

Warszawski Uniwersytet Medyczny

ĆWICZENIA RACHUNKOWE Z CHEMII FIZYCZNEJ

SKRYPT DLA STUDENTÓW FARMACJI

Pod redakcją Katarzyny Zawady

Warszawski Uniwersytet Medyczny

**ĆWICZENIA RACHUNKOWE
Z CHEMII FIZYCZNEJ
SKRYPT DLA STUDENTÓW FARMACJI**

Pod redakcją Katarzyny Zawady



**WARSZAWSKI
UNIwersYTET
MEDYCZNY**

Warszawa 2025

Autorzy

dr hab. Tomasz Gubica: *Rozdział 2, Rozdział 7*

dr hab. Katarzyna Paradowska, dr Natalia Dobros: *Rozdział 8*

dr hab. Dariusz Maciej Pisklak: *Rozdział 3*

dr hab. Łukasz Szeleszczuk: *Rozdział 1*

dr Katarzyna Zawada: *Rozdział 4, Rozdział 9*

dr Agnieszka Zielińska: *Rozdział 5, Rozdział 6*

Recenzenci

prof. dr hab. Joanna Kolmas

dr hab. Maciej Mazur

Wydano za zgodą Uczelnianej Rady ds. Kształcenia WUM

ISBN 978-83-7637-651-6

Wydano w Sekcji Druków Uczelnianych
Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego
tel. (22) 57 20 329
e-mail: wydawnictwo@wum.edu.pl
www.drukiuczelniane.wum.edu.pl

Spis treści

Od Autorów	5
WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI.....	7
WIADOMOŚCI WSTĘPNE	9
ROZDZIAŁ 1. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI	13
Zadania	38
ROZDZIAŁ 2. TERMOCHEMIA	40
Zadania	51
ROZDZIAŁ 3. ADIABATYCZNE PRZEMIANY GAZU DOSKONAŁEGO. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI	58
Zadania	72
ROZDZIAŁ 4. FUNKCJA GIBBSA, FUNKCJA HELMHOLTZA	76
Zadania	89
ROZDZIAŁ 5. ROZTWORY I RÓWNOWAGI FAZOWE CZ. I.....	94
Zadania	106
ROZDZIAŁ 6. ROZTWORY I RÓWNOWAGI FAZOWE CZ. II.....	109
Zadania	118
ROZDZIAŁ 7. RÓWNOWAGA CHEMICZNA.....	121
Zadania	130
ROZDZIAŁ 8. KINETYKA CHEMICZNA.....	135
Zadania	155
ROZDZIAŁ 9. ELEKTROCHEMIA	161
Zadania	175
Odpowiedzi.....	180
Spis rysunków.....	184
Spis tabel.....	185

Od Autorów

Ćwiczenia rachunkowe są bardzo ważną częścią kursu chemii fizycznej. Rozwiązywanie problemów obliczeniowych ma bardzo duże znaczenie zarówno dla opanowania i właściwego zrozumienia materiału teoretycznego, jak i dla praktycznego rozwiązywania problemów, z którymi można spotkać się na co dzień w laboratorium.

Celem tego skryptu jest dostarczenie studentowi farmacji podstawowych informacji niezbędnych do rozwiązywania podstawowych typów problemów obliczeniowych z wybranych dziedzin chemii fizycznej. W związku z tym są w nim zawarte nie tylko wiadomości teoretyczne dotyczące obliczeń fizykochemicznych, ale również przykłady rozwiązań problemów obliczeniowych.

Zamieszczone w skrypcie problemy obliczeniowe w przeważającej części są zgodne z problemami zamieszczonymi w skrypcie „Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej. Skrypt dla studentów farmacji.” autorstwa Stanisława Warychy i Katarzyny Zawady. Pierwowzory zadań pochodzą w znacznej mierze ze zbioru Sillena [1], ale również z innych zbiorów przytoczonych w spisie literatury [2–8, 16].

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI

A	dowolna wielkość ekstensywna roztworu
A_i	cząstkowa molowa wielkość
C_p	pojemność cieplna (molowa) pod stałym ciśnieniem
C_v	pojemność cieplna (molowa) w stałej objętości
c_p	pojemność cieplna (właściwa) pod stałym ciśnieniem
c_v	pojemność cieplna (właściwa) w stałej objętości
c	stężenie molowe
c	faza ciekła
E_a	energia aktywacji
F	stała Faradaya
F	energia swobodna (funkcja Helmholtza)
G	entalpia swobodna (funkcja Gibbsa)
g	faza gazowa
H	entalpia
I	siła jonowa
i	współczynnik izotoniczny
K_p, K_c, K_x	stała równowagi
k	stała szybkości
L	przewodnictwo elektryczne
m, b	stężenie molalne
n	liczność (wyrażona w molach)
n_e	liczba elektronów uczestniczących w reakcji elektrodowej
°	wielkości standardowe (np. ΔH_f°)
p	ciśnienie
Q	ciepło
R	stała gazowa

R	opór
SEM, E	siła elektromotoryczna
S	entropia
s	faza stała
T	temperatura termodynamiczna
t	czas
U	energia wewnętrzna
V	objętość
v	szybkość reakcji
W	praca
x	ułamek molowy składnika
z	ładunek jonu
α	stopień dysocjacji
$\gamma_{\pm}$	średni współczynnik aktywności jonu
Δ	przyrost skończony
κ	stosunek molowych pojemności cieplnych C_p / C_v
κ_e	przewodnictwo właściwe roztworu
Λ_m	przewodnictwo molowe
Λ_m^o	graniczne przewodnictwo molowe
λ	przewodnictwo jonowe
λ_m^o	graniczne przewodnictwo jonowe
μ	potencjał chemiczny
π	ciśnienie osmotyczne
$\tau_{1/2}$	okres połowicznej przemiany

Zadania oznaczone * to zadania o wyższym stopniu trudności, natomiast zadania oznaczone ** dotyczą materiału nadobowiązkowego, oznaczonego we wstępach teoretycznych kursywą.

WIADOMOŚCI WSTĘPNE

PODSTAWOWE POJĘCIA FIZYKOCHEMICZNE:

Układ termodynamiczny (lub po prostu układ) – ciało lub zespół ciał, arbitralnie wybranych w przestrzeni. Układ musi być tak wybrany, żeby zawierał dostatecznie dużą liczbę indywiduów chemicznych (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów itp.), by można było do niego zastosować takie pojęcia makroskopowe, jak np. temperatura i ciśnienie.

Otoczenie – część przestrzeni nienależąca do układu.

Układ homogeniczny (jednofazowy) – układ wewnątrz którego nie ma żadnych powierzchni międzyfazowych.

Układ heterogeniczny (wielofazowy) – układ wewnątrz którego istnieją powierzchnie międzyfazowe.

Układ zamknięty – układ, który może wymieniać z otoczeniem energię, ale nie może wymieniać materii.

Układ otwarty – układ, który może wymieniać z otoczeniem zarówno energię, jak i materię.

Układ izolowany – układ, który nie może wymieniać z otoczeniem ani energii, ani materii; musi mieć stałą objętość.

Parametr stanu – właściwość fizyczna lub chemiczna charakteryzująca stan termodynamiczny układu. Parametry stanu mogą być niezależne od masy, jak: ciśnienie, temperatura, gęstość, współczynnik załamania światła itp. – takie parametry to **parametry intensywne**, oraz mogą być zależne od masy, jak np.: objętość, pojemność cieplna, energia – takie parametry to **parametry ekstensywne**. Znajomość stanu układu oznacza znajomość parametrów jednoznacznie określających ten stan.

Proces termodynamiczny – każda zmiana układu związana ze zmianą chociażby jednego parametru termodynamicznego. Przypadkiem szczególnym

jest proces równowagowy (kwazistatyczny), z którym mamy do czynienia, gdy układ pod wpływem nieskończenie małych oddziaływań ze strony otoczenia lub nieskończenie małej różnicy w wartościach parametrów intensywnych wewnątrz układu przechodzi nieskończenie wolno przez ciąg stanów bardzo bliskich **stanowi równowagi**.

Stan równowagi układu – stan układu, który pozostaje niezmienny w czasie, jeżeli otoczenie również pozostaje niezmiennie.

Równanie stanu – równanie, które w sposób jednoznaczny opisuje zależność między parametrami układu (np. ciśnienie, objętość, temperatura, liczba cząstek – cząsteczek, atomów, jonów). Najprostsze znane równanie stanu to równanie stanu gazu doskonałego (równanie Clapeyrona), które ma postać:

$$pV = nRT. \quad (1)$$

Funkcja stanu – wielkość zależna wyłącznie od stanu układu termodynamicznego, której zmiana (Δx) zależy jedynie od stanu początkowego (x_p) i końcowego układu (x_k), natomiast nie zależy od tego, jakie procesy doprowadziły do przejścia układu między tymi dwoma stanami.

$$\Delta x = x_k - x_p \quad (2)$$

JEDNOSTKI:

W ramach ćwiczeń rachunkowych z chemii fizycznej będziemy posługiwać się na ogół układem jednostek **SI**. Podstawowymi jednostkami tego układu są: metr, kilogram, sekunda, amper, kelwin, kandela i mol.

Do najczęściej spotykanych parametrów określających stan układu należą: temperatura, ciśnienie i objętość.

Jednostką **temperatury** termodynamicznej jest **kelwin (K)**. Skala temperatury Kelvina jest bezwzględną skalą temperatury. Jej punktem zerowym jest zero absolutne, czyli najniższa teoretycznie możliwa temperatura, jaką może osiągnąć układ. Temperaturę tę obliczono jako temperaturę, w której energia kinetyczna cząsteczek gazu doskonałego równa jest 0. Drugi zdefiniowany punkt to temperatura punktu potrójnego wody, przyjęta jako 273,16 K. Zatem 1 kelwin to 1/273,16 różnicy między temperaturą punktu potrójnego wody a zerem absolutnym. Obecnie obowiązująca definicja kelwina jest oparta na przyjęciu ustalonej wartości liczbowej stałej Boltzmanna k , wynoszącej $1,380649 \times 10^{-23}$, wyrażonej w jednostce $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, która jest równa $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, gdzie kilogram, metr i sekunda zdefiniowane są za pomocą h , c i $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

Pamiętajmy, że we wszystkich równaniach termodynamicznych, w których występuje temperatura, zawsze jest to temperatura wyrażona w skali Kelvina. W życiu codziennym powszechnie stosowana jest skala Celsjusza, gdzie jednostką jest stopień Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$). Wartość jednostki obu skal jest taka sama, zatem przeliczanie temperatury z jednej skali na drugą jest łatwe:

$$T / \text{K} = t / ^{\circ}\text{C} + 273,15$$

Jednostką **ciśnienia** w układzie SI jest **paskal (Pa)** ($1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ m}^3}$)

ale w powszechnym użyciu są też następujące jednostki ciśnienia:

$$\text{atmosfera fizyczna} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ Tr} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\text{tor} \quad 1 \text{ Tr} = 1 \text{ mm Hg} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 133,322 \text{ Pa}$$

bar $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (ciśnienie standardowe według zaleceń IUPAC).

W przypadku **objętości** jest oczywiste, że skoro podstawową jednostką długości jest metr, to jednostką objętości jest **metr sześcienny (m^3)**. W praktyce często stosuje się jednostkę pochodną, czyli decymetr sześcienny ($\text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$).

Często jako punkt odniesienia stosuje się określony zestaw parametrów układu, określany jako warunki normalne. Jest to ciśnienie 1 atm (101325 Pa) i $273,15 \text{ K}$. Inne wyróżnione warunki to warunki standardowe: odnoszą się one do sytuacji, gdy ciśnienie w układzie równe jest ciśnieniu standardowemu ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), a temperatura jest stała i ściśle określona (przy czym nie ma w tym przypadku jednej „standardowej” temperatury). W praktyce, według zaleceń IUPAC z 1990 roku, za temperaturę standardową **dla gazów** (jako jeden z parametrów standardowych warunków dla gazów, STP) przyjmuje się $T = 273,15 \text{ K}$ (zwykle stosowana jest ona przy podawaniu objętości gazu). Natomiast dane termodynamiczne zebrane w tablicach podawane są zwykle dla temperatury $298,15 \text{ K}$.

Rozdział 1.

