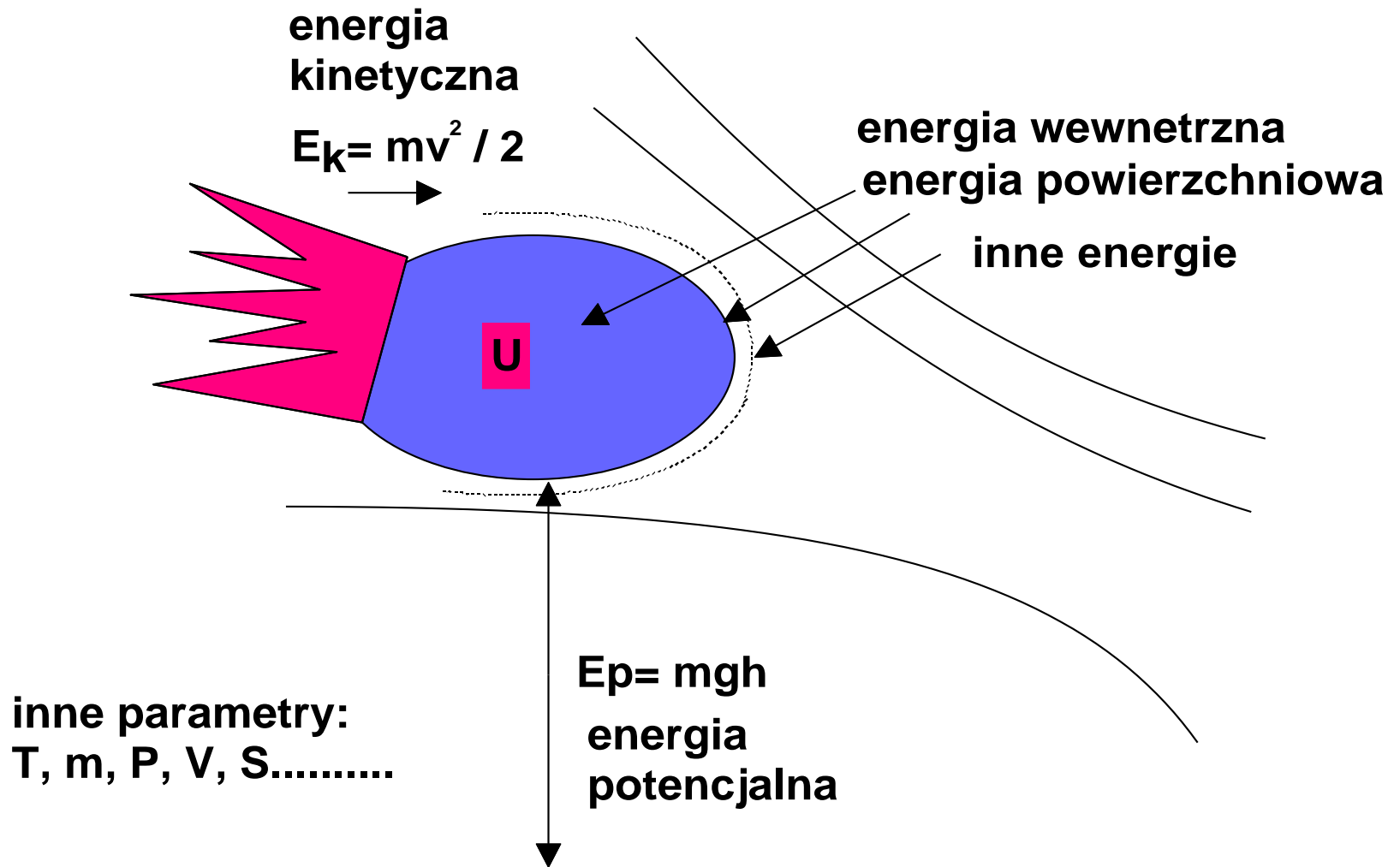


# Termodinamika

## Obraz statyczny układu



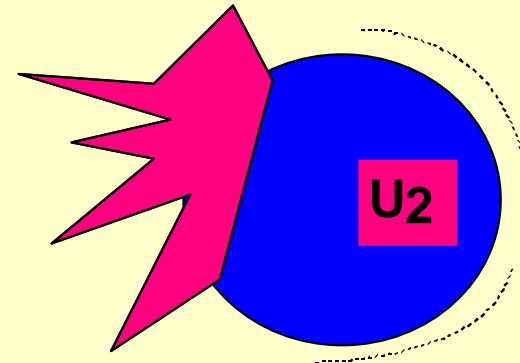
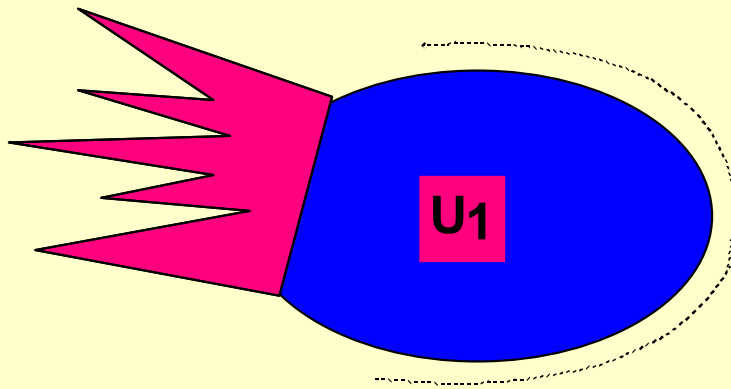
# PRZEMIANA

STAN I

STAN II

praca  $W$   
(elektryczna, mechaniczna,  
objętościowa, powierzchniowa, itd.)

