałego przewidzianych na podstawie prawa Raoulta. Niekiedy odstępstwo od prawa Raoulta występuje w ograniczonym zakresie stężeń.

O typie odstępstwa od prawa Raoulta decyduje energia oddziaływań międzycząsteczkowych. Jeżeli energia oddziaływania miedzy cząsteczkami różnego rodzaju (E_{12}) jest większa od średniej energii oddziaływań między cząsteczkami jednego rodzaju (E_{11}+E_{12})/2, to wówczas mieszanie się składników roztworu jest procesem egzoenergetycznym, $\Delta H^M < 0$, (ujemna molowa entalpia mieszania) i prężność pary nad roztworem (linie ciągłe) jest mniejsza niż by to wynikało z prawa Raoulta (linie przerywane). Cząsteczki z roztworu trudniej przechodzą w stan pary niż gdyby występowały jako czyste składniki. Przy tym całkowita prężność pary nad roztworem osiąga minimalną wartość przy ściśle określonym składzie roztworu (tzw. azeotropia ujemna). Do układów wykazujących ujemne odchylenie od prawa Raoulta należy roztwór acetonu i chloroformu.

Natomiast, jeżeli energia oddziaływania miedzy cząsteczkami różnego rodzaju (E_{12}) jest mniejsza od średniej energii oddziaływań między cząsteczkami jednego rodzaju (E_{11}+E_{12})/2, to wówczas mieszanie się składników roztworu jest procesem endoenergetycznym ($\Delta H^M > 0$) i prężność pary nad roztworem (linie ciągłe) jest większa niż by to wynikało z prawa Raoulta (linie przerywane). Cząsteczki z roztworu łatwiej przechodzą w stan pary niż gdyby występowały jako czyste składniki. Przy tym całkowita prężność pary nad roztworem osiąga maksymalną wartość przy ściśle określonym składzie roztworu (tzw. azeotropia dodatnia). Przykładem układów charakteryzujących się dodatnim odchyleniem od prawa Raoulta są roztwory etanolu i wody, benzenu i etanolu.



Rys. 10.5. Prężność pary nad roztworem wykazującym ujemne odchylenie od prawa Raoulta



Rys. 10.6. Prężność pary nad roztworem wykazującym dodatnie odchylenie od prawa Raoulta

W przypadku roztworów rzeczywistych doświadczalnie wyznaczone wartości prężności zbliżają się do wartości wyznaczonych z prawa Raoulta wyłącznie dla rozpuszczalnika, który przy bliskim jedności ułamku molowym spełnia zależność 8-28. Prawo Raoulta nie stosuje się natomiast do substancji rozpuszczonej w małym stężeniu, jakkolwiek zachowana jest liniowa zależność między ciśnieniem cząstkowym takiego składnika a jego ułamkiem molowym w roztworze. Jednak współczynnik proporcjonalności między tymi wielkościami nie jest równy prężności pary nasyconej nad czystym składnikiem – jest pewną inną wielkością zależną od temperatury. Zależność tę dla ciśnienia cząstkowego można wyrazić ogólnie wzorem $p_i = K_{i(T)} x_i$ nazywanym prawem Henry'ego. Konkludując można stwierdzić, że ***w układzie złożonym z idealnego roztworu rozcieńczonego i pary nad tym roztworem, zachowującej się jak gaz doskonały, prawo Raoulta stosuje się do rozpuszczalnika, a prawo Henry'ego stosuje się do ciśnienia cząstkowego substancji rozpuszczonej, o niewielkim stężeniu w układzie.***

Jeżeli odstępstwo od prawa Raoulta występuje w całym zakresie stężenia obu składników roztworu, czyli roztwór jest zawsze rzeczywisty, to występują zależności:

$$p_1 = p_1^o \gamma_1 x_1$$

$$p_2 = p_2^o \gamma_2 x_2$$

pod warunkiem, że parę można uważać za gaz doskonały, co jest słuszne jeżeli ciśnienie jest stosunkowo niskie.

Zgodnie z reguła faz Gibbsa, dwuskładnikowe układy dwufazowe mają 2 stopnie swobody. Jeżeli więc spośród parametrów opisujących układ w równowadze ulegną zmianie 2 parametry, np. przez ustalenie składu roztworu i temperatury, to prężność pary nad roztworem i skład pary będą od nich zależne. Odwrotnie też, jeżeli ustalimy prężność pary jako równą ciśnieniu zewnętrznemu oraz skład roztworu to temperatura wrzenia roztworu i skład pary będą określone przez skład roztworu.