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

Na wstępie należy zaznaczyć, iż w celu ułatwienia przyswojenia materiału zawartego w tym rozdziale w pewnych partiach tekstu zastosowano przybliżenia do opisu prezentowanych treści. Wynika to z faktu, iż liczba godzin fizyki w szkołach średnich sukcesywnie maleje, a wraz z nią ilość przekazywanych informacji z tej dziedziny nauki. W związku z tym, chcąc maksymalnie ułatwić zrozumienie tej części materiału, postanowiono nie prezentować informacji dotyczących szczególnych przypadków, skupiając się na przystępnym i z konieczności dość ogólnym, jednak w uznaniu autorów wystarczającym, przedstawieniu wybranych informacji w oparciu o mechanikę klasyczną, z pominięciem m.in. efektów relatywistycznych.

Energia i energia wewnętrzna

Chcąc zrozumieć pierwszą zasadę termodynamiki, należy poznać pojęcia i wielkości fizyczne jakich ona dotyczy.

Pierwszym z nich jest pojęcie **energii** (E). Energia to skalarna (podobnie jak np. temperatura, czas, masa) wielkość fizyczna, zatem do jej opisu potrzebna jest wartość i jednostka. Jednostką energii w układzie SI jest dżul (J). Inne stosowane jednostki to np. elektronowolt (eV; $1 \text{ J} = 0,62415 \times 10^{19} \text{ eV}$) oraz kaloria (cal; $1 \text{ J} = 0,238846 \text{ cal}$).

Zasadniczo wyróżnia się dwa rodzaje energii – **energię kinetyczną** (E_k) i **energię potencjalną** (E_p).

Energię kinetyczną posiada każdy obiekt, który się porusza, zarówno makroskopowy, np. wirująca probówka, jak i mikroskopowy, np. cząsteczka wodoru. Jest to praca jaką należy wykonać, aby nadać nieruchomemu ciału o masie m prędkość v . Energia kinetyczna zależy od masy (m) i wartości prędkości (V) obiektu i można wyrazić ją wzorem:

$$E_k = \frac{mV^2}{2}. \quad (1.1)$$

Energię potencjalną zdecydowanie trudniej jest zdefiniować. Wynika ona, w przeciwieństwie do energii kinetycznej, z oddziaływań danego ciała z innymi ciałami lub innymi słowy, z obecności tego ciała w pewnym szczególnym miejscu w przestrzeni, np. polu grawitacyjnym, magnetycznym, elektrycznym itd. Najprościej można to przedstawić prezentując energię potencjalną grawitacji pewnego ciała w ziemskim polu grawitacyjnym. Jeżeli ciało takie będzie znajdować się na podłodze w laboratorium, to jego energia potencjalna grawitacji będzie niższa niż jeżeli zostanie podniesione i przeniesione na stół laboratoryjny. Podobnie można wyobrazić sobie energię potencjalną układu cząsteczki wodoru. Tutaj jednak sprawa nie jest aż tak prosta. Istnieje pewna odległość dwóch atomów wodoru tworzących cząsteczkę, kiedy energia takiego układu jest najmniejsza. Taką odległość pomiędzy atomami, zwaną długością wiązania, obserwujemy zazwyczaj w przyrodzie w cząsteczce wodoru. Jeżeli atomy te będziemy przybliżać lub oddalać od siebie, to energia potencjalna takiego układu będzie rosła. Jest to zgodne z powszechnie obowiązującą zasadą minimum energii potencjalnej, zgodnie z którą układy fizyczne w przyrodzie dążą do osiągnięcia stanu o minimalnej energii potencjalnej. Zasada ta jest bardzo wygodna i można nią tłumaczyć wiele obserwacji fizycznych, np. dlaczego swobodnie puszczona książka spada na podłogę lub też, dlaczego długość wiązania w cząsteczce wodoru ma określoną wartość.

Pojęcie **energii wewnętrznej** U , można przedstawić jako sumę energii cząsteczek ciała (energii kinetycznych i energii potencjalnych wzajemnych oddziaływań). Zatem jeśli mamy w zbiorniku np. 1 mol cząsteczek wodoru, to energia wewnętrzna takiego układu będzie równa sumie energii wszystkich $6,02 \times 10^{23}$ cząsteczek.

W tym miejscu należy zaznaczyć dwa fakty. Po pierwsze, energia wewnętrzna zależy od masy układu. Dwa mole wodoru będą miały energię wewnętrzną dwa razy większą niż jeden mol. Dodatkowo energia wewnętrzna zależy od intensywnych parametrów stanu takich jak ciśnienie i temperatura. Jeden mol wodoru będzie miał większą energię wewnętrzną w wyższej temperaturze niż w temperaturze niższej.

Z wielu względów przeważnie ciężko jest wyznaczyć dokładną wartość energii wewnętrznej układu. Dużo częściej bada się natomiast **zmiany energii wewnętrznej układu**, czyli ΔU , obliczane jako różnica końcowej wartości energii wewnętrznej i jej wartości początkowej. Takie zmiany energii wewnętrznej układu mogą zachodzić np. w wyniku ogrzewania czy schładzania układu; w przypadku gazu rzeczywistego istotny wpływ na zmianę energii wewnętrznej ma też zmiana ciśnienia. O tym od czego zależy zmiana energii wewnętrznej informuje pierwsza zasada termodynamiki przedstawiona dalej.

Aby jednak móc przedstawić pierwszą zasadę termodynamiki, należy omówić pojęcie pracy. **Praca** (W) to, podobnie jak energia, skalarna wielkość fizyczna, definiowana często jako **miara ilości energii przekazywanej między układami fizycznymi** w procesach mechanicznych, elektrycznych, termodynamicznych i innych. Z tego względu jednostki pracy i energii są identyczne (J, eV, cal itd.). W termodynamice klasycznej praca równa jest energii, jaką układ termodynamiczny wymienia z otoczeniem przy zmianie swoich parametrów makroskopowych. Praca w układzie termodynamicznym może się wiązać ze zmianą objętości układu, wówczas zwana jest pracą objętościową. W rozdziale tym, ilekroć będzie mowa o pracy, pod pojęciem tym

będzie rozumiana właśnie praca objętościowa. Z innym rodzajem pracy (pracą elektryczną) Czytelnik będzie mógł się zapoznać w Rozdziale 9.

Pracę objętościową będziemy zawsze definiować jako:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.2)$$

Znak " - " przed całką wynika z konwencji, mianowicie wszystko to, co zyskuje układ, ma znak dodatni, a wszystko to, co układ traci, ma znak ujemny. Zatem energia dostarczona do układu na sposób pracy zwiększa jego energię wewnętrzną i ma znak " + ".

Z powyższego wzoru wynika, że o znaku pracy decyduje znak dV , ponieważ ciśnienie, przeciwko któremu wykonywana jest praca (p), ma zawsze wartość dodatnią. Jeżeli $dV > 0$, czyli układ rozszerza się (nazywamy to ekspansją), a więc wykonuje pracę, to praca jest ujemna, a jeżeli $dV < 0$, to objętość układu jest zmniejszana (nazywamy to kompresją), czyli praca jest wykonywana na układzie, a więc jest dodatnia.

Zatem pracę układu obliczymy, jeśli uda nam się uzyskać wykres zależności zmian ciśnienia od objętości lub też funkcję $p = f(V)$. Wtedy wystarczy jedynie obliczyć odpowiednią wartość całki oznaczonej. Stosowny przykład zostanie przedstawiony poniżej.

Drugim, bardzo ważnym pojęciem jest ciepło, Q , wyrażone w takich samych jednostkach jak energia wewnętrzna i praca (J, eV, cal itd.). **Ciepło to ta część energii wewnętrznej, która samorzutnie przechodzi od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze.**

Energia w postaci ciepła może być przekazywana dzięki bezpośrednim oddziaływaniom międzycząsteczkowym, np. w trakcie zderzeń. Przepływ ciepła powoduje zmianę parametrów stanu układu. Ciepło jest zatem parametrem procesu – nie jest parametrem stanu.

Kolejnym ważnym pojęciem, z którym Czytelnik z pewnością zapoznał się na wcześniejszych etapach edukacji, jest **entalpia**, H , którą można obliczyć ze wzoru:

$$H = U + pV. \quad (1.3)$$

Z powyższego wzoru wynika sens fizyczny entalpii. Entalpia jest równa sumie energii wewnętrznej, czyli energii, jaka jest potrzebna do utworzenia układu, gdy jest on (hipotetycznie) tworzony w otoczeniu próżni, oraz iloczynu pV , który jest równy pracy, jaką należy wykonać, by w danych warunkach ciśnienia otoczenia (p) uzyskać miejsce na układ, czyli objętość (V) jaką będzie on zajmował.

Entalpia, podobnie jak energia wewnętrzna, jest funkcją stanu. Zatem znając wszystkie parametry stanu bylibyśmy hipotetycznie w stanie obliczyć wartość entalpii dowolnego układu. W praktyce jednak dużo częściej mierzymy i obliczamy zmiany entalpii układu (ΔH), do jakich doszło podczas zjawiska fizycznego lub reakcji chemicznej. Dalsze informacje na temat entalpii zawarte są w drugim rozdziale tego skryptu.

Pierwszą zasadę termodynamiki w układzie zamkniętym możemy sformułować następująco:

$$dU = dQ + dW, \quad (1.4)$$

co oznacza, że energię wewnętrzną (U) układu możemy zmieniać na sposób ciepła (Q) i na sposób pracy (W).

Podsumowując, każdy układ posiada energię wewnętrzną, U , będącą sumą energii kinetycznych i potencjalnych cząsteczek (atomów) go tworzących. Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, czyli zależy tylko od aktualnych parametrów stanu badanego układu (ciśnienia, temperatury, objętości, liczby moli). Układ może zyskiwać lub tracić energię wewnętrzną na dwa sposoby: ciepła (Q) i pracy (W). Kierunek zmian dla każdego z tych sposobów może być różny. Ciepło to proces przekazywania energii od ciała o wyższej do ciała o niższej temperaturze. Jeśli ciała posiadają taką samą temperaturę to nie może

między nimi następować przepływ energii na sposób ciepła. Rodzajów pracy jest wiele (m. in. elektryczna i objętościowa). W dziale tym, ze względu na łatwość opisu, będziemy skupiać się na badaniu gazów i pracy objętościowej. Gaz może wykonać pracę zwiększając swoją objętość. Zmniejsza się wtedy jego energia wewnętrzna (o ile nie jest to rekompensowane pobieraniem energii na sposób ciepła). Nad gazem może być również wykonana praca objętościowa, jeśli podda się go kompresji, ściskaniu. Wtedy energia wewnętrzna gazu rośnie.

Przemiany gazowe

Częstym pytaniem ze strony studentów farmacji i analityki medycznej jest: „Dlaczego na ćwiczeniach rachunkowych poświęcamy tyle uwagi gazom, skoro większość interesujących, z naszego punktu widzenia, układów to ciała stałe albo roztwory?”. Odpowiedź jest bardzo prosta. Wynika to z faktu, iż do opisu gazu możemy stosować liczne przybliżenia, których nie możemy stosować do opisu cieczy i ciał stałych. Z tego względu łatwiej jest uczyć się podstaw termodynamiki na przykładzie gazów, a osoby zainteresowane mogą potem tę wiedzę rozszerzać, do czego zachęcamy.

Gazy możemy poddawać przemianom, czyli zmieniać ich parametry stanu. W szczególności możemy zmieniać ich p , V oraz T . W skrypcie tym będziemy posługiwać się modelem gazu doskonałego i bardzo przydatnym równaniem Clapeyrona, czyli równaniem stanu gazu doskonałego: $pV = nRT$ (wzór (1)). Analiza tego równania pokazuje m.in., że znając trzy dowolne parametry stanu zawsze możemy obliczyć ten czwarty, brakujący. Dodatkowo, w poniższych opisach założymy, iż liczba moli gazu nie ulegnie zmianie ($n = \text{const}$).