ciepło  $Q$



energia kinetyczna  $\Delta E_k$   
energia potencjalna  $\Delta E_p$

# DEFINICJE PARAMETRÓW UKŁADU

masa, temperatura, objętość, ciśnienie - są już chyba Państwu znane

Nowe:

**U = ENERGIA WEWNĘTRZNA**

## **Funkcja termodynamiczna**

U - jest sumą energii ruchu cząsteczek, drgań atomów, stanu jąder i elektronów

U - nie może być wyznaczona, ale można określić jej zmianę ( $\Delta U$ )

Istnieje wiele jej definicji, np.: zmiana energii wewnętrznej (przy  $\Delta E_k=0$ ,  $\Delta E_p=0$ ) jest równa pracy  $W$  wymienianej przez układ z otoczeniem w przemianie adiabatycznej ( $Q = 0$ )

# ENTROPIA

## Funkcja termodynamiczna

**S** - opisuje sposób dystrybucji energii w układzie

**S** - jest miarą prawdopodobieństwa istnienia określonego stanu gdyż  $S = k \ln P$  (k- stała Boltzmannna, P liczba możliwych stanów)

**S** - jest miara uporządkowania układu (S=0 przy pełnym uporządkowaniu)

# Zasady termodynamiki

## Zerowa

Układy, które są w równowadze termicznej mają taką samą temperaturę

## Pierwsza

- a) Energia świata nie zmienia się
- b) Zmian energii wewnętrznej układu  $U$  zamkniętego jest równa sumie ciepła i pracy układu

$$(\Delta U_{\text{układu}} = Q_{\text{el}} + W_{\text{el}})$$

## Druga

- a) entropia świata nie może maleć
- b) procesy zachodzące w układzie nie zmieniają entropii lub ją zwiększają, ale nie mogą jej zmniejszać

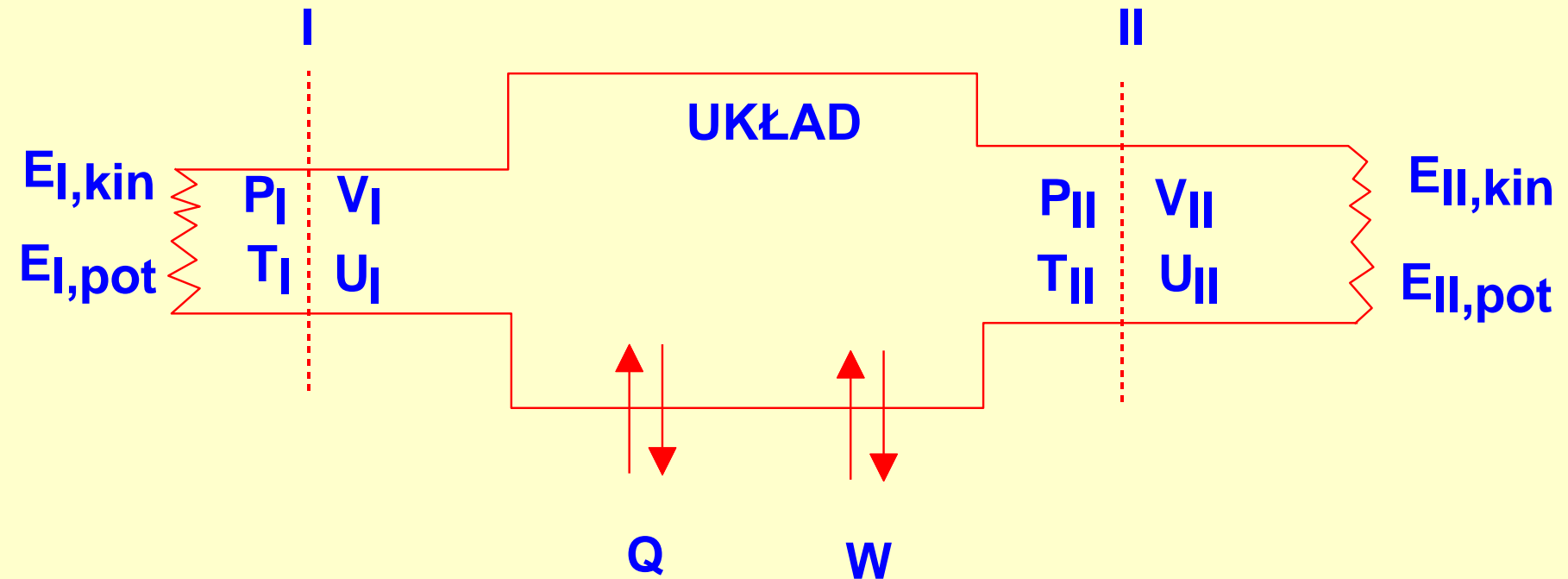
$$ds = ds_{\text{układu}} + ds_{\text{otoczenia}} \geq 0$$

## Trzecia

Entropia kryształu doskonałego w 0 K jest 0 ( $S_{T=0 \text{ K}} = 0$ )

# I zasada termodynamiki

## Bilans termodynamiczny przemiany dla układu otwartego



Stan końcowy - stan początkowy = ciepło + praca

$$(U_{II} + E_{II,kin} + E_{II,pot}) - (U_I + E_{I,kin} + E_{I,pot}) = Q + W$$

$$\Delta E = Q + W, \quad \text{gdy } \Delta E_{kin} \text{ i } \Delta E_{pot} = 0, \quad \text{wtedy } \Delta U = Q + W$$

# I zasada termodynamiki mówi o zachowaniu energii

**Energia świata nie zmienia się**

Gdy  $E_{\text{kin}}$  oraz  $E_{\text{pot}} = 0$  lub są bardzo małe oraz gdy układ jest zamknięty (brak wymiany masy z otoczeniem)

$$\Delta U_{\text{układu}} + \Delta U_{\text{otoczenia}} = 0$$

$$dU_{\text{układ}} + dU_{\text{otoczenia}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{układ}} = - \Delta U_{\text{otoczenia}} = Q + W$$