10.3.2.1. Skład pary nad roztworem

Trzeba mieć świadomość, że ułamki molowe składników pary nasyconej y_1, y_2 nad układem dwóch mieszających się nieograniczenie cieczy różnią się od odpowiednich ułamków molowych tych składników w roztworze (x_1, x_2) o takiej samej temperaturze. Przy uwzględnieniu zależności 10-24a, 10-24b i 10-26 ułamek molowy każdego ze składników roztworu doskonałego w parze nasyconej opisują wyrażenia:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^o x_1}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} \qquad \text{10-27a}$$

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^o x_2}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} \qquad \text{10-27b}$$

skąd:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{p_1^o}{p_2^o} = \frac{x_1}{1 - x_1} \cdot \frac{p_1^o}{p_2^o} \qquad \text{10-28}$$

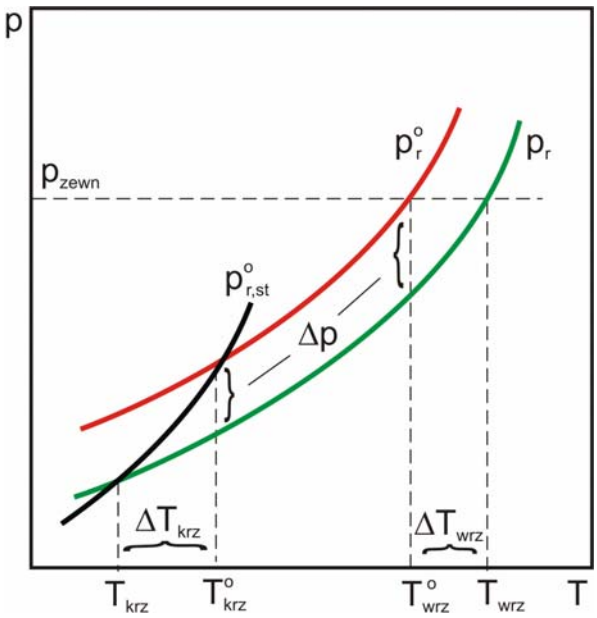
Jak widać z równania 10-28, **para wykazuje w porównaniu z cieczą zawsze większe stężenie tego składnika, który w stanie czystym charakteryzuje się większą prężnością pary (składnik bardziej lotny).** Prawidłowość ta nosi nazwę **reguły Gibbsa-Konowałowa.**

Z zależności miedzy składem pary i składem roztworu korzysta się projektując procesy destylacji zarówno cieczy rzeczywistych o nieograniczonej mieszalności jak i cieczy o ograniczonej mieszalności (omówienie problemu w pozycjach [1, 2, 3]).

10.3.3 Roztwory substancji nielotnych. Podwyższenie temperatury wrzenia i obniżenie temperatury krzepnięcia. Ebuliometria i kriometria

Niekiedy mamy do czynienia z roztworami, w których wyłącznie rozpuszczalnik jest substancją lotną, przechodzącą w stan gazowy. W przypadku rozcieńczonego roztworu nielotnej substancji rozpuszczonej (*indeksem s zastępuje indeks 2*) w rozpuszczalniku (*indeksem r zastępuje indeks 1*), można parę nad roztworem uznać z dobrym przybliżeniem za jednoskładnikową. Przy tym w zakresie niewysokich ciśnień można założyć, że faza gazowa spełnia równanie stanu gazów doskonałych.

W sposób oczywisty, prężność pary rozpuszczalnika nad roztworem (p_r) przy danej temperaturze jest mniejsza od prężności pary rozpuszczalnika nad czystym rozpuszczalnikiem w stanie ciekłym ($p_{r,c}^o$), ponieważ ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze (x_r) jest mniejszy od jedności. Ilustruje to rys. 10.7, przedstawiający temperaturową zależność prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem o stałym składzie, nad czystym rozpuszczalnikiem w stanie ciekłym i nad czystym rozpuszczalnikiem w stanie stałym. W rezultacie następuje podwyższenie temperatury wrzenia roztworu w stosunku do czystego rozpuszczalnika. Drugą konsekwencją jest obniżenie temperatury punktu potrójnego, a więc i temperatury krzepnięcia roztworu w stosunku do temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika.