Jeśli będziemy zmieniać parametry stanu gazu p i V bez zmiany jego temperatury, to taką przemianą nazwiemy **izotermiczną**. W przemianie izotermicznej iloczyn ciśnienia i objętości ma stałą wartość:

$$pV = \text{const.} \quad (1.5)$$

Analogicznie, jeśli będziemy zmieniać parametry stanu gazu p i T bez zmiany jego objętości, to taką przemianą nazwiemy **izochoryczną**. W przemianie izochorycznej iloraz ciśnienia i temperatury nie zmienia się w trakcie procesu:

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad (1.6)$$

Ponadto, jeśli będziemy zmieniać parametry stanu gazu V i T bez zmiany jego ciśnienia, to taką przemianą nazwiemy **izobaryczną**. W przemianie izobarycznej iloraz objętości i temperatury jest stały:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (1.7)$$

Trochę inną, szczególnie ważną przemianą jest przemiana adiabatyczna, opisana szczegółowo w Rozdziale 3.

Oczywiście, możliwa jest również do wyobrażenia przemiana gazowa w której wszystkie parametry stanu (p , V , T) ulegną zmianie, zawsze jednak wartość wyrażenia $\frac{pV}{T}$ jest stała:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (1.8)$$

Aby ułatwić zrozumienie prezentowanych w dalszej części tego rozdziału treści, wygodnie jest wprowadzić w tym momencie pojęcie ciepła molowego.

Ciepło molowe to ilość ciepła, jaką należy dostarczyć, aby podwyższyć temperaturę jednego mola substancji o jeden kelwin. Definicja ta tłumaczy jednostkę ciepła molowego, którą jest $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Pojęciem związanym z ciepłem molowym jest ciepło właściwe, definiowane jako ilość ciepła, jaką należy dostarczyć, aby podwyższyć temperaturę jednego kilograma substancji o jeden kelwin. Znając ciepło właściwe substancji i jej masę molową wyrażoną w $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ (M) możemy łatwo obliczyć ciepło molowe:

$$C_{\text{molowe}} = c_{\text{właściwe}} \cdot M. \quad (1.9)$$

Największą trudnością związaną z ciepłem molowym jest fakt, iż dla danej substancji zależy ono, po pierwsze, od warunków w jakich ciepło jest temu układowi przekazywane (izobarycznych, izochorycznych), a po drugie od parametrów stanu (temperatury, ciśnienia) w jakim układ się znajduje.

Stąd też w później stosowanych wzorach C_v będzie oznaczać ciepło molowe w stałej objętości, czyli ilość ciepła jaką należy dostarczyć, aby podwyższyć temperaturę jednego mola substancji o jeden kelwin, zakładając, że proces ten prowadzimy w **warunkach izochorycznych**. C_p natomiast będzie oznaczać ciepło molowe w warunkach stałego ciśnienia, czyli ilość ciepła jaką należy dostarczyć, aby podwyższyć temperaturę jednego mola substancji o jeden kelwin, zakładając, że proces ten prowadzimy w **warunkach izobarycznych**.

Dla gazu doskonałego wartości ciepła molowych w stałej objętości są następujące:

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad \text{dla cząsteczek jednoatomowych}$$

$C_v = \frac{5}{2}R$ dla cząsteczek dwuatomowych i liniowych cząsteczek trójatomowych

$C_v = 3R$ dla nieliniowych cząsteczek trójatomowych i cząsteczek wieloatomowych.

Gdzie R oznacza stałą gazową, $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Dodatkowo, zakładając model gazu doskonałego możemy korzystać ze wzoru:

$$C_p - C_v = R. \quad (1.10)$$

*A nalizując powyższe rozważania możemy zadać sobie pytanie: jak to jest możliwe, że np. wodór i azot mają to samo ciepło molowe, skoro gazy te różnią się gęstością, masą molową i innymi parametrami fizykochemicznymi? Oczywiście, ciepło molowe wodoru i azotu nie jest **dokładnie** takie samo. Jednak z dość dobrą dokładnością możemy przyjąć, iż wartości ciepła molowych wodoru i azotu są sobie równe, oraz że nie zależą od temperatury.*

Aby to pokazać, wystarczy przeanalizować poniższą tabelę, w której zebrano dane wyznaczone eksperymentalnie.

Tabela 1.1. Ciepło molowe wodoru i azotu wyznaczone różnymi metodami

Ciepło molowe	$\frac{J}{mol \cdot K}$	Wodór H ₂	Azot N ₂
Eksperymentalne	C _p dla 250 K	28,102	29,092
Eksperymentalne	C _p dla 1000 K	29,966	32,676
Eksperymentalne	C _v dla 250 K	19,854	20,776
Eksperymentalne	C _v dla 1000 K	21,718	24,360
C _p , zakładając model gazu doskonałego		29,099	29,099
C _v , zakładając model gazu doskonałego		20,785	20,785

Zatem w praktyce (i przy rozwiązywaniu zadań), jeśli będziemy dysponowali wartością ciepła molowego wyznaczoną eksperymentalnie, to należy z niej korzystać. Jeśli jednak wartość taka nie jest dana, należy korzystać z wartości zdefiniowanych w ramach modelu gazu doskonałego.

Obliczenia dla przemian gazowych

Znając podstawowe pojęcia możemy przystąpić do opisu wzorów pozwalających obliczać zmiany (Δ) wartości poznanych funkcji termodynamicznych (U , H) zachodzące w wyniku przemian gazowych oraz wartości innych wielkości (W , Q). Dla ułatwienia, w przypadku części wzorów pominięto wyprowadzenie i zaprezentowano wzór końcowy.

Dowolna przemiana gazowa

Poniższe wzory można stosować dla dowolnej przemiany gazu doskonałego:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (1.11)$$

$$dH = nC_p dT. \quad (1.12)$$

Jeśli założymy, iż podczas przemiany wartość C_p pozostaje stała, to równanie (1.12) po wykonaniu całkowania przekształca się w:

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1). \quad (1.13)$$

Należy jednak pamiętać, iż istnieją sytuacje, kiedy C_p zależy w sposób istotny od temperatury. Wtedy należy koniecznie skorzystać ze wzoru ogólnego (wzór (1.12)).

$$dU = nC_vdT \quad (1.14)$$

I tu analogicznie do dH , jeśli założymy, iż podczas przemiany wartość C_v pozostaje stała, to równanie to po wykonaniu całkowania przekształca się w:

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1). \quad (1.15)$$

Należy jednak pamiętać, iż istnieją sytuacje, kiedy C_v zależy w sposób istotny od temperatury. Wtedy należy koniecznie skorzystać ze wzoru ogólnego (wzór (1.14)).

Oczywiście, nie należy zapominać o wzorze będącym reprezentacją pierwszej zasady termodynamiki, który obowiązuje w każdej przemianie.

$$\Delta U = W + Q. \quad (1.16)$$

Przemiana izotermiczna

Jeżeli temperatura gazu nie uległa zmianie, to nie uległa zmianie również jego energia wewnętrzna, która dla gazu doskonałego jest wprost proporcjonalna do temperatury.

$$U = \frac{a}{2}kT \quad (1.17)$$

gdzie a – liczba stopni swobody, przy czym dla cząsteczek jednoatomowych $a = 3$, dwuatomowych $a = 5$, pozostałych (3 i więcej atomowych) $a = 6$, k – stała Boltzmanna, T – temperatura.

Z warunku dla przemiany izotermicznej (1.5) i definicji entalpii (1.3) wynika, iż jeśli energia wewnętrzna układu się nie zmienia oraz iloczyn pV pozostaje stały, to nie ulega zmianie również entalpia układu.

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad (1.18)$$

Przekształcając wzór ogólny na W (1.2) i pamiętając o równaniu Clapeyrona (1), z którego wynika, że $p = \frac{nRT}{V}$, można uzyskać wzór na pracę w przemianie izotermicznej:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \\ &= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Powyższy wzór końcowy można przekształcić tak, aby występowały w nim wartości ciśnienia zamiast objętości, pamiętając, że (z równania Clapeyrona) $V = \frac{nRT}{p}$.

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{\frac{nRT}{p_2}}{\frac{nRT}{p_1}} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.20)$$

Uwaga, należy pamiętać, iż zgodnie z prawami działań na logarytmach

$$\ln \frac{a}{b} = -\ln \frac{b}{a}.$$

A zatem stosując powyższe wzory nie należy popełnić błędu przy wstawianiu wartości początkowych (1) i końcowych (2) do odpowiednio licznika i mianownika. Wartość temperatury pozostaje stała, a zatem $T=T_1=T_2$.

Pamiętając o pierwszej zasadzie termodynamiki ($\Delta U = W + Q$, (1.16)) oraz o tym, że w przypadku przemiany izotermicznej $\Delta U=0$, można stwierdzić, że spełniona jest zależność:

$$Q = -W. \quad (1.21)$$

Przemiana izochoryczna

Jeżeli podczas przemiany objętość gazu nie ulega zmianie ($dV=0$), to zgodnie z definicją pracy (objętościowej) w takiej przemianie

$$W = 0. \quad (1.22)$$

Ponadto, zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($\Delta U=W+Q$, (1.16)),

$$\Delta U = Q. \quad (1.23)$$

Najczęściej wartość ΔU dla tej przemiany oblicza się ze wzoru dla dowolnej przemiany gazowej (równanie (1.14)).

Wartość ΔH można obliczyć ze wzoru dla dowolnej przemiany lub stosując poniższy wzór (definicję entalpii):

$$H = U + pV. \quad (1.3)$$

Równanie to po wykonaniu różniczkowania przyjmuje postać:

$$dH=dU+Vdp+pdV. \quad (1.24)$$

Uwzględniając założenia dla przemiany izochorycznej ($dV = 0$, $V = \text{const.}$) i po wykonaniu całkowania otrzymujemy:

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p. \quad (1.25)$$

Uwaga, w powyższym wzorze założono, że ΔU oraz ΔH oblicza się dla całego układu, a zatem ich jednostką jest J. Często jednak mamy informację o ΔU w przeliczeniu na jeden mol gazu (ΔU_m), wtedy jednostką jest $\frac{J}{\text{mol}}$, a w celu obliczenia ΔH dla całego układu należy zastosować wzór

$$\Delta H = n\Delta U_m + V\Delta p. \quad (1.26)$$

Przemiana izobaryczna

Jeżeli podczas przemiany zachowane jest stałe ciśnienie ($p=\text{const.}$, $dp=0$), to znacznie upraszcza się wzór na wartość pracy, gdyż stałe "p" możemy "wyciągnąć" przed znak całki.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) \quad (1.27)$$

Pamiętając o równaniu Clapeyrona (1), z którego wynika, że $V = \frac{nRT}{p}$, można uzyskać alternatywny wzór na pracę w przemianie izobarycznej:

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p\left(\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p}\right) = -nR(T_2 - T_1). \quad (1.28)$$

W przypadku przemiany izobarycznej wielkości ΔU i ΔH oblicza się najczęściej ze wzorów dla dowolnej przemiany. W przypadku przemiany izobarycznej zachodzi dodatkowo równość

$$\Delta H = Q. \quad (1.29)$$

Na koniec części teoretycznej należy również wspomnieć, iż w pewnych przypadkach wygodnie jest "rozłożyć" dowolną przemianę gazową na sumę dwóch przemian. Przykładowo, przemianę gazu ze stanu (p_1, V_1, T_1) do stanu (p_2, V_2, T_2) można rozłożyć na sumę przemiany izochorycznej $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_1, T_3)$ i izobarycznej $(p_2, V_1, T_3) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$. Jest to jednak tylko jedna z możliwości. Należy przy tym koniecznie pamiętać, iż dla całego procesu, $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$, zmiany wartości funkcji stanu (ΔU , ΔH) nie zależą ani od "punktu pośredniego", ani od drogi przemiany, jednak wartości W i Q , które nie są funkcjami stanu, będą różne w zależności od sposobu "rozłożenia" przemiany na składowe.

Przykład 1.

50 g CO_2 znajduje się w warunkach normalnych. Wyznacz Q , W , ΔU i ΔH procesu:

- izotermicznego zwiększenia objętości do $0,200 \text{ m}^3$,
- izobarycznego rozszerzenia do objętości $0,200 \text{ m}^3$,
- izochorycznego ogrzewania aż do osiągnięcia ciśnienia 2 atm .

Rozwiązanie.

Przyjmujemy, że CO₂ spełnia prawa gazów doskonałych. Cząsteczka CO₂ jest liniową cząsteczką trójatomową, wobec tego:

$$C_v = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 20,78 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$
$$C_p = C_v + R = 29,09 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Stan początkowy gazu (warunki normalne) jest następujący:

$$p_1 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \quad T_1 = 273,15 \text{ K} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{50 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,14 \text{ mola}$$

Brakuje nam zatem jedynie V₁, którą obliczymy z równania Clapeyrona (1). Pamiętajmy, że 1 J = 1 N · 1 m.