Praca (różne prace)

ciepło

**Zmiana energii wewnętrznej układu zamkniętego jest równa sumie ciepła i pracy wymienianej z otoczeniem**



Procesy prowadzone są zwykle w specyficznych warunkach:

adiabatycznie  $Q = 0$

izotermiczne  $T = \text{const}$

izobarycznie  $P = \text{const}$

izochorycznie  $V = \text{const}$

izentalpowe  $H = \text{const}$

termoelastyczne  $T, V, P$  zmienne

Rodzaje pracy: objętościowa, mechaniczna,  
chemiczna, powierzchniowa, elektryczna, itp

**Wprowadza się nową funkcję termodynamiczną**

**entalpia**  
↓  
**ENTALPIA :  $H = U + PV$**   
← **praca objętościowa**  
← **energia wewnętrzna**

Zmiana entalpii jest równa ciepłu wymienianemu w przemianie izobarycznej:

$$\Delta U = U_2(T_2, P) - U_1(T_1, P) = Q_p - (PV_2 - PV_1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1$$

$$H_1 = U_1 + PV_1 \quad H_2 = U_2 + PV_2$$

$$\Delta H = H_2(T_2, P) - H_1(T_1, P) = Q_p$$

## II zasada termodynamiki - mówi o kierunku przemian

Inne funkcje wymagają wprowadzenia drugiej zasady termodynamiki i oparte są o pojęcie entropii

II zasada termodynamiczna mówi o kierunkach przemian

- Np.
- a) w układzie zamkniętym mogą przebiegać samorzutnie tylko te procesy, którym towarzyszy przyrost entropii
  - b) całkowita entropia naszego otoczenia dąży do maksimum
  - c) ciepło nie może samorzutnie przejść od ciała zimniejszego do cieplejszego

II zasada termodynamiki

$$\Delta S > Q/T$$

$$dS > dQ/T$$

proces samorzutny

$$\Delta S = Q/T$$

$$dS = dQ/T$$

proces równowagowy

Zachodzi nieskończenie powoli, izotermicznie

Inne funkcje:

## ENERGIA SWOBODNA : $F = U - TS$

Inne nazwy: energia lub funkcja Helmholtza, potencjał termodynamiczny izotermiczno - izochoryczny

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

$$dF = dU - SdT - TdS$$

ponieważ  $dU = dQ - dW$

$$dF = \cancel{dQ} - \textcircled{dW} - \cancel{SdT} - \cancel{TdS}$$

$T = \text{const}$

$-dQ$

$$\Delta F = -W_{\max} \text{ (w warunkach równowagowych)}$$

Zmiana energii swobodnej określa maksymalną ilość pracy jak może być wykonana w wyniku przemiany izotermiczno-izochorycznej

# ENTALPIA SWOBODNA : $G = H - TS$

Inne nazwy: energia lub funkcja Gibbsa, potencjał termodynamiczny izotermiczno - izobaryczny

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

$dW$

$$dG = dH - SdT - TdS = dU + \cancel{VdP} + PdV - \cancel{SdT} - TdS$$

$$dG = dW + pdV$$

$p = \text{const}$

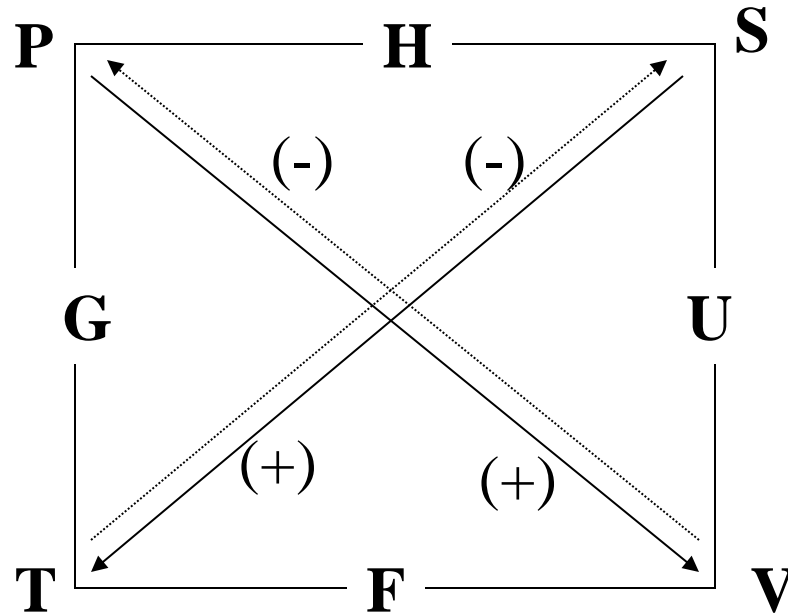
$T = \text{const}$

$$\Delta G = W + p\Delta V \quad W = -W_u - p\Delta V$$

Zmiana entalpii swobodnej układu określa maks. ilość pracy nieobjętościowej jaka może być wykonana przez układ w wyniku przemiany izotermiczno-izobarycznej

$$\Delta G = -W_{u(\text{max})} \quad (\text{dla procesu równowagowego})$$

Zależności między funkcjami:



Przykłady:  $F=U-TS$ ,  $G=H-TS$ ,  $G=F+PV$ ,  $H=U+PV$

Pochodne:  $(\delta H / \delta S)_{p,\xi} = T$ ,  $(\delta H / \delta P)_{S,\xi} = V$ ,  $(\delta G / \delta T)_{p,\xi} = -S$