Rys.10.7 Prężność pary nad rozpuszczalnikiem w fazie ciekłej (p_r^o) i w fazie stałej ($p_{r,st}^o$) oraz nad roztworem (p_r) o stałym stężeniu w funkcji temperatury

Zauważamy, że prężność pary nad roztworem (p_r) osiąga wartość równą ciśnieniu zewnętrznemu (co jest warunkiem zjawiska wrzenia) w temperaturze T_{wrz} wyższej od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika T^o_{wrz} o wartość $\Delta T_{wrz} = T_{wrz} - T^o_{wrz}$. Wielkość podwyższenia temperatury wrzenia ΔT_{wrz} jest związana poprzez równanie Clausiusa-Clapeyrona z różnicą między wartością prężności pary rozpuszczalnika nad czystym rozpuszczalnikiem i nad roztworem w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika ($\Delta p = p_r^o - p_r$):

$$\frac{\Delta p}{p_r^o} = \frac{p_r^o - p_r}{p_r^o} = \frac{\Delta_{par} H}{R(T^o_{wrz})^2} \Delta T_{wrz} \qquad 10\text{-}29$$

A ponieważ z prawa Raoulta dla rozpuszczalnika w roztworze idealnie rozcieńczonym

$$\frac{\Delta p}{p_r^o} = x_S$$

to zatem

$$\frac{\Delta_{par} H}{R(T^o_{wrz})^2} \Delta T_{wrz} = x_S$$

skąd

$$\Delta T_{wrz} = \frac{R(T^o_{wrz})^2}{\Delta_{par} H} \, x_S \qquad 10\text{-}30$$

Wychodząc z definicji ułamka molowego i wyrażając wszystkie masy w kg otrzymujemy dla roztworu rozcieńczonego:

$$x_S = \frac{n_s}{n_s + n_r} \approx \frac{n_s}{n_r} = \frac{m_s M_r}{M_s m_r} = m\, M_r$$

gdzie: m molalność roztworu.

Po zastąpieniu ułamka molowego substancji rozpuszczonej w równaniu 10-30 przez iloczyn jej molalności i masy cząsteczkowej otrzymujemy zależność pokazującą, że podwyższenie temperatury wrzenia roztworu idealnego w stosunku do rozpuszczalnika jest wprost proporcjonalne do molalnego stężenia substancji rozpuszczonej:

$$\Delta T_{wrz} = \frac{R(T^o_{wrz})^2 M_r}{\Delta_{par} H} m = K_e m = K_e \frac{m_s}{M_s m_r} \qquad 10\text{-}30a$$

gdzie: K_e to stała ebulioskopowa:

$$K_e = \frac{R(T^o_{wrz})^2 M_r}{\Delta_{par} H}\ [K \cdot kg \cdot mol^{-1}] \qquad 10\text{-}31$$

Stała ebulioskopowa jest równa podwyższeniu temperatury wrzenia roztworu doskonałego substancji nielotnej o stężeniu 1 mol/kg.

Zależność 10-30 i 10-30a stanowi podstawę ebuliometrycznej metody wyznaczania masy molowej składnika roztworu idealnego. Stała K_e dla wody wynosi $0{,}51\,K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, dla etanolu $1{,}03\,K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ dla acetonu $1{,}7\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ a dla chloroformu $3{,}54\,K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

Analogicznie, przy uwzględnieniu temperaturowej zależności prężności pary nad rozpuszczalnikiem w stanie stałym można zauważyć, że temperatura krzepnięcia roztworu, T_{krz} (tj. temperatura, w której z roztworu wydzielają się kryształy stałego rozpuszczalnika) jest niższa od temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, $\Delta T_{krz} = T^o_{krz} - T_{krz}$.

Posługując się równaniem Clausiusa-Clapeyrona i pamiętając, że z prawa Hessa: $\Delta H_{subl} - \Delta H_{par} = \Delta H_{top}$ oraz wykorzystując prawo Raoulta otrzymujemy zależność pokazującą, że obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu w stosunku do rozpuszczalnika jest wprost proporcjonalne do molalnego stężenia substancji rozpuszczonej

$$\Delta T_{krz} = \frac{R(T^o_{krz})^2 M_r}{\Delta H_{top}} m = K_k m = K_k \frac{m_s}{M_s m_r} \qquad 10\text{-}32$$

gdzie K_k to ***stała krioskopowa*** zależna od rodzaju rozpuszczalnika:

$$K_k = \frac{R(T^o_{krz})^2 M_r}{\Delta H_{top}}\ [K \cdot kg \cdot mol^{-1}] \qquad 10\text{-}33$$

Stała krioskopowa jest równa obniżeniu temperatury krzepnięcia roztworu doskonałego substancji nielotnej o stężeniu 1 mol/kg.