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1,14 \text{ mola} \cdot 8,31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 0,025 \text{ m}^3$$

a) W procesie izotermicznym energia wewnętrzna i entalpia pozostają stałe:

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0 \text{ (1.18).}$$

Pracę obliczamy ze wzoru dla przemiany izotermicznej (1.19):

$$W = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -1,14 \text{ mola} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,200 \text{ m}^3}{0,0255 \text{ m}^3} = -5330 \text{ J}$$

Praca ta została wykonana przez układ (W = -5330 J; W < 0). Ponieważ jest to przemiana izotermiczna, to zgodnie z powyżej wyprowadzonym wzorem (1.21) Q = -W = + 5330 J.

b) Dla procesu izobarycznego (p₂=p₁), pamiętając, że Pa = $\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$:

$$W = -p_1(V_2 - V_1) = -101325 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot (0,200 \text{ m}^3 - 0,0255 \text{ m}^3) = -17681 \text{ J}.$$

Obliczmy teraz (z równania Clapeyrona) temperaturę końcową (T₂), której wartość będzie potrzebna w dalszej części zadania.

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101325 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot 0,200 \text{m}^3}{1,14 \text{ mola} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 2139,15 \text{ K}$$

Jak napisano powyżej, w przemianie izobarycznej $Q=\Delta H$. Wartość ΔH obliczymy ze wzoru dla przemiany dowolnej. Ponieważ C_p w tym zadaniu jest wartością stałą, niezależną od temperatury, możemy zastosować wzór uproszczony (równanie (1.13)).

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 1,14 \text{ mola} \cdot 29,09 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (2139,15 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = 61881 \text{ J}$$

Zmianę energii wewnętrznej obliczymy ze wzoru dla dowolnej przemiany (pierwszej zasady termodynamiki).

$$\Delta U = W + Q = -17861 \text{ J} + 61881 \text{ J} = 44020 \text{ J}$$

c) Dla procesu izochorycznego:

$$W = 0.$$

Jak napisano powyżej, w przemianie izochorycznej $Q = \Delta U$ (1.23). Wartość ΔU obliczymy ze wzoru dla dowolnej przemiany. Ponieważ C_v w tym zadaniu jest wartością stałą, niezależną od temperatury, możemy zastosować wzór uproszczony (1.15).

$$Q = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

Potrzebną nam wartość, T_2 , możemy obliczyć podobnie jak w podpunkcie b) z równania Clapeyrona. Możemy również, chcąc przyspieszyć i uprościć obliczenia, skorzystać ze wzoru charakterystycznego dla przemiany izochorycznej, czyli:

$$\frac{p}{T} = \text{const.}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \text{ czyli } T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} = 273,15 \text{ K} \cdot \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = 546,30 \text{ K}$$

$$Q = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 1,14 \text{ mola} \cdot 20,78 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (546,30 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = 6471 \text{ J}$$

Wartość ΔH obliczymy ze wzoru dla przemiany dowolnej. Ponieważ C_p w tym zadaniu jest wartością stałą, niezależną od temperatury, możemy zastosować wzór uproszczony (1.13).

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = 1,14 \text{ mole} \cdot 29,09 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (546,30\text{K} - 273,15\text{K}) = 9058 \text{ J}$$

Śledząc z uwagą powyższe rozwiązanie można zauważyć, iż przy rozwiązywaniu zadań rachunkowych z chemii fizycznej istnieje, na pewnych etapach, możliwość skorzystania z kilku różnych wzorów do obliczenia tej samej wielkości. Przykładowo, w podpunkcie c) można było skorzystać ze wzoru na ΔH dla przemiany izochorycznej: $\Delta H = \Delta U + V\Delta p$ (1.25).

Wynik otrzymalibyśmy ten sam, zatem zastosowanie dowolnego z powyższych wzorów jest równie dobre.

Odpowiedź: a) 5330 J, -5530 J, 0 J, 0 J; b) 61881 J, -17681 J, 44020J, 61881 J; c) 6471J, 0 J, 6471 J, 9058 J.

Przykład 2.

Oblicz ciśnienie (Pa i atm) wywierane przez 2 mole par chlorobenzenu, zajmujące objętość 10 dm³ w temperaturze 25,00°C, przy założeniu, że chlorobenzen zachowuje się jak gaz doskonały.

Dane:

$$n = 2 \text{ mole}, V = 0,010 \text{ m}^3, T = 298,15 \text{ K}, \text{ ponadto } J = Pa \cdot m^3$$

Rozwiązanie:

Skorzystamy z równania Clapeyrona:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \text{ mole} \cdot 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,010 \text{ m}^3} = 499525 \text{ Pa} = 4,89 \text{ atm.}$$

Odpowiedź: Ciśnienie gazu wynosi 499525 Pa, co odpowiada 4,89 atm.

Przykład 3.

Ile ciepła potrzeba do ogrzania 1 m^3 powietrza od temperatury 0°C do temperatury 10°C w stałej objętości i pod ciśnieniem początkowym $p = 1 \text{ atm}$? Gęstość powietrza w warunkach normalnych wynosi $d = 1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, a ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem $c_p = 1,01 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$; masa molowa powietrza $M = 28,964 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Dane:

$V = 1 \text{ m}^3$; $V = \text{const.}$; $T_1 = 273,15 \text{ K}$; $T_2 = 283,15 \text{ K}$; $p_1 = 1 \text{ atm}$;

$d = 1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$; $c_p = 1,01 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$; $M = 28,964 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Rozwiązanie:

Można przyjąć jeden z dwóch wariantów rozwiązywania zadania: przeliczać wartości na mole lub na gramy. Obydwa, przy poprawnym wykonaniu, prowadzą do identycznego rozwiązania. Dla przykładu wybrano wariant z przeliczaniem na gramy.

Dla przemiany izochorycznej $Q = \Delta U$.

Dla dowolnej (a więc i izochorycznej) przemiany, jeśli jednostką c_v jest $\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$, to:

$$\Delta U = mc_v(T_2 - T_1).$$

Wartości temperatur znamy, zatem potrzebujemy obliczyć m oraz c_v .

$$m = d \cdot V = 1290 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot 1 \text{ m}^3 = 1290 \text{ g}$$

Stosując model gazu doskonałego

$$C_v = C_p - R.$$

Ponieważ jednostką R jest $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, konieczna jest zmiana jednostki C_p z $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$ na $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. korzystając ze wzoru wprowadzonego we wstępie teoretycznym, czyli mnożąc przez masę molową, otrzymujemy:

$$C_p = c_p \cdot M = 1,01 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 28,964 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 29,25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Teraz możemy już skorzystać ze wzoru

$$C_v = C_p - R.$$

$$C_v = 29,25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 20,94 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

A teraz przeliczymy ciepło molowe na ciepło właściwe, wykonując odpowiednie przeliczenie, czyli dzieląc ciepło molowe przez masę molową.

$$c_v = 20,94 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \div 28,964 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,72 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$$

Możemy już skorzystać ze wzoru dla przemiany dowolnej.

$$\Delta U = mc_v(T_2 - T_1) = 1290 \text{ g} \cdot 0,72 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot (283,15 \text{ K} - 273,15 \text{ K}) = 9288 \text{ J}$$

Odpowiedź: $Q = \Delta U = 9288 \text{ J}$

Przykład 4.

Gaz doskonały rozszerzając się od 10 dm^3 do 16 dm^3 pod stałym ciśnieniem 1 atm pobiera 126 J ciepła. Oblicz zmianę energii wewnętrznej gazu w tym procesie.

Dane:

$$V_1 = 0,01 \text{ m}^3; V_2 = 0,016 \text{ m}^3; p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}; Q = 126 \text{ J}$$

Rozwiązanie:

Określenie "stałe ciśnienie" oznacza przemianę izobaryczną, a zatem obowiązuje wzór:

$$W = -p(V_2 - V_1) = -101325 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} (0,016 \text{ m}^3 - 0,01 \text{ m}^3) = -608 \text{ J}.$$

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki

$$\Delta U = W + Q = -608 \text{ J} + 126 \text{ J} = -482 \text{ J}$$

Odpowiedź: Energia wewnętrzna układu zmalała o 482 J.

Przykład 5.

Oblicz zmianę energii wewnętrznej podczas procesu odparowania 200 g etanolu w jego normalnej temperaturze wrzenia. Ciepło parowania etanolu w temperaturze wrzenia wynosi $857,7 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, objętość właściwa pary wynosi $0,607 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$. Objętość cieczy można zaniedbać.

Dane:

$$m = 200 \text{ g}; q_{\text{parowania}} = 857,7 \frac{\text{J}}{\text{g}}; v_{\text{pary}} = 0,607 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Rozwiązanie:

Ponieważ temperatura wrzenia to temperatura, przy której ciśnienie powstającej pary jest równe ciśnieniu otoczenia, to chociaż w treści zadania nie jest to wprost napisane, należy założyć, iż jest to przemiana izobaryczna, gdyż powstający gaz będzie miał ciśnienie normalne $p = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Aby obliczyć zmianę energii wewnętrznej, skorzystamy więc ze wzoru dla przemiany izobarycznej (pierwsza zasada termodynamiki w połączeniu ze wzorem na pracę przemiany izobarycznej):

$$\Delta U = Q + W = Q - p\Delta V.$$

We wzorze tym Q oznacza ilość ciepła, jaką układ pobrał (a więc tym samym zwiększył swoją U), aby zmienić stan skupienia z ciekłego na gazowy. Chociaż nie zostało to opisane we wstępie teoretycznym, to $q_{\text{parowania}}$ oznacza ilość energii jaka musi zostać dostarczona do układu, aby jeden gram etanolu zmienił stan skupienia z ciekłego na gazowy, wskazuje na to również jednostka tej wielkości fizykochemicznej. A zatem:

$$Q = m \cdot q_{\text{parowania}} = 200\text{g} \cdot 857,7 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 171540 \text{ J}.$$

Warto wyjaśnić również znaczenie innej wielkości, objętości właściwej pary (v_{pary}), chociaż można się jego domyślać ze względu na jednostkę ($\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$). Jednostka ta jest odwrotnością jednostki gęstości, a zatem ta wielkość fizyczna jest również "odwrotnością gęstości", czyli informuje jaką objętość, w danych warunkach ciśnienia i temperatury, zajmuje jeden kg danej substancji.

ΔV oznacza w tym zadaniu zmianę objętości układu. Ponieważ ciekły etanol ma znikomo małą objętość w porównaniu z taką samą masą gazowego etanolu (w warunkach normalnych), to chociaż formalnie chcąc obliczyć wartość ΔV musielibyśmy znać początkową objętość (ciekłego) etanolu, którą moglibyśmy obliczyć znając jego gęstość w warunkach normalnych, to w treści zadania zostało określone, iż $V_{\text{cieczy}} \approx 0$. Zatem:

$$\Delta V = V_{\text{pary}} - V_{\text{cieczy}} \approx V_{\text{pary}} = v_{\text{pary}} \cdot m = 0,607 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot 0,200 \text{ kg} = 0,1214 \text{ m}^3.$$

(200 g ciekłego etanolu to "niecała szklanka", czyli mniej niż $0,0002 \text{ m}^3$, co w pełni uzasadnia stosowanie powyższego przybliżenia).

Teraz można już skorzystać ze wzoru końcowego

$$\Delta U = Q - p\Delta V = 171540 \text{ J} - 101325 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot 0,1214 \text{ m}^3 = 159240 \text{ J}.$$

Odpowiedź: Energia wewnętrzna zwiększyła się o 159240J.

Przykład 6.

Argon o objętości 2 dm^3 i temperaturze 27°C znajduje się pod ciśnieniem 10^5 Pa . Gaz rozprężając się izobarycznie wykonał pracę 80 J . Oblicz: (a) do jakiej objętości rozprężył się gaz, (b) o ile stopni zmieniła się temperatura gazu.