# **ZASADY KONSTRUKCJI I ODCZYTU ZALEŻNOŚCI MIĘDZY FUNKCJAMI Z KWADRATU MNEMOTECHNICZNEGO**

- w lewych narożnikach wstaw symbole  $p$  i  $T$  (zmienne intensywne), a w prawych  $S, V$  (ekstensywne)**
- na bokach wpisz według alfabetu funkcje  $F, G, H, U$  zaczynając od podstawy**
- pochodne cząstkowe czytaj uwzględniając strzałki i podane znaki**
- przy czytaniu zależności między funkcjami weź znak dodatni, gdy linie strzałek idą w górę, a znak ujemny gdy w dół**

## Zatem mamy funkcje termodynamiczne

$U, S, H, G, F$

są one w chemii bardzo użyteczne gdy  $U, H, G$ , oraz  $F$  (bez  $S$ ) wyrazi się w postaci tzw. standardowych funkcji tworzenia (f=formation, o- stan standardowy)

$$\Delta H^{\circ}_f$$

$$\Delta G^{\circ}_f$$

$$\Delta F^{\circ}_f$$

$$\Delta U^{\circ}_f$$

Jest to wartość funkcji tworzenia się danej substancji z pierwiastków chemicznych w warunkach standardowych (temp. 21° C, ciśnienie atmosferyczne)

Dla pierwiastków  $\Delta H^{\circ}_f \quad \Delta G^{\circ}_f \quad \Delta F^{\circ}_f \quad =0$



Dokładniej

Zmiana jaka towarzyszy syntezie 1 mola związku chemicznego z substancji prostych w warunkach standardowych nosi nazwę **molowej standardowej funkcji termodynamicznej tworzenia** związku

Wartości można znaleźć w tablicach

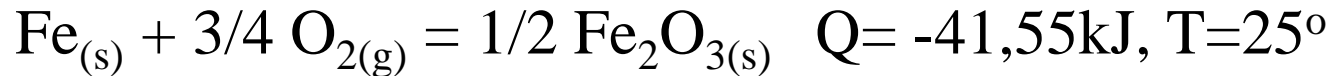
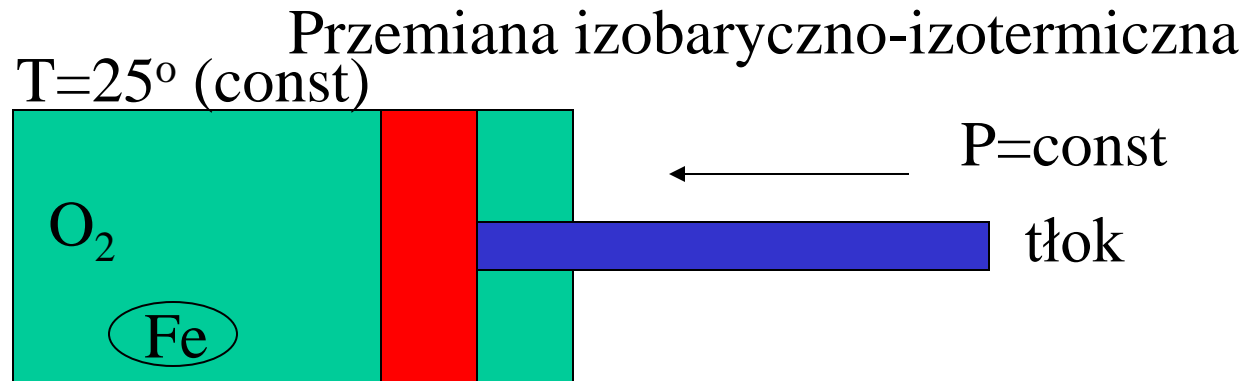
**Wartości funkcji termodynamicznych wybranych pierwiastków i związków  
chemicznych w warunkach standardowych (T= 298,15, p<sup>o</sup> = 100kPa)**

<b>Substancja</b>	<b>C<sub>p</sub> J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>	<b>S<sup>o</sup> J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></b>	<b>ΔH<sup>o</sup><sub>f</sub> kJ·mol<sup>-1</sup></b>	<b>ΔG<sup>o</sup><sub>f</sub> kJ·mol<sup>-1</sup></b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (korund)</b>	<b>79,0</b>	<b>50,9</b>	<b>-1675,0</b>	<b>-1576,4</b>
<b>Al<sub>s</sub></b>	<b>24,3</b>	<b>28,3</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>C (grafit)</b>	<b>8,53</b>	<b>5,74</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>CaCO<sub>3</sub> (kalcyt)</b>	<b>81,85</b>	<b>92,9</b>	<b>-1206</b>	<b>-1128,8</b>
<b>CaO (s)</b>	<b>42,80</b>	<b>39,7</b>	<b>-635,1</b>	<b>-605,4</b>
<b>CH<sub>4</sub> (g)</b>	<b>35,79</b>	<b>556,6</b>	<b>-74,85</b>	<b>-50,79</b>
<b>CO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>37,13</b>	<b>213,6</b>	<b>-393,51</b>	<b>-394,4</b>
<b>H<sub>2</sub>O (c)</b>	<b>75,31</b>	<b>69,96</b>	<b>-285,84</b>	<b>-237,2</b>
<b>H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>33,56</b>	<b>188,74</b>	<b>-241,84</b>	<b>-228,6</b>
<b>H<sub>2</sub>O (s)</b>		<b>39,33</b>	<b>-291,85</b>	<b>-234,1</b>
<b>O<sub>2</sub> (g)</b>	<b>29,36</b>	<b>205,03</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

## Przykłady obliczeń termodynamicznych

- w oparciu o parametry układu ( $p, v$ , ciepło właściwe
- w oparciu o standardowe termodynamiczne funkcje tworzenia
- w oparciu o pochodne funkcje termodynamicznych
- inne