Zależność 10-32 stanowi podstawę kriometrycznej metody wyznaczania masy molowej składnika roztworu idealnego. Stała K_k dla wody wynosi 1,86 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, dla acetonu 2,4 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ a dla chloroformu 4,96 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

W pomiarach ebuliometrycznych i kriometrycznych wyznacza się wartości ΔT_{wrz} lub ΔT_{krz} dla roztworu o znanym stężeniu molalnym, wyrażonym w liczbie moli substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika.

Znając wartość stałej ebulioskopowej lub krioskopowej dla zastosowanego rozpuszczalnika, można obliczyć masę molową substancji rozpuszczonej M_s, korzystając z zależności:

$$M_S = \frac{K_e(m_s / m_r)}{\Delta T_{wrz}} \quad \text{lub} \quad M_S = \frac{K_k(m_s / m_r)}{\Delta T_{krz}} \qquad 10\text{-}34$$

Zarówno ΔT_{wrz} jak i ΔT_{krz} są wielkościami koligatywnymi, zależą jedynie od liczby cząsteczek substancji rozpuszczonej.

Przykład: Rozpuszczenie 10 g glukozy w 400 g etanolu powoduje podwyższenie temperatury wrzenia roztworu o 0,143 K, a po rozpuszczeniu
2 g pewnej substancji w 100 g etanolu podwyższa temperaturę wrzenia o 0,125 K. Jaka jest masa molowa rozpuszczonej substancji?
Rozwiązanie: Obliczamy stałą ebulioskopową etanolu korzystając z równania 10-30a

$$K_e = \frac{R(T^o_{wrz})^2 M_r}{\Delta_{par} H} = \frac{\Delta T_{wrz}}{m} = \Delta T_{wrz} \frac{M_s \cdot m_r}{m_s} =$$

$$= \frac{0{,}143K \cdot 0{,}400\,kg \cdot 0{,}180k\,g\,mol^{-1}}{0{,}01\,kg} = = 1{,}03\,K \cdot kg \cdot mol^{-1}$$

Dalej, z równania 10-30a wynika:

$$M_S = \frac{K_e}{\Delta T_{wrz}} \frac{m_s}{m_r} =$$

$$= \frac{1{,}03K \cdot kg \cdot mol^{-1} \cdot 0{,}002kg}{0{,}125K \cdot 0{,}1kg} = 0{,}164\,kg\,mol^{-1}$$

10.4. Ciśnienie osmotyczne

Podobny stan równowagi jak pomiędzy roztworem i jego parą lub roztworem i stałym rozpuszczalnikiem może się również ustalić pomiędzy roztworem i czystym ciekłym rozpuszczalnikiem oddzielonych od siebie błoną półprzepuszczalną, a także miedzy roztworami o różnym stężeniu znajdujących się po różnych stronach takiej błony.

Przez błonę półprzepuszczalną cząsteczki rozpuszczalnika mogą przechodzić z komory zawierającej czysty rozpuszczalnik do roztworu. Nie przenikają natomiast przez błonę cząsteczki substancji rozpuszczonej. Zjawisko to nazywane osmozą, jest powszechne w organizmach żywych (np. transport płynów do komórek przez błonę komórkową. Zjawisko to występuje także wtedy, kiedy oddzieli się błoną roztwory o różnych stężeniach. Rozpuszczalnik z roztworu o mniejszym stężeniu będzie przechodził przez błonę do komory zawierającej roztwór bardziej stężony.

Samorzutny przebieg procesu osmozy - samorzutne rozcieńczanie roztworu oddzielonego błoną półprzepuszczalną od czystego rozpuszczalnika związane jest z mniejszą początkowo wartością potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze w stosunku do potencjału chemicznego rozpuszczalnika znajdującego się w komorze czystego rozpuszczalnika (ze względu na obecność substancji rozpuszczonej), przy takich samych warunkach p i T. Ponieważ jednak czysty rozpuszczalnik przechodzi do roztworu zwiekszając jego ułamek molowy, a jednocześnie wywiera ciśnienie od strony błony na roztwór, to w związku z tym wartość potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze ulega powiększeniu i wreszcie dochodzi do zrównania potencjału chemicznego rozpuszczalnika po obu stronach błony półprzepuszczalnej i tym samym zostaje osiągnięty stan równowagi:

$$\mu^{\ominus}(T,p) + RT\ln x_r + V_m\Pi = \mu_r^{\ominus}(T,p) \qquad 10\text{-}35$$

gdzie: V_m to objętość molowa czystego rozpuszczalnika, x_r to ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze, Π to ciśnienie, jakie w stanie równowagi wywiera rozpuszczalnik na roztwór nosi nazwę ciśnienia osmotycznego. Z równania 10-35 wynika, że w stanie równowagi spełniona jest zależność:

$$V_m\Pi = -RT\ln x_r = -RT\ln(1 - x_s) \quad = \qquad 10\text{-}35a$$

gdzie: x_s jest ułamkiem molowym substancji rozpuszczonej. Dla roztworów idealnie rozcieńczonych ln (1 - x_s) jest w przybliżeniu równy - x_s.