Dane:

$$V_1 = 0,002 \text{ m}^3; T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}; p = 10^5 \text{ (Pa = const.)}; W = -80 \text{ J}$$

Rozwiązanie:

Należy pamiętać, iż mimo że w treści zadania przed liczbą 80 nie pojawia się minus, to jednak skoro układ wykonał pracę, to zgodnie z konwencją opisaną we wstępie do tego rozdziału praca jest ujemna.

a) Skorzystamy ze wzoru na pracę w przemianie izobarycznej.

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

Przekształcając powyższy wzór otrzymujemy

$$V_2 = \frac{pV_1 - W}{p} = \frac{10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot 0,002\text{m}^3 - (-80\text{J})}{10^5\text{Pa}} = 0,0028\text{m}^3.$$

b) z zależności obowiązującej w przemianie izobarycznej

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ czyli } T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 300\text{K} \cdot \frac{0,0028\text{m}^3}{0,0020\text{m}^3} = 420\text{K},$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 420\text{K} - 300\text{K} = 120\text{K}.$$

Odpowiedź: Końcowa objętość gazu to $0,0028\text{ m}^3$; temperatura gazu wzrosła o 120 K , czyli 120°C .

Przykład 7.

Azot znajdujący się w zbiorniku o objętości $0,05\text{ m}^3$ pod ciśnieniem standardowym, w temperaturze 200 K , poddano trójetapowej przemianie. W pierwszym etapie ogrzano go pod stałym ciśnieniem do objętości $0,2\text{ m}^3$, następnie rozprężono izochorycznie do ciśnienia czterokrotnie mniejszego. W ostatnim etapie izotermicznie przeprowadzono gaz do warunków początkowych. Oblicz zmianę energii wewnętrznej i entalpii oraz pracę i ciepło dla każdego etapu i całego procesu. Ciepło molowe azotu w warunkach izobarycznych: $27 + 4,5 \cdot 10^{-3} T\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Dane: $V_1 = 0,05\text{m}^3$; $p_1 = 10^5\text{Pa}$; $T_1 = 200\text{K}$; $p_2 = p_1$; $V_2 = 0,2\text{m}^3$; $V_3 = V_2$; $p_3 = 1/4p_2$, $T_3 = T_1$; $C_p = (27 + 4,5 \cdot 10^{-3}T) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$

Rozwiązanie:

Zacniemy od obliczenia wartości C_v korzystając z równania w ramach modelu gazu doskonałego.

$$C_v = C_p - R = 27 + 4,5 \cdot 10^{-3}T - 8,31 = 18,69 + 4,5 \cdot 10^{-3}T \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

W rozwiązywaniu tego zadania wygodnie będzie posłużyć się tabelą.

	"1"	"2"	"3"	"4"
p [Pa]	10^5	10^5	$0,25 \times 10^5$	10^5
V [m ³]	0,05	0,2	0,2	0,05
n [mol]				
T [K]	200			200

Na początku uzupełnimy tabelę, a następnie obliczymy żądane wielkości.

Liczbę moli obliczymy z równania Clapeyrona:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot 0,05 \text{m}^3}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 200 \text{K}} = 3 \text{ mole.}$$

Liczba moli jest stała w tym zadaniu, na każdym etapie przemiany.

	"1"	"2"	"3"	"4"
p [Pa]	10^5	10^5	$0,25 \cdot 10^5$	10^5
V [m ³]	0,05	0,2	0,2	0,05
n [mol]	3	3	3	3
T [K]	200			200

Wartość T_2 obliczymy z zależności dla przemiany izobarycznej:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ czyli } T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 200 \text{K} \cdot \frac{0,2 \text{ m}^3}{0,05 \text{m}^3} = 800 \text{K.}$$

	"1"	"2"	"3"	"4"
p [Pa]	10^5	10^5	$0,25 \cdot 10^5$	10^5
V [m ³]	0,05	0,2	0,2	0,05
n [mol]	3	3	3	3
T [K]	200	800		200

Skoro, jak opisano w treści zadania, przemiana "3"→"4" jest izotermiczna,

to $T_3=T_4=200\text{K}$.

	"1"	"2"	"3"	"4"
p [Pa]	10^5	10^5	$0,25 \cdot 10^5$	10^5
V [m ³]	0,05	0,2	0,2	0,05
n [mol]	3	3	3	3
T [K]	200	800	200	200

Znając parametry stanu na każdym z etapów procesu, możemy przystąpić do obliczeń wartości W , Q , ΔU i ΔH zgodnie z wzorami dla odpowiednich rodzajów przemian.

Przemiana "1" $\rightarrow$ "2" (izobaryczna)

$$W_{1 \rightarrow 2} = -p_1(V_2 - V_1) = -10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot (0,2\text{m}^3 - 0,05\text{m}^3) = -15000 \text{ J}$$

W tym zadaniu ciepło molowe azotu jest funkcją temperatury, a zatem musimy skorzystać ze wzoru ogólnego; równanie całkujemy obustronnie, pamiętając, iż "n" jest wartością stałą.

$$dH = nC_p dT$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} (27 + 4,5 \cdot 10^{-3}T) dT = 3[27T + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2}]_{200}^{800} = 3 \left[27 \cdot (800 - 200) + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (800^2 - 200^2) \right] = 52650 \text{ J}$$

W przemianie izobarycznej $\Delta H=Q$, a zatem

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = 52650 \text{ J}.$$

Zmianę energii wewnętrznej obliczymy ze wzoru ogólnego dla dowolnej przemiany:

$$dU = nC_v dT.$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n \int_{T_1}^{T_2} (18,69 + 4,5 \cdot 10^{-3}T) dT = 3[18,69T + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2}]_{200}^{800} = 3 \left[18,69 \cdot (800 - 200) + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (800^2 - 200^2) \right] = 37692 \text{ J}$$

Przemiana "2" $\rightarrow$ "3" (izochoryczna)

$$W = 0$$

$$dH = nC_p dT$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_{2 \rightarrow 3} &= n \int_{T_2}^{T_3} C_p dT = n \int_{T_2}^{T_3} (27 + 4,5 \cdot 10^{-3} T) dT \\
&= 3 \left[27T + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} \right]_{800}^{200} \\
&= 3 \left[27 \cdot (200 - 800) + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (200^2 - 800^2) \right] = -52650 \text{ J}
\end{aligned}$$

Można zauważyć, iż w tym zadaniu $\Delta H_{2 \rightarrow 3} = -\Delta H_{1 \rightarrow 2}$

Zmianę energii wewnętrznej obliczymy ze wzoru ogólnego dla dowolnej przemiany

$$dU = nC_v dT.$$

$$\begin{aligned}
\Delta U_{2 \rightarrow 3} &= n \int_{T_2}^{T_3} C_v dT = n \int_{T_2}^{T_3} (18,69 + 4,5 \cdot 10^{-3} T) dT \\
&= 3 \left[18,69T + 4,5 \times 10^{-3} \frac{T^2}{2} \right]_{800}^{200} \\
&= 3 \left[18,69 \cdot (200 - 800) + 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (200^2 - 800^2) \right] \\
&= -37692 \text{ J}
\end{aligned}$$

Można zauważyć, iż w tym zadaniu $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = -\Delta U_{1 \rightarrow 2}$.

W przemianie izobarycznej $\Delta U = Q$, a zatem

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = -37692 \text{ J}.$$

Przemiana "3" $\rightarrow$ "4" (izotermiczna)

W procesie izotermicznym energia wewnętrzna i entalpia pozostają stałe:

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = \Delta H_{3 \rightarrow 4} = 0$$

Pracę obliczamy ze wzoru dla przemiany izotermicznej:

$$W_{3 \rightarrow 4} = -nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = -3 \text{ mole} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 200 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,05 \text{ m}^3}{0,2 \text{ m}^3} = 6912 \text{ J}.$$

Ponieważ jest to przemiana izotermiczna, to

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = -6912 \text{ J}.$$

Odpowiedź: Dla ułatwienia w postaci tabeli.

	"1"→"2"	2"→"3"	"3"→"4"	Dla całego procesu
W [J]	-15000	0	6912	-8088
Q [J]	52650	-37692	-6912	8088
ΔH [J]	52650	-52650	0	0
ΔU [J]	37692	-37692	0	0

Komentarz: Sumując wartości Q w powyższej tabeli uzyskujemy wartość 8046 J. W tabeli wpisano jednak 8088 J ze względu na to, iż skoro układ powraca do stanu początkowego, "1"="4", to po pierwsze zmiany funkcji stanu (ΔU , ΔH) sumarycznie muszą wynosić 0, a po drugie, zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, gdy $\Delta U = 0$ to $W = -Q$. Niewielkie rozbieżności w danych liczbowych wynikają z zaokrągleń stosowanych podczas obliczania wartości całek oznaczonych, np. w momencie logarytmowania.

Zadania

1.1. 100 g azotu znajduje się w warunkach normalnych. Wyznacz ciepło, pracę, ΔU i ΔH odwracalnego procesu:

- a) izotermicznego zwiększenia objętości do $0,2 \text{ m}^3$,
- b) izobarycznego zwiększenia objętości do $0,2 \text{ m}^3$,
- c) izochorycznego ogrzewania do osiągnięcia ciśnienia $2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Ciepło molowe azotu w warunkach izobarycznych: $27,57 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

1.2. 5 dm^3 argonu odmierzonych w warunkach normalnych ogrzano izochorycznie do temperatury 600°C . Oblicz końcowe ciśnienie gazu oraz ilość ciepła zużytego do ogrzewania gazu.

1.3. W naczyniu znajduje się 1 kg azotu pod ciśnieniem 1 atm w temperaturze 25°C . Oblicz Q , ΔU i W dla procesu:

- a) izochorycznego wzrostu ciśnienia do wartości 2 atm,
- b) izobarycznego trzykrotnego wzrostu objętości.

1.4. 56 g CO znajduje się pod ciśnieniem standardowym w temperaturze 200 K. Wyznacz ciepło, pracę, ΔU i ΔH odwracalnego procesu izochorycznego, w którym trzykrotnie zwiększono ciśnienie, traktując CO jako gaz doskonały.

1.5. Odparowano 350 g wody w jej normalnej temperaturze wrzenia. Oblicz zmianę energii wewnętrznej podczas tego procesu wiedząc, że ciepło parowania wody w temperaturze wrzenia wynosi $2,255 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$, a objętość właściwa pary wodnej wynosi w tej temperaturze $1,578 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$. Objętość cieczy można zaniedbać.

1.6. Tlen o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ i temperaturze 11°C znajduje się pod ciśnieniem 10^5 Pa . Gaz rozprężając się izobarycznie wykonał pracę 120 J. Do jakiej objętości rozprężył się gaz? O ile stopni zmieniła się jego temperatura?

1.7.* Wodór znajdujący się w zbiorniku o objętości $0,002 \text{ m}^3$ pod ciśnieniem standardowym, w temperaturze 300 K, poddano dwuetapowej przemianie.

W pierwszym etapie ogrzano go izochorycznie do ciśnienia o połowę większego, następnie przeprowadzono pod stałym ciśnieniem do objętości $0,006 \text{ m}^3$. Oblicz zmianę energii wewnętrznej i entalpii oraz pracę i ciepło dla każdego etapu i całego procesu. Ciepło molowe wodoru w warunkach izobarycznych: $28,6 + 3,9 \cdot 10^{-2} T \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

1.8. 70 g azotu znajduje się w warunkach normalnych. Wyznacz ciepło, pracę, ΔU i ΔH odwracalnego procesu:

- a) izotermicznego zmniejszenia objętości do 10 dm^3 ,
- b) izobarycznego przejścia do objętości 10 dm^3 ,
- c) izochorycznego ochładzania do osiągnięcia ciśnienia $5,065 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Rozdział 2.

TERMOCHEMIA

Termochemia jest działem termodynamiki zajmującym się efektami cieplnymi towarzyszącymi reakcjom chemicznym i przemianom fizycznym. Podstawowym prawem termochemii jest prawo Hessa, które wywodzi się z I zasady termodynamiki. Zgodnie z prawem Hessa, efekt cieplny reakcji chemicznej (Q) zachodzącej w stałej objętości ($V = \text{const}$) lub pod stałym ciśnieniem ($p = \text{const}$) nie zależy od drogi reakcji (etapów pośrednich), zależy natomiast od rodzaju substratów i produktów reakcji oraz od ich stanu. Ciepło pochłonięte lub wydzielone przez układ w wyniku zajścia procesu w warunkach izochorycznych ($V = \text{const}$) równe jest zmianie energii wewnętrznej ($Q_V = \Delta U$). Natomiast w warunkach izobarycznych ($p = \text{const}$) efekt cieplny procesu odpowiada zmianie entalpii ($Q_p = \Delta H$).