# Przykład w oparciu o p oraz v czyli równanie gazu doskonałego



$$\Delta U = W + Q \quad (\text{I zasada termodynamiki})$$

$$W_{\text{obj}} = -P \Delta V = -\Delta n_{O_2} RT$$

$$\Delta n_{O_2} = -0,75 \text{ mola}$$

$$W = 185,9 \text{ J}$$

$$Q = -41,55 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = -41,55 + 0,186 = 41,36 \text{ kJ}$$

Odp. Zmiana energii wewnętrznej wyniosła 41,36 kJ

- w oparciu o ciepło właściwe

Dla układów pod stałym ciśnieniem

$$Q_p = \Delta H = \text{całka od } T_1 \text{ do } T_2 \text{ z } C_p dT \text{ czyli } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Wartości  $C_p$  można znaleźć w tablicach

- w oparciu o łączenie innych funkcji termodynamicznych

Mając  $\Delta H_f^\circ$  oraz  $S^\circ$  można wyznaczyć na przykład  $\Delta G_f^\circ$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Termodynamika reakcji chemicznych w warunkach standardowych

$$\Delta H_{\text{reakcji}}^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ$$

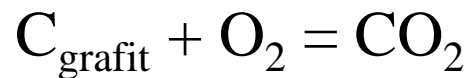
$v_i$  współczynnik stechiometryczny reakcji

+ dla produktów, - dla substratów

Oraz : 
$$\Delta G_{\text{reakcji}}^\circ = \sum v_i \Delta G_f^\circ$$

# CIEPŁO REAKCJI CHEMICZNEJ

Przykład : obliczyć entalpię reakcji spalania grafitu w warunkach standardowych



Dane  $\Delta H_f^\circ$  tablic w temp. 298K

$$\Delta H^\circ_{\text{reakcji}} = \sum v_i \Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ_{\text{spalania grafitu}} = 1 \cdot \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - 1 \cdot \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ - 1 \cdot \Delta H_{f,\text{grafitu}}^\circ$$

$$\Delta H^\circ_{\text{spalania grafitu}} = -393,51 \text{ kJ/mol} - 0 - 0 = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

---

Obliczyć entalpię **swobodną** reakcji spalania grafitu w warunkach standardowych

Dane  $\Delta G_f^\circ$  tablic w temp. 298K

$$\Delta G^\circ_{\text{reakcji}} = \sum v_i \Delta G_f^\circ = \Delta G^\circ_{\text{spalania grafitu}} = 1 \cdot \Delta G_{f,\text{CO}_2}^\circ - 1 \cdot \Delta G_{f,\text{O}_2}^\circ - 1 \cdot \Delta G_{f,\text{grafitu}}^\circ$$

$$\Delta G^\circ_{\text{spalania grafitu}} = -394,4 \text{ kJ/mol} - 0 - 0 = -394,4 \text{ kJ/mol}$$

# STAŁA RÓWNOWAGI REAKCJI

Entalpia swobodna  $\Delta G^{\circ}_{\text{reakcji}}$  służy do wyznaczania stałej równowagi reakcji:

8,314 J/(mol·K)

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reakcji}} = - RT \ln K$$

Stała równowagi reakcji

$$pK = \Delta G^{\circ}_{\text{reakcji}} / (2,303 RT)$$

Dla spalania grafitu

$$pK = -394,4 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 293) = -0.0703$$

**K = 1,175** (zatem w układzie zamkniętym w stanie równowagi więcej będzie CO<sub>2</sub> niż O<sub>2</sub>)



# ROZPUSSZCZALNOŚĆ SUBSTANCJI



Aktywność 1

$$K = [\text{Na}^+] [\text{Cl}^-] / [\text{NaCl}]$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reakcji}} = -RT \ln K = \Delta G^{\circ}_f (\text{Na}^+) + \Delta G^{\circ}_f (\text{Cl}^-) - \Delta G^{\circ}_f (\text{NaCl})$$

## Rozpuszczalność NaCl

$$C_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K}$$

$$\Delta G_{\text{reakcji}} = -261,9 - 131,2 + 384,1 = -9,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\log K = -\Delta G_r / 5,708$$

$$K = 37,73$$

$$\Delta G^{\circ}_f \text{ dla } \text{Cl}^- = -131,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_f \text{ Na}^+ = -261,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Na}^+ = (37,73)^{0,5} = 6,14 \text{ mola}$$

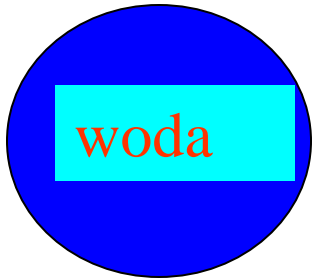
$$\Delta G^{\circ}_f \text{ NaCl} = -384,1 \text{ kJ/mol}$$

Wniosek: sól kuchenna całkiem dobrze rozpuszcza się w wodzie

Czy kropla wody rozplynie się na ciełe stałym?