Zatem wielkość ciśnienia osmotycznego jest wprost proporcjonalna do ułamka molowego substancji rozpuszczonej:

$$V_m\Pi = RTx_s \qquad 10\text{-}35a$$

Pamiętając, ze w roztworach rozcieńczonych $x_s = n_s / n_r$, a $V = n_r V_{m,r}$ i $c_s = n_s / V$, ostatecznie otrzymujemy ***równanie van't Hoffa, mówiące iż ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do stężenia molowego substancji rozpuszczonej w roztworze:***

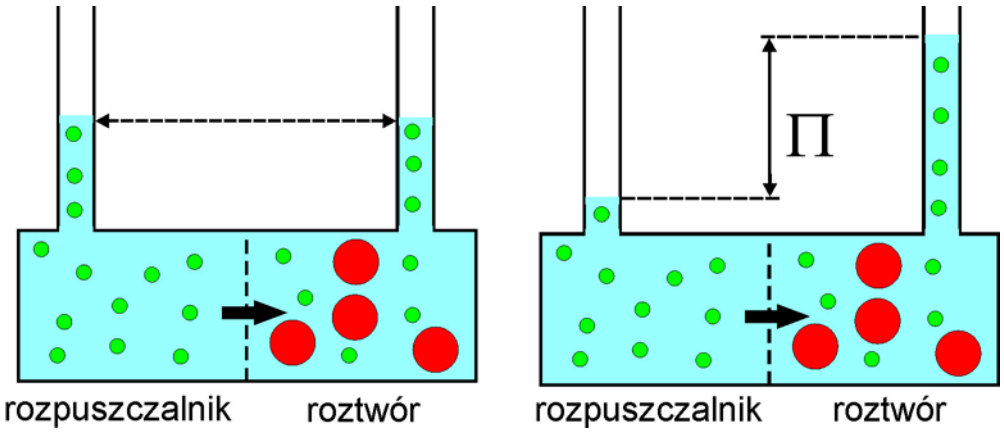
$$\Pi = RTc_s \qquad 10\text{-}36$$

Stąd po zastąpieniu stężenia molowego przez molalne, co jest obarczone tylko małym błędem w przypadku roztworów rozcieńczonych, powstaje wzór Morse'a

$$\Pi = RTm_s \qquad 10\text{-}37$$

Ostatnie równanie pozwala na powiązanie ciśnienia osmotycznego z obniżeniem temperatury krzepnięcia lub podwyższenie temperatury wrzenia roztworów.

Zmierzyć ciśnienie osmotyczne roztworu można np. korzystając z naczynia dwukomorowego z błoną półprzepuszczalną oddzielającą komorę rozpuszczalnika i roztworu i zaopatrzonego w dwie pionowe kapilary umieszczone w każdej z komór (rys. 10.8).



Rys. 10.8. Pomiar ciśnienia osmotycznego - po lewej stan początkowy a po prawej układ po ustaleniu się stanu równowagi.

Przenikanie rozpuszczalnika do roztworu spowoduje podniesienie się słupa cieczy w kapilarze znajdującej się w komorze roztworu na taką wysokość, przy której ciśnienie osmotyczne zostanie zrównoważone przez ciśnienie hydrostatyczne tego słupa cieczy. Aby uniemożliwić przepływ rozpuszczalnika w kierunku roztworu należało by na roztwór działać ciśnieniem zewnętrznym równym ciśnieniu osmotycznemu. Według takiego samego mechanizmu zachodzi zjawisko osmozy w przypadku oddzielenia przez membranę dwóch roztworów o różnym stężeniu.

Dziękuję pani **mgr Barbarze Stoińskiej** za współpracę w przygotowaniu ilustracji.