W celu praktycznego wykorzystania prawa Hessa wprowadzono definicję stanu standardowego, który dla ciał stałych i cieczy oznacza ich czyste postacie znajdujące się pod ciśnieniem standardowym ($p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). Z kolei dla gazów za stan standardowy przyjmuje się stan gazu doskonałego pod ciśnieniem standardowym. Stan standardowy może odnosić się do dowolnej temperatury, jednak najczęściej w obliczeniach termodynamicznych przyjmuje się temperaturę $25,00^\circ\text{C}$ ($298,15 \text{ K}$). Stanu standardowego gazu nie należy mylić z warunkami standardowymi dla gazów określonymi przez IUPAC w 1990 r.,

gdzie ciśnienie standardowe to również 10^5 Pa, a temperaturą standardową dla gazów jest temperatura $0,00^\circ\text{C}$ ($273,15$ K).

Wartości funkcji termodynamicznych, uzyskane dla substancji w stanach standardowych w danej temperaturze, nazywa się standardowymi i oznacza indeksem „°” np. ΔH° (czyt. *delta ha standardowe*). Jeżeli funkcje termodynamiczne podawane są dla temperatury 25°C , to dodatkowo można to zaznaczyć indeksem dolnym '298', np. ΔH_{298}° .

Efekt cieplny reakcji chemicznej w warunkach standardowych, pod stałym ciśnieniem, gdy wykonywana jest tylko praca objętościowa, równy jest standardowej entalpii reakcji (ΔH_r°), a ściślej – standardowej zmianie entalpii reakcji. W warunkach standardowych, ale w stałej objętości, efekt cieplny reakcji odpowiada standardowej zmianie energii reakcji (ΔU_r°).

Standardowa entalpia tworzenia związku chemicznego ($\Delta H_{\text{tw}}^\circ$) definiowana jest jako standardowa entalpia reakcji (ΔH_r°) syntezy 1 mola tego związku z pierwiastków chemicznych będących w stanie podstawowym. Za stan podstawowy pierwiastka uznaje się tu jego termodynamicznie najbardziej trwałą postać w danej temperaturze (np. węgiel – grafit, tlen – gazowy, brom – ciekły w temperaturze 25°C). Z powyższego rozumowania wynika, że standardowa entalpia tworzenia pierwiastków chemicznych w stanach podstawowych równa jest zero. Dlatego też standardowa entalpia tworzenia związku chemicznego ($\Delta H_{\text{tw}}^\circ$) odpowiada standardowej entalpii tego związku (H_T°) (dolny indeks T oznacza warunki izotermiczne, $T = \text{const}$).

$$\Delta H_{\text{tw}}^\circ = H_T^\circ$$

Zgodnie z prawem Hessa i powyższymi założeniami standardową entalpię dowolnej reakcji chemicznej można obliczyć korzystając ze standardowych entalpii tworzenia związków chemicznych biorących udział w tej reakcji. Jeśli reakcja chemiczna przebiega według poniższego równania:

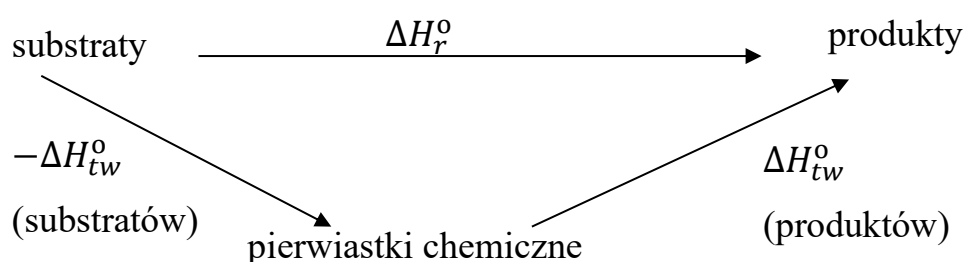


to standardowa entalpia tej reakcji (ΔH_r°) może być wyliczona zgodnie z następującym wzorem:

$$\Delta H_r^\circ = c\Delta H_{tw}^\circ(C) + d\Delta H_{tw}^\circ(D) - (a\Delta H_{tw}^\circ(A) + b\Delta H_{tw}^\circ(B)). \quad (2.2)$$

Innymi słowy: od sumy standardowych entalpii tworzenia produktów odejmujemy sumę standardowych entalpii tworzenia substratów. Należy pamiętać o uwzględnieniu współczynników stechiometrycznych występujących w równaniu reakcji chemicznej.

Słuszność równania (2.2) wykazana jest na poniższym schemacie:



Podstawową jednostką standardowych entalpii tworzenia związków chemicznych jest $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$, natomiast za jednostkę współczynnika stechiometrycznego można przyjąć mol, zatem standardowa entalpia reakcji wyrażana jest wtedy w J. Poniżej przedstawiony jest rachunek jednostek dla reakcji chemicznej wyrażonej równaniem (2.1):

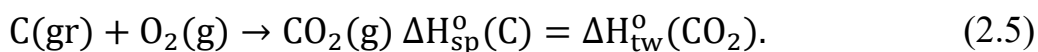
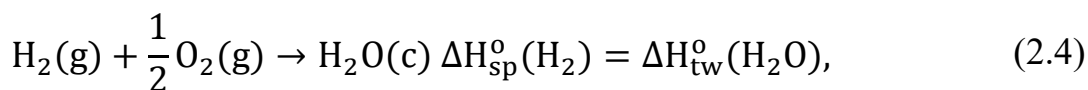
$$[\Delta H_r^\circ] = [\text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} + \text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} - (\text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}} + \text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}}) = \text{J}]. \quad (2.3)$$

Warto zaznaczyć, że istnieje druga konwencja, zgodnie z którą przyjmuje się, że współczynnik stechiometryczny jest bezwymiarowy. Wtedy to jednostka $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ odnosi się do reakcji zapisanej tak, żeby współczynniki stechiometryczne były jak najmniejszymi liczbami całkowitymi.

W praktyce standardowe entalpie reakcji oblicza się z wykorzystaniem standardowych entalpii spalania (ΔH_{sp}°) związków (lub pierwiastków) chemicznych biorących udział w danej reakcji, ponieważ ΔH_{sp}° łatwiej jest wyznaczyć eksperymentalnie niż ΔH_{tw}° . Standardową entalpię spalania (ΔH_{sp}°) definiuje się jako efekt cieplny reakcji spalania 1 mola substancji w stanie

standardowym w stechiometrycznej ilości gazowego tlenu do produktów całkowitego spalania w stanie standardowym (np. $\text{H}_2\text{O}(\text{c})$, $\text{CO}_2(\text{g})$).

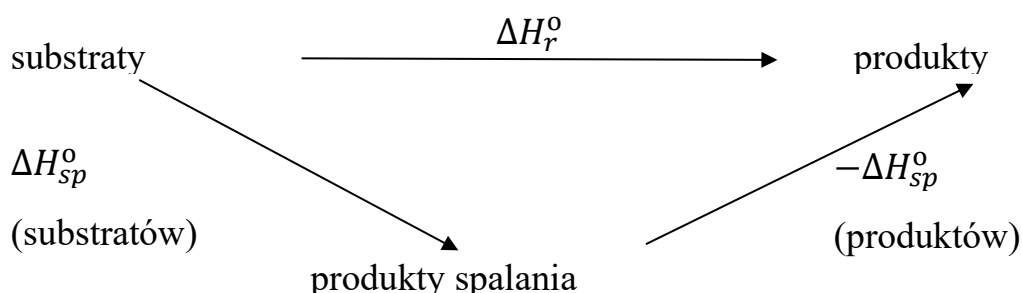
Warto zauważyć, że standardowe entalpie tworzenia tlenków na najwyższym stopniu utlenienia odpowiadają standardowym entalpiom spalania odpowiednich pierwiastków chemicznych. Taka prawidłowość wynika z faktu, że reakcja tworzenia 1 mola produktu całkowitego spalania jest tożsama z reakcją spalania 1 mola pierwiastka chemicznego. Poniżej zilustrowano to odpowiednimi równaniami:



Przy założeniu, iż reakcja chemiczna przebiega zgodnie z równaniem (2.1), standardową entalpię tej reakcji (ΔH_r^0) można obliczyć wykorzystując standardowe entalpie spalania w następujący sposób:

$$\Delta H_r^0 = a\Delta H_{\text{sp}}^0(\text{A}) + b\Delta H_{\text{sp}}^0(\text{B}) - (c\Delta H_{\text{sp}}^0(\text{C}) + d\Delta H_{\text{sp}}^0(\text{D})). \quad (2.6)$$

W przypadku wykorzystania standardowych entalpii spalania (ΔH_{sp}^0) do obliczania ΔH_r^0 od sumy ΔH_{sp}^0 dla substratów odejmuje się sumę ΔH_{sp}^0 dla produktów z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych reakcji. Należy zwrócić uwagę na odmienny sposób obliczania ΔH_r^0 w zależności od tego, czy dysponujemy wartościami standardowych entalpii spalania czy też tworzenia. Zasadność równania (2.6) poparta jest poniższym schematem:



Stosunkowo łatwo uzyskać jest w laboratorium badawczym warunki izobaryczno-izotermiczne (p i $T = \text{const}$). Ciśnienie atmosferyczne zmienia się w czasie wolno i jeśli eksperyment przebiega w naczyniu zapewniającym

wyrównanie ciśnień (nie dłużej niż kilka godzin), to można założyć, iż $p = \text{const}$. Utrzymywanie stałej temperatury układu ($T = \text{const}$) można zapewnić poprzez użycie termostatu. Organizm ludzki jest dobrym przykładem układu otwartego znajdującego się w warunkach izobaryczno-izotermicznych (w ograniczonym czasie). Warunki izobaryczne zapewnia względna stałość ciśnienia atmosferycznego, natomiast warunki izotermiczne wynikają ze stałości ciepłoty organizmu ludzkiego.

Zgodnie z powyższym, praktyczne znaczenie mają wartości entalpii reakcji (ΔH_r), nie zaś zmiany energii wewnętrznej (ΔU_r). Jednakże efekty cieplne reakcji chemicznych na ogół wyznacza się w kalorymetrach o stałej objętości (tzw. bombach kalorymetrycznych). W urządzeniach tych panują warunki izochoryczno-izotermiczne (V i $T = \text{const}$), zatem zmierzone wartości ciepła reakcji odpowiadają zmianom energii wewnętrznej (ΔU_r). Różnica pomiędzy ΔH_r i ΔU_r związana jest z wykonaniem pracy objętościowej na otoczeniu o stałym ciśnieniu. Jeżeli w reakcji chemicznej biorą udział reagenty tylko w stałym bądź ciekłym stanie skupienia, wtedy wartości ΔH_r i ΔU_r są porównywalne. Można założyć wtedy, iż zmiana objętości reagentów w wyniku zajścia reakcji chemicznej jest zanedbywalnie mała i w konsekwencji $\Delta H_r = \Delta U_r$. W przypadku, kiedy w reakcji biorą udział gazy, nie można zastosować takiego założenia. Przyjmijmy, że wszystkie substraty i produkty reakcji przedstawionej równaniem (2.1) są gazami doskonałymi. Wtedy ich objętości molowe są jednakowe i wynoszą V_m . W wyniku zajścia tej reakcji zmiana objętości układu (ΔV) zgodna jest ze stechiometrią i wynosi:

$$\Delta V = V_m(c + d - a - b) = V_m \cdot \Delta n. \quad (2.7)$$

Skoro założyliśmy, że reagenty są gazami doskonałymi, to możemy skorzystać z równania stanu gazu doskonałego ($p \cdot V_m = R \cdot T$) i po podstawieniu V_m w równaniu (2.7) uzyskujemy:

$$\Delta V = \frac{R \cdot T}{p} \cdot \Delta n. \quad (2.8)$$

Wiedząc, że w warunkach izobarycznych:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V, \quad (2.9)$$

uzyskujemy:

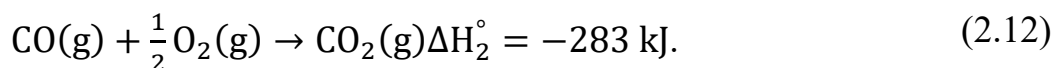
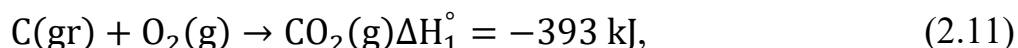
$$\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n. \quad (2.10)$$

Równanie (2.10) pozwala na łatwe przeliczenie wartości ΔH_r i ΔU_r jeśli tylko choć jeden z reagentów jest gazem. Jako przykład niech posłuży reakcja termicznego rozkładu węglanu wapnia:

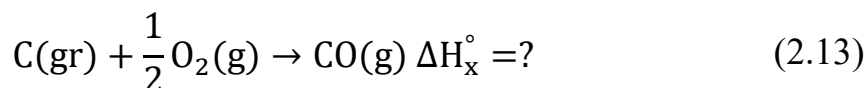


dla której $\Delta n = 0 + 1 - 0 = 1$.