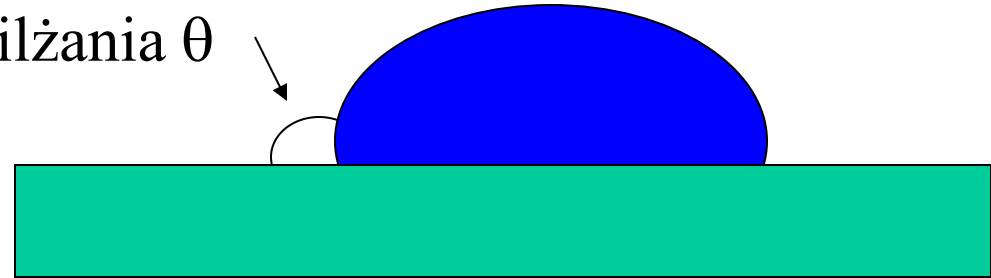
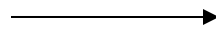
## ROZPLYWANIE CIECZY

powietrze



kąt zwilżania  $\theta$

REAKCJA



Ciało stałe

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reakcji}} = \sum v_i \Delta G^{\circ}_f$$

$\gamma = \Delta G$  = entalpia swobodna granicy fazowej ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )  
= energia międzyfazowa

w naszym przypadku  $\Delta G_r = \gamma_{sw} - \gamma_{sg} - \gamma_{wg}$

wiemy także że

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sw} + \gamma_{wg} \cos\theta \quad (\text{równanie Younga})$$

co daje

$$\Delta G_r = -\gamma_{wg} (1 + \cos\theta)$$

s - ciało stałe

w - woda

g - gaz

$\Delta G_r$  = entalpia swobodna rozplywania,  $\text{mJ}/\text{m}^2$

$$\Delta G_{\text{zwilzania kwarcu woda}} = \gamma_{\text{sw}} - \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{wg}}$$

dla układu kwarc - woda - powietrze

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{kwarc /powietrze}} = 130 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_{\text{sw}} = \gamma_{\text{kwarc /woda}} = 46 \text{ mJ/m}^2$$

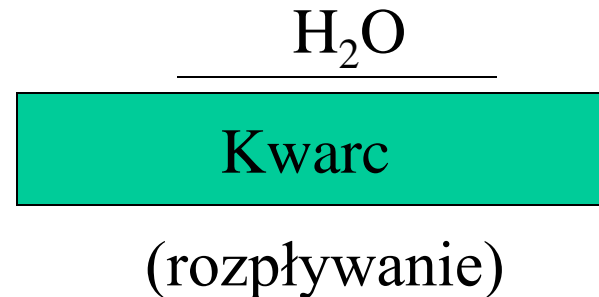
$$\gamma_{\text{wg}} = \gamma_{\text{wode/powietrze}} = 72.8 \text{ mJ/m}^2$$

$$\Delta G_{\text{zwilzania kwarcu woda}} = 46 - 130 - 72.8 = -156,8 \text{ mJ/m}^2$$

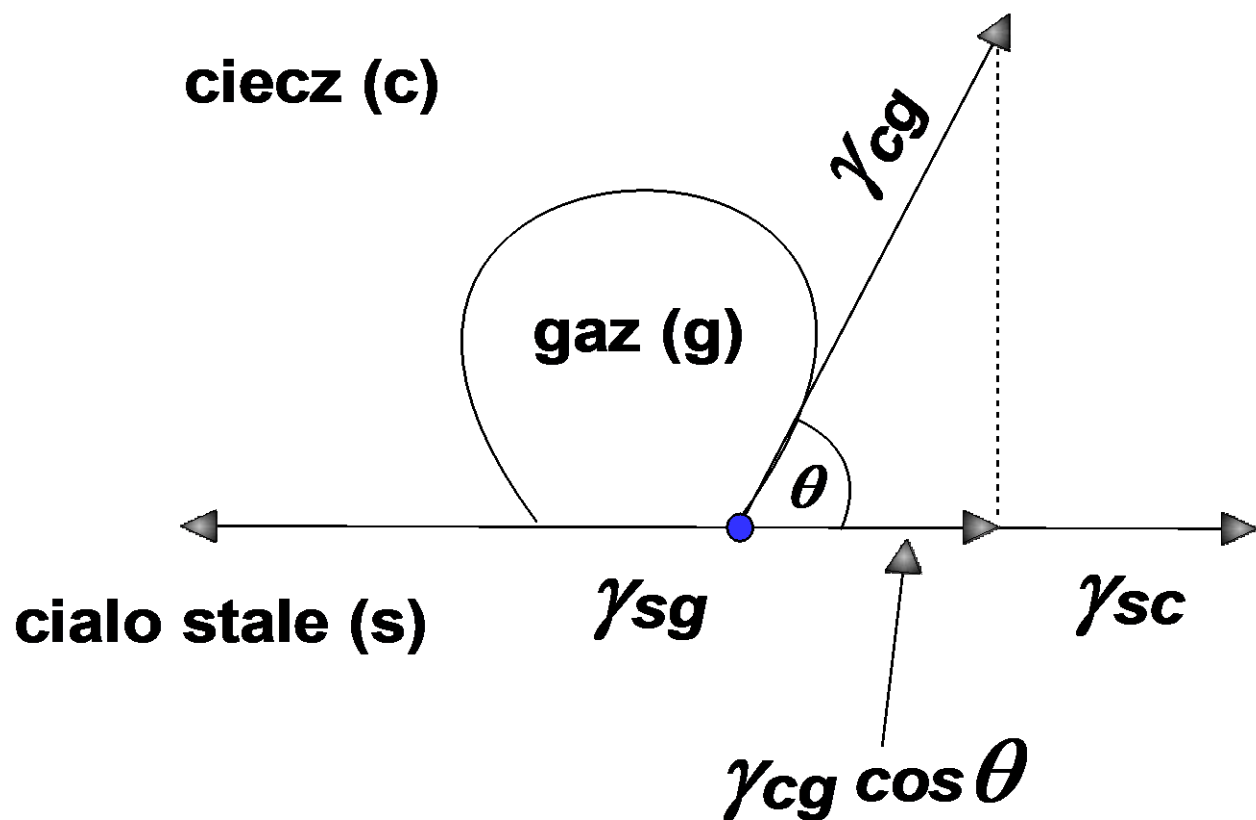
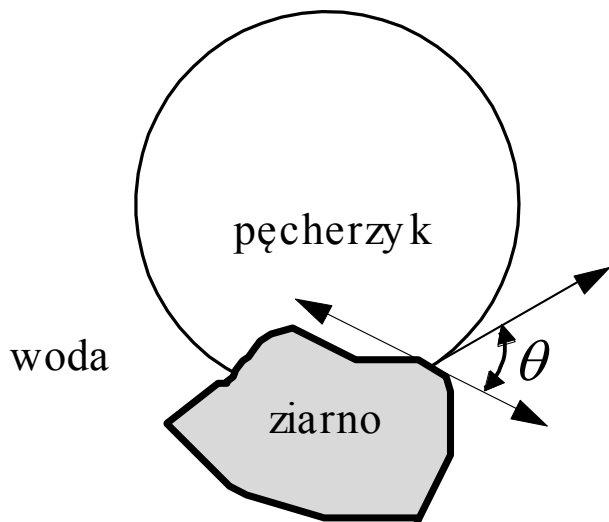
$$\Delta G_r = -\gamma_{\text{wg}} (1 + \cos\theta) = -156,8 \text{ mJ/m}^2$$