Literatura:

1. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2005
2. P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1999 lub 2001;
3. J. Szarawara, Termodynamika Chemiczna, WNT, Warszawa 1980
4. Praca zbiorowa, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004
5. M. Bełtowska-Brzezinska - „Wprowadzenie do elektrochemii”, http://www.wbc.poznan.pl/publication/113877

Dodatek

- ***Masa*** (m), ***gęstość*** (d) i ***objętość*** powiązane są zależnością:

$$m = V \cdot d \quad [dm^3 \cdot \frac{g}{dm^3}][cm^3 \cdot \frac{g}{cm^3}]$$

- Liczbę moli w pewnej masie (m) substancji o masie cząsteczkowej (M) podaje wyrażenie: $n\,[mol] = \frac{m}{M}[g\,(g/mol)^{-1}]$

skąd: $m = n\,M\ [mol\ (g\ mol^{-1}) = g]$

- Liczbę $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomów, cząsteczek, jonów lub elektronów zawartych w 1 molu takich drobin nazwano ***liczbą Avogadra*** (N_A=$6{,}02 \cdot 10^{23}$ [mol^{-1}]). Jeśli w pewnej masie substancji (m) zawartych jest n moli to liczbę *N* atomów, cząsteczek, jonów lub elektronów określa wyrażenie:

$$N = nN_A$$

Stężenie składników w roztworach:

- ***stężenie molowe*** – liczba moli substancji w jednostce objętości roztworu wyrażonej w cm^3 lub dm^3 i m^3.

$$c_i = \frac{n_i}{V}\ [mol\ dm^{-3}] = \frac{m_i}{M_i V}[mol\,dm^{-3}]\ \text{lub}\ [M]$$

skąd: $n_i = c_i V\ [mol\ dm^{-3}\ dm^3]$

- ***przygotowanie roztworu o żądanym stężeniu molowym*** przez rozcieńczenie roztworu bardziej stężonego (indeksy p i k oznaczają stan początkowy i końcowy).

Aby w pewnej docelowej objętości V_k otrzymać roztwór o stężeniu c_k, czyli roztwór zawierający $n = c_k V_k$ moli danej substancji, należy do tej objętości (V_k) wprowadzić taką objętość V_p roztworu bardziej stężonego c_p, która zawiera taką właśnie liczbę moli $n = c_p V_p$ i następnie dopełnić rozpuszczalnikiem.

Innymi słowy, liczba moli $n = c_k V_k$ danej substancji zawarta w objętości V_k roztworu rozcieńczonego o stężeniu c_k jest równa liczbie moli: $n = c_p V_p$, którą tam wprowadziliśmy w objętości Vp roztworu stężonego o stężeniu c_p.

Zatem: $c_k V_k = c_p V_p$

Z kolei jeżeli w pewnej objętości V_{OH^-} roztworu zasadowego o stężeniu molowym c_{OH^-} znajduje się w stanie początkowym n = c_{OH^-} V_{OH^-} moli jonów OH^-, to punkt równoważnikowy podczas miareczkowania kwasem osiągamy wtedy, kiedy dodamy taką samą liczbę (n) moli jonów H^+, przez dolanie pewnej objętości V_{H^+} roztworu kwasu o stężeniu c_{H^+} to jest n = c_{H^+} V_{H^+}

Zatem: $c_{OH^-}\ V_{OH^-} = c_{H^+}\ V_{H^+}$

- ***stężenie molalne*** – ilość moli substancji w jednostce masy rozpuszczalnika [w kg, g] użytego do przygotowania roztworu

$$m_i = \frac{n_i}{m_{rozp}} \qquad \left[\frac{mol}{kg}\right]$$

- ***ułamek molowy*** (liczba bezwymiarowa) - stosunek liczby moli danego składnika do sumarycznej liczby moli w układzie:

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

Z definicji ułamka molowego wynika, że dla układu jednoskładnikowego $x_i=1$ a dla wieloskładnikowego, gdzie $n = n_A + n_B + n_C + ...$

$$\sum_i x_i = x_A + x_B + x_C + ... = \frac{n_A}{n} + \frac{n_B}{n} + \frac{n_C}{n} + ... = 1$$

- ***przeliczanie jednostek***:

$1\ cm^3 = 1(10^{-1}\ dm)^3 = 10^{-3}\ dm^3 = 10^{-6}\ m^3$
$1\ dm^3 = 1(10^{-1}\ m)^3 = 10^{-3}\ m^3$
$1\ m^3 = 10^3\ dm^3 = 10^6\ cm^3$

Przykład: Obliczyć stężenie molowe roztworu HCl jeżeli wprowadzimy 0,2 cm^3 roztworu HCl o stężeniu 2,5mol dm^{-3} do kolby miarowej o pojemności 0,2 dm^3 i dopełnimy wodą (indeksy p i k oznaczają stan początkowy i końcowy).