Wykorzystując prawo Hessa jesteśmy w stanie obliczyć entalpię nawet takich reakcji chemicznych, których przebieg jest trudny do zrealizowania. Na przykład można obliczyć ΔH_r° dla reakcji spalania węgla (grafitu) w tlenie, której wyłącznym produktem jest tlenek węgla (II) (CO). Nawet przy ograniczonym dostępie tlenu, podczas spalania węgla oprócz CO powstaje zawsze tlenek węgla (IV) (CO_2). Łatwo natomiast przeprowadzić jest następujące reakcje:



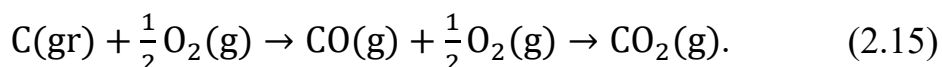
Standardową entalpię (ΔH_x°) poniższej reakcji (niemożliwej do przeprowadzenia bez reakcji towarzyszących):



obliczymy z zależności:

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_x^\circ + \Delta H_2^\circ. \quad (2.14)$$

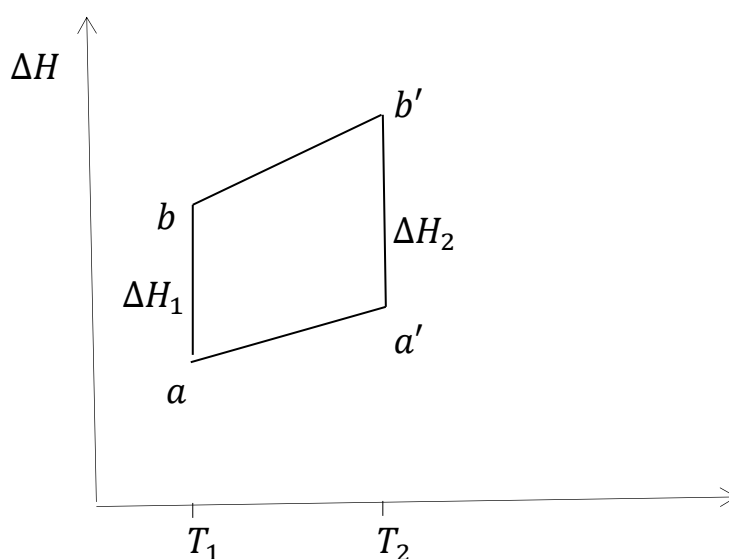
Równanie (2.14) jest prawdziwe, ponieważ reakcja (2.11) może być również przeprowadzona w dwóch następujących po sobie etapach (2.13) i (2.12):



Zatem, w oparciu o prawo Hessa, uzyskujemy:

$$\Delta H_x^\circ = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = -393 \text{ kJ} - (-283 \text{ kJ}) = -110 \text{ kJ}. \quad (2.16)$$

Konsekwencją prawa Hessa jest prawo Kirchhoffa, które pozwala obliczyć zmianę efektu cieplnego reakcji w zależności od temperatury. Załóżmy, iż mamy do czynienia z problemem przedstawionym na poniższym rysunku, który dotyczy warunków izobarycznych:



Rys. 2.1. Wyprowadzenie prawa Kirchhoffa

Punkty a i a' określają stan substratów, zaś punkty b i b' produktów. Reakcje $a \rightarrow b$ oraz $a' \rightarrow b'$ przebiegają w dwóch różnych temperaturach (T_1 i T_2). Odpowiadają im dwie różne wartości entalpii (ΔH_1 i ΔH_2). Przejście od stanu a do b' może być zrealizowane na dwa alternatywne sposoby:

- 1) w temperaturze T_1 zachodzi reakcja $a \rightarrow b$ (ΔH_1), otrzymujemy produkty (b), które podgrzewamy od temperatury T_1 do T_2 (ciepło potrzebne do podgrzania produktów to $(\overline{C_p})_{\text{prod.}}(T_2 - T_1)$, gdzie $(\overline{C_p})_{\text{prod.}}$ – suma średnich pojemności cieplnych produktów (z uwzględnieniem stechiometrii) w warunkach izobarycznych; pozioma kreska oznacza brak zależności od temperatury (w rozpatrywanym przedziale));

2) substraty (a) podgrzewamy od temperatury T_1 do T_2 (ciepło potrzebne do podgrzania substratów to $(\overline{C_p})_{\text{substr.}}(T_2 - T_1)$, gdzie $(\overline{C_p})_{\text{substr.}}$ – suma pojemności cieplnych substratów w warunkach izobarycznych) i przeprowadzamy reakcję $a' \rightarrow b'$ w temperaturze T_2 (ΔH_2).

Oba sposoby są pod względem termodynamicznym równoważne, zatem można zapisać:

$$\Delta H_1 + (\overline{C_p})_{\text{prod.}}(T_2 - T_1) = (\overline{C_p})_{\text{substr.}}(T_2 - T_1) + \Delta H_2, \quad (2.17)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta \overline{C_p}(T_2 - T_1), \quad (2.18)$$

gdzie $\Delta \overline{C_p} = (\overline{C_p})_{\text{prod.}} - (\overline{C_p})_{\text{substr.}}$.

Równanie (2.19) jest uproszczonym prawem Kirchhoffa przy założeniu, że ciepła molowe substancji nie zależą od temperatury. Zwykle C_p wykazuje zależność o charakterze szeregu potęgowego względem temperatury:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}, \quad (2.20)$$

gdzie a , b , c są stałymi dla danej substancji.

Ścisła całkowita postać prawa Kirchhoffa jest następująca:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (2.21)$$

lub

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v(T) dT. \quad (2.22)$$

Podsumowując, prawo Kirchhoffa pozwala obliczyć efekt cieplny reakcji w temperaturze T_2 , jeśli znana jest wartość efektu cieplnego w innej temperaturze (T_1) oraz zależność temperaturowa ciepł molowych wszystkich reagentów.

Przykład 1.

Oblicz entalpię reakcji spalania wodoru w temperaturze 50 °C (323 K), jeśli entalpia tej reakcji w temperaturze 25 °C (298 K) wynosi $-285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Ciepła molowe reagentów: $C_{p(\text{H}_2(\text{g}))} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,
 $C_{p(\text{O}_2(\text{g}))} = 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,
 $C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{c}))} = 75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Rozwiązanie. Rozpatrywana reakcja przedstawiona jest równaniem (2.4).

$\Delta C_p(T) = 1 \cdot C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{c}))} - 1 \cdot C_{p(\text{H}_2(\text{g}))} - \frac{1}{2} C_{p(\text{O}_2(\text{g}))} = 33,03 - 5,35 \cdot 10^{-3}T + 3,35 \cdot 10^4 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Podstawiając do równania (2.21) odpowiednie wartości uzyskujemy:

$$\Delta H_{323} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{323} \Delta C_p(T) dT,$$

$$\Delta H_{323} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \int_{298}^{323} \left(33,03 - 5,35 \cdot 10^{-3}T + 3,35 \cdot 10^4 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) dT,$$

$$\Delta H_{323} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left[33,03T - 5,35 \cdot 10^{-3} \frac{T^2}{2} + 3,35 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) \right]_{298}^{323} \frac{\text{J}}{\text{mol}},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{323} &= -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &+ \left[33,03(323 - 298) - 5,35 \cdot 10^{-3} \frac{323^2 - 298^2}{2} + 3,35 \right. \\ &\cdot 10^4 \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right) \left. \right] \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \end{aligned}$$

$$\Delta H_{323} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 775,52 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -285,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Przykład 2.

O ile zmieni się entalpia reakcji $6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 6\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ po podwyższeniu temperatury o 10°C , jeśli ciepła molowe wynoszą: $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{c})) = 75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, $C_p(\text{CO}_2(\text{g})) = 37,11 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ i $C_p(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = 211,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$?

Rozwiązanie.

$$\Delta \overline{C_p} = 1 \cdot C_p(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) - 6 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{c})) - 6 \cdot C_p(\text{CO}_2(\text{g})) = -463,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}.$$

Korzystamy ze zmodyfikowanego wzoru (2.21):

$$\Delta(\Delta H) = \int_T^{T+10} \Delta \overline{C_p} dT = \int_T^{T+10} \left(-463,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) dT,$$
$$\Delta(\Delta H) = \left| -463,1 T \right|_T^{T+10} \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -4,63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Prawo Kirchhoffa ma również zastosowanie do obliczania efektu cieplnego związanego ze zmianą temperatury substancji. Przyjmuje wtedy postać:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p(T) dT \quad (2.23)$$

lub

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v(T) dT. \quad (2.24)$$

Te zależności były omawiane w Rozdziale 1 w odniesieniu do przemian gazów, natomiast mogą być też stosowane wobec substancji ciekłych lub stałych.

Przykład 3.

Oblicz, ile energii na sposób ciepła (Q_p) należy dostarczyć 2 molom wody o temperaturze 25°C pod ciśnieniem normalnym, aby ogrzać ją do normalnej temperatury wrzenia (100°C) i odparować w tej temperaturze. Ciepło molowe

i entalpia parowania wody (w temperaturze procesu pod ciśnieniem normalnym) wynoszą odpowiednio $75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ i $40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Rozwiązanie.

$$Q_p = \Delta H(\text{ogrzanie}) + n \cdot \Delta H_{\text{par}}$$

$$\Delta H(\text{ogrzanie}) = \int_{298}^{373} n C_p dT = n C_p (373 \text{ K} - 298 \text{ K})$$

$$\Delta H(\text{ogrzanie}) = 2 \text{ mole} \cdot 75,29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 75 \text{ K} = 11,29 \text{ kJ}$$

$$n \cdot \Delta H_{\text{par}} = 2 \text{ mole} \cdot 40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 81,32 \text{ kJ}$$

$$Q_p = 11,29 \text{ kJ} + 81,32 \text{ kJ} = 92,61 \text{ kJ}$$

Zadania

2.1. Entalpia spalania 1 mola grafitu pod stałym ciśnieniem, w temperaturze 25°C wynosi – 394,1 kJ, 1 mola metanu – 890,3 kJ, 1 mola wodoru – 285,8 kJ, jeżeli substancjami końcowymi są dwutlenek węgla i woda. Oblicz ciepło tworzenia metanu w 25°C:

a) pod stałym ciśnieniem, b) w stałej objętości.

2.2. W przedziale temperatur 20,00–61,27°C średnie ciepło molowe dla ciekłego chloroformu wynosi:

$$C_{p(c)} = 118,99 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \text{ a dla pary chloroformu: } C_{p(p)} = 74,48 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Entalpia parowania w temperaturze 61,27°C wynosi 29,66 kJ/mol. Oblicz entalpię parowania chloroformu w temperaturze 20,00°C.

2.3.* Ciepło molowe pary wodnej pod ciśnieniem 1 atm dane jest wzorem:

$$C_p = 28,83 + 13,74 \cdot 10^{-3} T - 1,435 \cdot 10^{-6} T^2 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Ile ciepła wydzielili się podczas ochładzania 180 g pary od temperatury 200°C do 100°C?

2.4. Średnie ciepło molowe najstabilniejszej postaci NaOH w zakresie temperatur od 25°C do 322°C jest równe $C_{p,1} = 80,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, a w przedziale temperatur 322–600°C jest równe $C_{p,2} = 85,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Entalpia topnienia wynosi $8363 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ w temperaturze topnienia 322°C. Oblicz zmianę entalpii w procesie izobarycznego ogrzewania 100 g NaOH od temperatury 25°C do temperatury 400°C.