$$\cos \theta = 1.15$$

$$\theta \sim 0^\circ$$



# Flotacja



## Zależność Younga

$\theta$  - kąt zwilżania

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta$$

kąt  $\theta$  mierzony przez fazę wodną

# Czy będzie flotować parafina?

Reakcja (proces):



$$\Delta G_{\text{flotacji (przyłączenia się pechena do parafiny)}} = \gamma_{\text{sw}} - \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{wg}}$$

dla układu parafina - woda - powietrze

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{parafina /powietrze}} = 60 \text{ mJ/m}^2$$

$$\gamma_{\text{sw}} = \gamma_{\text{parafina /woda}} = 51 \text{ mJ/m}^2$$

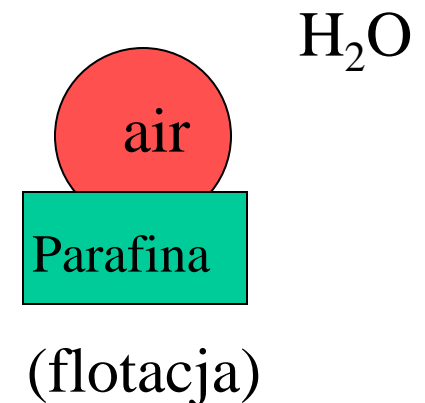
$$\gamma_{\text{wg}} = \gamma_{\text{woda/powietrze}} = 72.8 \text{ mJ/m}^2$$