$$n_k = n_p$$
$$c_k V_k = c_p V_p$$
$$c_x V_k = c_p V_p$$

$$c_x = \frac{c_p V_p}{V_k} = \frac{0{,}2cm^3 \cdot 2{,}5mol\,dm^{-3}}{200cm^3} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\,mol\,dm^{-3}$$

Przykład: Obliczyć stężenie molowe HCl, jeżeli na całkowite zobojętnienie 30 cm^3 roztworu zużyto 0,024 dm^3 roztworu 0,15 M NaOH

$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

$$c_{OH^-} = c_{NaOH} \qquad c_{H^+} = c_{HCl}$$

$$c_{HCl} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{24cm^3 \cdot 0{,}15\,mol\ dm^{-3}}{30cm^3} = 0{,}12mol\ dm^{-3}$$

Uwaga : w przypadku kwasu siarkowego(VI): $c_{H^+} = 2c_{H_2SO_4}$

Przykład: Obliczyć stężenie molowe roztworu HCl otrzymanego przez zmieszanie 50 cm^3 roztworu 0,5mol dm^{-3} HCl i 0,15 dm^3 roztworu 2,5mol dm^{-3} HCl

$n_1+n_2= n$

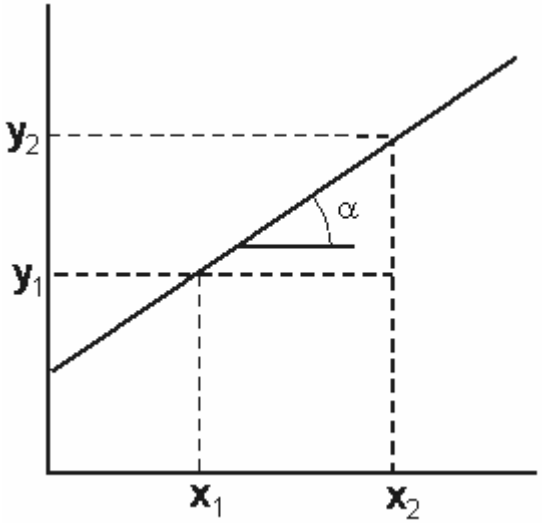
$c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_x (V_1+ V_2)$

$$c_x\,[\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}] = \frac{c_1V_1[\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot cm^3}] + c_2V_2[\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot cm^3}]}{V_1[\mathrm{cm^3}] + V_2[\mathrm{cm^3}]}$$

$c_x = 2$ mol dm^{-3}

- **Wielomian stopnia pierwszego – funkcja liniowa,**

Wielomian stopnia pierwszego ma postać: f(x) = y = ax + b (niekiedy y = bx + a). Wykres jest linią prostą o współczynniku nachylenia „a „= $\mathrm{tg}\,\alpha$, przecinającą oś y w punkcie y = b przy x = 0.



Wykres zależności liniowej y = ax + b gdzie a = dy/dx.

Algebraiczne obliczenie współczynnika kierunkowego zależności liniowych (tg α).

Dla dowolnych dwóch punktów

$y_2 = ax_2 + b$ $\qquad$ $y_1 = ax_1 + b$

$y_2 - y_1 = a\,(x_2 - x_1)$

skąd: $\quad a = \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \mathrm{tg}\alpha$

Przy y = 0 $\qquad$ x = – b/a

- **Pochodna**

Pod pojęciem pochodnej pewnej wielkości y będącej funkcją zmiennej niezależnej x, to jest y= f(x) rozumiemy zmianę interesującej nas wielkości y przy dążącej do zera zmianie zmiennej niezależnej x

$$y' = \frac{dy}{dx} = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

Definicja: pochodna danej wielkości y będącej funkcją zmiennej niezależnej *x* jest równa granicy ze stosunku zmiany tej funkcji do zmiany x gdy ta ostatnia dąży do zera.

Przykład: pV = nRT

$$V = \frac{nRT}{p}$$

Po zmianie p przy stałym T zmiana V wynosi:

$$\Delta V = \frac{nRT}{p + \Delta p} - \frac{nRT}{p} = -nRT\frac{\Delta p}{p(p + \Delta p)}$$

zatem: $$V' = \frac{dV}{dp} = \lim_{\Delta p \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta p} = -\frac{nRT}{p^2}$$

W interpretacji graficznej wartość pochodnej wielkości y, będącej funkcją zmiennej niezależnej *x,* w każdym punkcie krzywej obrazującej przebieg zależności y= f(x) jest określona przez wartość współczynnika kierunkowego (tg α) stycznej do krzywej w danym punkcie.

Reguły różniczkowania

*1) **pochodne funkcji elementarnych:***

$(x^n)' = n\,x^{n-1}$

(a = const)' = 0

(ax)' = a

(lnx)' = 1/x

Przykład:

- $V = \frac{nRT}{p} = nRT\frac{1}{p}$

$$\frac{dV}{dp} = nRT\frac{d}{dp}(\frac{1}{p}) = nRT\frac{d}{dp}(p^{-1}) = -nRTp^{-2} = -\frac{nRT}{p^2}$$

- $y = -\frac{a}{V^2} = -aV^{-2}$ $\qquad$ $y' = \frac{dy}{dV} = 2aV^{-3}$

2) ***pochodne iloczynu, ilorazu, potęgi***:

Funkcja	Pochodna
$y = p(x) \pm q(x)$	$y' = p'(x) \pm q'(x)$
$y = a\,p(x)$	$y' = a\,p'(x)$
$y = p(x)\,q(x)$	$y' = p'(x)\,q(x) + p(x)\,q'(x)$

$$y = \frac{p(x)}{q(x)} \qquad y' = \frac{p'(x)\cdot q(x) - p(x)\cdot q'(x)}{[q(x)]^2}$$

3) pochodne funkcji złożonych:

- y=f(u) gdzie u=f(x) $y' = \frac{d}{dx} f(u) = \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx}$

Przykłady:

- $y = (2x^2 - 1)^3$ $u = 2x^2 - 1$

$y = u^3$

$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} = 3u^2 \; 4x = 12x(2x^2 - 1)^2$

- $y = \frac{1}{3 - x^2}$ $u = 3 - x^2$

$y = \frac{1}{u} = u^{-1}$

$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} = (-u^{-2})(-2x) = \frac{2x}{(3 - x^2)^2}$

Przykłady:

o $y = \frac{RT_{kr}}{V_{kr} - b}$ $u = V_{kr} - b$ $a = RT_{kr}$

$y = \frac{a}{u} = au^{-1}$

$\frac{dy}{dV_{kr}} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dV_{kr}} = (a)(-u^{-2})(1) = -\frac{a}{u^2} = -\frac{RT_{kr}}{(V_{kr} - b)^2}$

o $y = -\frac{RT_{kr}}{(V_{kr} - b)^2}$ $u = (V_{kr} - b); a = RT_{kr}$

$y = -\frac{a}{u^2} = -au^{-2}$

$\frac{dy}{dV_{kr}} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dV_{kr}} = -(a)(-2u^{-3})(1) = \frac{2a}{u^3} = \frac{2RT_{kr}}{(V_{kr} - b)^3}$

<u>Pochodna logarytmiczna</u>

Definicja $\ln_e e^z = z$; analogicznie $\log_{10} 10^z = z$; $d\ln z = \frac{dz}{z}$

Niekiedy łatwiej jest zróżniczkować ln danej funkcji niż samą funkcję

Np. $y = z^a u^b v^c$ gdzie z, u i v zależne są od x

$\ln y = a \ln z + b \ln u + c \ln v$

$\frac{d}{dx} \ln y = \frac{d}{dx} a \ln z + \frac{d}{dx} b \ln u + \frac{d}{dx} c \ln v$

$\frac{1}{y}\frac{dy}{dx} = \frac{a}{z}\frac{dz}{dx} + \frac{b}{u}\frac{du}{dx} + \frac{c}{v}\frac{dv}{dx}$

wykresy w skali logarytmicznej
jeżeli $y(t) = y_{t=0}e^{-kt} = y_{t=0}\exp(-kt)$
to po obustronnym zlogarytmowaniu
$\ln y = \ln y_{t=0} - kt$
Wykres lny jako funkcji t jest linią prostą o wsp. nachylenia $d(\ln y)/dt = -k$, przy czym punkt przeciecia osi rzędnej przy t=0 wyznacza $\ln y_{t=0}$

Całki oznaczone wybranych funkcji elementarnych:

$$\int_p^k a\,dx = a\,x\Big|_p^k = a(k-p)$$

$$\int_p^k x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}\Big|_p^k = \frac{k^{n+1}}{n+1} - \frac{p^{n+1}}{n+1}$$

$$\int_p^k \frac{dx}{x} = \int_p^k d\ln x = \ln x\Big|_p^k$$

$$\int_p^k (ax \pm b)^n\,dx = \frac{1}{a(n+1)}(ax \pm b)^{n+1}\Big|_p^k$$

$$\int_p^k (ax \pm b)^{-1}\,dx = \frac{1}{a}\ln(ax \pm b)\Big|_p^k$$