$$\Delta G_{\text{flotacji}} = 51 - 60 - 72.8 = -81,8 \text{ mJ/m}^2$$

$$\Delta G_r = -\gamma_{\text{wg}} (1 + \cos\theta) = -81,8 \text{ mJ/m}^2$$

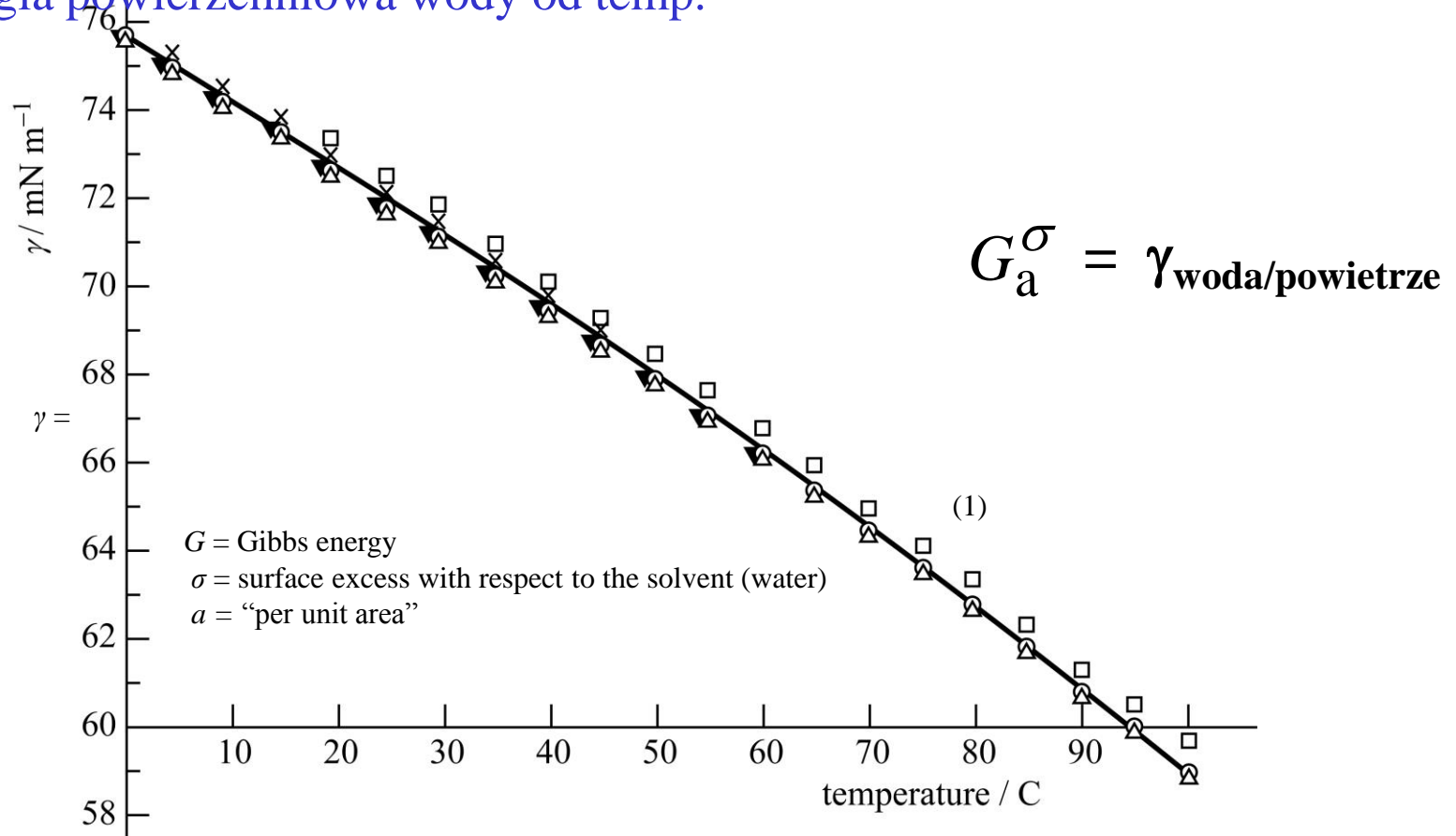
$$\cos \theta = 0.12$$

$$\theta \sim 83^\circ$$



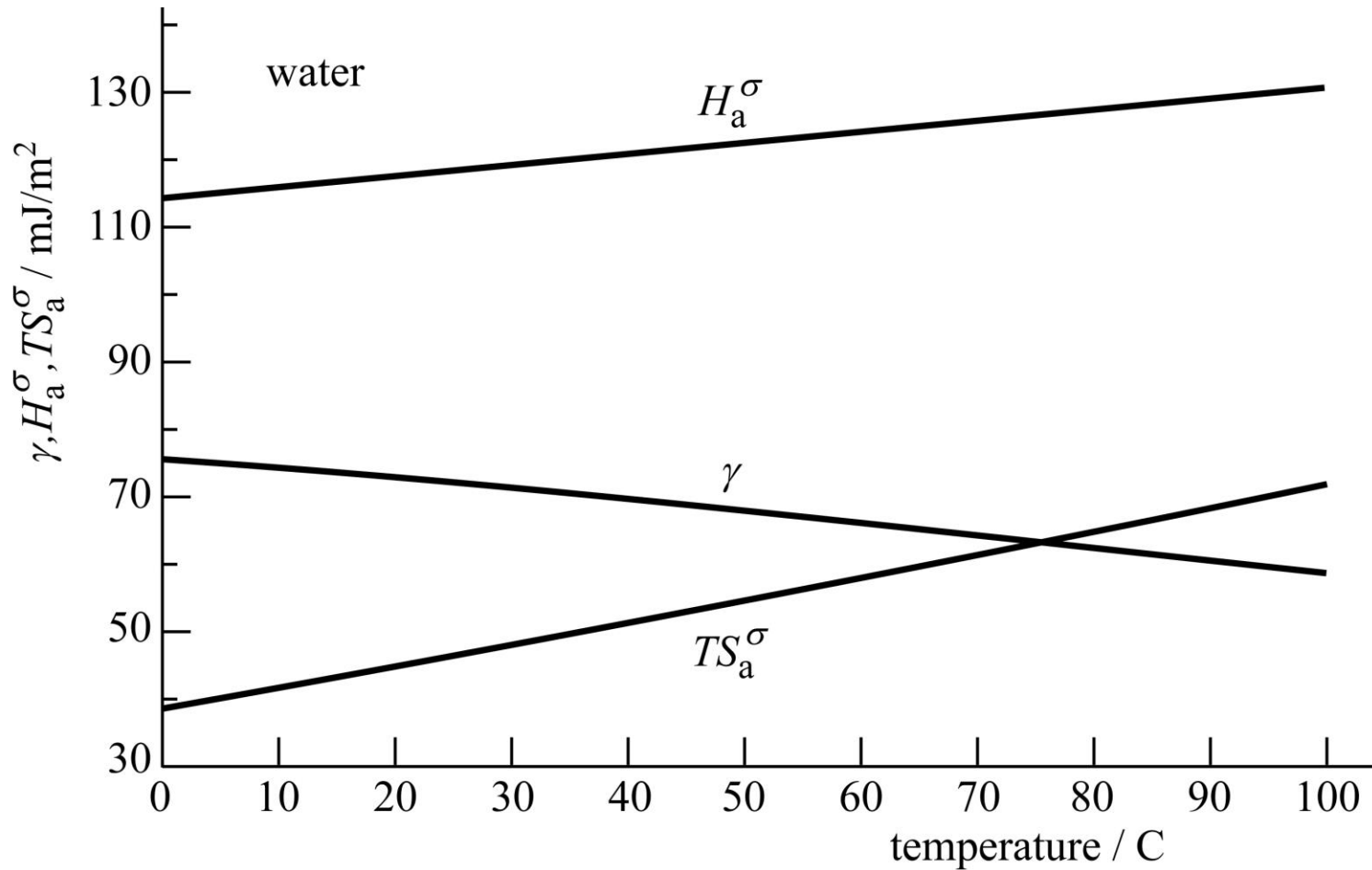
# Obliczanie parametrów termodynamicznych z innych parametrów

## Energia powierzchniowa wody od temp.



Surface tension of pure water from 0 to 100°C. Data by Gittens, Kayser, Moser, Teitelbaum and NBS, adapted from Lyklema

$$\gamma = G_a^\sigma = H_a^\sigma - TS_a^\sigma \quad S_a^\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mu_s}$$



*The entropic and enthalpic contributions to the surface tension of pure water as a function of temperature (Drzymala and Lyklema, 2012)*

Można także wyliczyć adsorpcję

(na przykład NaCl na granicy

faz wodny roztwór NaCl /powietrze)

$$\Gamma_s = (\partial\gamma / \partial \ln f_x)_{200C}$$