2.5.* Standardowe entalpie tworzenia CO(g), COCl₂(g) wynoszą odpowiednio: –110,5 i –230,0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Funkcje temperaturowe ciepł molowych wynoszą:

$$\text{dla CO (g)} \quad C_{p,1} = 27,6 + 5,0 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{dla Cl}_2(\text{g}) \quad C_{p,2} = 36,7 + 1,0 \cdot 10^{-3} T - 2,5 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\text{dla COCl}_2(\text{g}) \quad C_{p,3} = 67,2 + 12,1 \cdot 10^{-3} T - 9,03 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

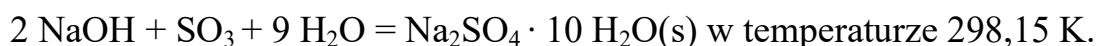
Oblicz efekt cieplny reakcji $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{COCl}_2(\text{g})$ w stałej objętości w temperaturze 527°C .

2.6. Standardowe entalpie tworzenia ΔH_f° w temperaturze $298,15 \text{ K}$ wynoszą:

$$\text{NaOH(s)} \quad - 427,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O(s)} \quad - 4327,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{SO}_3(\text{g}) \quad - 395,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{H}_2\text{O(c)} \quad - 286,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Oblicz standardową entalpię ΔH° reakcji:



2.7.* Podaj temperaturową zależność entalpii reakcji tworzenia ΔH_f° 1 mola CH_3COCH_3 pod ciśnieniem 1 atm , mając dane standardowe entalpie:

$$- \text{spalania ciekłego acetonu} = -1786,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$- \text{tworzenia gazowego CO}_2 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$- \text{tworzenia ciekłej H}_2\text{O} = -285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{i ciepła molowe: } C_p(\text{H}_2) = 27,7 + 3,4 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \quad C_p(\text{C}) = 11,2 + 0,01 T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 28,3 + 2,5 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \quad C_p(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 101,1 + 0,08 T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

2.8. Oblicz ΔH° i ΔU° reakcji: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$.

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{c}) = - 286,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

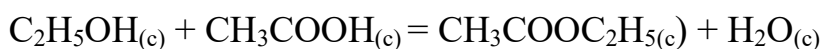
$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = - 393,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = - 74,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Jaka będzie entalpia ΔH° tej reakcji, jeśli woda wydzieli się w postaci pary? Entalpia parowania w temperaturze 25°C wynosi $44,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

2.9. Benzen w obecności mialko sproszkowanego niklu przyłącza wodór i przechodzi w cykloheksan. Standardowe entalpie spalania $\Delta H_{\text{spal}}^\circ$ benzenu, wodoru i cykloheksanu wynoszą odpowiednio: $-3268,4$; $-285,8$; $-3919,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Oblicz ΔH° i ΔU° tej reakcji. Temperatura standardowa: 25°C .

2.10. Oblicz standardową entalpię ΔH° reakcji estryfikacji:



wiedząc, że standardowe entalpie spalania wynoszą:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{c})} \quad \Delta H_{\text{spal}}^\circ = -1366,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{c})} \quad \Delta H_{\text{spal}}^\circ = -871,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{c})} \quad \Delta H_{\text{spal}}^\circ = -2254,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2.11.* Ciepła molowe są następujące:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$C_p^{\text{COCl}_2} = 67,16 + 12,11 \cdot 10^{-3} T - 9,03 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Standardowe entalpie tworzenia ΔH_f° tlenku węgla i chlorku karbonylu są odpowiednio równe: $-110,5$ i $-230,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Oblicz efekt cieplny reakcji $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{COCl}_{2(\text{g})}$ zachodzącej w stałej objętości w temperaturze 600 K .

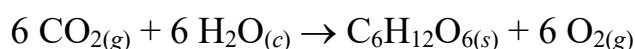
2.12.* Oblicz efekt cieplny reakcji: $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (c)}$ w funkcji temperatury, oraz w temperaturze 1000 K, wiedząc, że w temperaturze 300 K jest on równy 90,72 kJ, a ciepła molowe reagentów są następujące:

$$C_p(\text{CO}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH (c)}) = 81,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

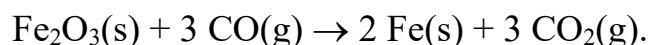
2.13. Oblicz standardową zmianę entalpii reakcji fotosyntezy



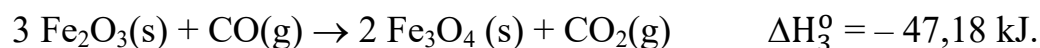
wiedząc, że standardowe ciepła tworzenia $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{s})}$ w warunkach izobarycznych wynoszą odpowiednio $-393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $-1274,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Jaki będzie efekt cieplny tej reakcji dla 88 g tlenku węgla (IV) reagującego z nadmiarem wody?

2.14. Jedną z reakcji związanych z otrzymywaniem metalicznego żelaza z jego rudy jest reakcja:



Oblicz standardową zmianę entalpii dla tej reakcji na podstawie poniższych reakcji tlenków żelaza z CO:



2.15. Ile gramów lodu może się roztopić w warunkach normalnych dzięki ciepłu otrzymanemu w wyniku przeprowadzenia 36 g pary wodnej pod ciśnieniem 1,5 bara i w temperaturze 100°C w parę pod ciśnieniem 1 bara i 100°C, a następnie w ciecz o temperaturze 0°C, pod ciśnieniem 1 bara? Ciepło właściwe lodu to $2,02 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, ciepło właściwe ciekłej wody $4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, a entalpia

parowania wody w temperaturze wrzenia jest równa $40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, natomiast normalne ciepło topnienia lodu to $333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

2.16.* Ciepło dysocjacji węglanu baru w temperaturze 800°C i pod ciśnieniem $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ wynosi $160,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molowe ciepła reagentów ($p = \text{const}$) dane są następującymi zależnościami temperaturowymi w $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$:
 $C_p[\text{BaCO}_{3(s)}] = 72,2 + 0,055 \cdot T$; $C_p[\text{BaO}_{(s)}] = 45,5 + 0,0059 \cdot T$;
 $C_p [\text{CO}_{2(g)}] = 26,8 + 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$. Obliczyć ilość ciepła potrzebną do rozłożenia $1,97 \text{ kg}$ węglanu baru w 1000°C .

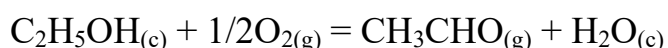
2.17. Oblicz entalpię sublimacji 12 g lodu w temp. -20°C , jeśli $c_{p \text{ lodu}} = 1,975 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, $c_{p \text{ wody}} = 4,185 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, $c_{p \text{ pary}} = 1,860 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, entalpia topnienia lodu $\Delta H_{\text{lodu}} = 333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, entalpia parowania wody $\Delta H_{\text{wody}} = 2255,2 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

2.18. Jaki będzie efekt cieplny reakcji $\text{KClO}_{3(s)} \rightarrow \text{KCl}_{(s)} + 3/2 \text{ O}_{2(g)}$ prowadzonej pod stałym ciśnieniem 1 bara w temperaturze 350 K , jeśli w temperaturze 298 K standardowe entalpie tworzenia równe są odpowiednio dla $\text{KClO}_{3(s)}$ i $\text{KCl}_{(s)}$ – $397,73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $-436,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a średnie ciepła molowe wynoszą odpowiednio: $C_{p, \text{KClO}_{3(s)}} = 23,84$, $C_{p, \text{KCl}_{(s)}} = 51,3$, $C_{p, \text{O}_{2(g)}} = 29,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$?

2.19. Kwas oleinowy ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) jest głównym kwasem tłuszczowym w oliwie. Ciepło jego spalania w bombie kalorymetrycznej i w temperaturze 300 K wynosi $-45,96 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ (S.M. Sadrameli, W. Seames, M. Mann. Fuel 87(10-11) (2008) 1776-80). Ile wynosi ciepło tworzenia kwasu oleinowego pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 300 K ?

Ciepła tworzenia $\text{CO}_{2(g)}$ i $\text{H}_2\text{O}_{(c)}$ równe są odpowiednio – $393,5$ i $-285,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1 atm , 300K).

2.20. W organizmie ludzkim w reakcjach enzymatycznych etanol jest utleniany do aldehydu octowego, a następnie do kwasu octowego. Wiedząc, że podczas spalania węgla (w postaci grafitu) w warunkach standardowych wydzielą się $393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ciepła, natomiast przy spaleniu 1 mola ciekłego etanolu wydzielą się 1366,7 kJ, oblicz entalpię następującej reakcji:



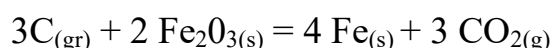
w warunkach standardowych. Entalpie tworzenia aldehydu octowego w stanie gazowym i wody wynoszą odpowiednio $-166,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ oraz $-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Oblicz także ΔU dla powyższej reakcji.

Temperatura standardowa: 298 K.

2.21. Oblicz ciepło reakcji syntezy kwasu acetylosalicylowego (aspiryna) z kwasu salicylowego ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$) i bezwodnika octowego w temperaturze 320 K mając następujące dane dla temperatury 298 K:

	$\Delta H_{\text{spal}}^{\circ} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\overline{C}_p \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$
Kwas acetylosalicylowy (s)	-3927,0	222,4
Kwas salicylowy (s)	-3000,0	160,9
Węgiel (grafit) (s)	-393,5	8,5
	$\Delta H_f^{\circ} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\overline{C}_p \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$
Bezwodnik octowy (c)	-625,0	168,2
Kwas octowy (c)	-484,0	123,1
Woda (c)	-285,8	75,3

2.22.* Obliczyć ciepło następującej reakcji:



w temperaturze 27°C w warunkach stałego ciśnienia wiedząc, że entalpia tworzenia $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ wynosi $-830,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a entalpia tworzenia $\text{CO}_{2(g)} = -393,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. O ile zmieni się entalpia reakcji, jeśli temperatura będzie wynosiła 40°C? Ciepła

molowe równe są: $C_p(C_{(gr)}) = 8,5$, $C_p(Fe_2O_{3(s)}) = 56,8$, $C_p(Fe_{(s)}) = 24,0$,
 $C_p(CO_{2(g)}) = 24,1 + 49,2 \cdot 10^{-3} T \frac{J}{mol \cdot K}$. Jaki będzie efekt cieplny tej reakcji
w warunkach stałej objętości w temperaturze 27°C?

2.23. Entalpia parowania metanolu w temperaturze 64,65°C wynosi $35,25 \frac{kJ}{mol}$.
Średnie ciepło molowe w przedziale temperatur 35,00 – 64,65°C dla ciekłego
metanolu wynosi $C_{p,c} = 81,16 \frac{J}{K \cdot mol}$, a dla pary metanolu: $C_{p,g} = 22,1 \frac{J}{K \cdot mol}$.
Oblicz entalpię parowania metanolu w temperaturze 35,00°C.

2.24.* Oblicz standardową zmianę entalpii reakcji fotosyntezy (temperatura
standardowa: 298 K): $6 CO_{2(g)} + 6 H_2O_{(c)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(s)} + 6 O_{2(g)}$ wiedząc,
że standardowe ciepła spalania $C_{(β)}$, $H_{2(g)}$ w warunkach izobarycznych wynoszą
odpowiednio $-393,5 \frac{kJ}{mol}$ i $-285,8 \frac{kJ}{mol}$, a ciepło tworzenia $C_6H_{12}O_{6(s)}$ równe jest
 $-1274,5 \frac{kJ}{mol}$.

Ile będzie równe ciepło reakcji fotosyntezy w temperaturze 37°C
w warunkach izochorycznych?

Ciepła molowe równe są (w warunkach izobarycznych):

$$CO_{2(g)} \quad 26,7 + 4,2 \cdot 10^{-2} T \frac{J}{mol \cdot K},$$

$$H_2O_{(c)} \quad 75,3 \frac{J}{mol \cdot K},$$

$$C_6H_{12}O_{6(s)} \quad 221 \frac{J}{mol \cdot K},$$

$$O_{2(g)} \quad 28,3 + 2,5 \cdot 10^{-3} T \frac{J}{mol \cdot K}.$$

Rozdział 3.

ADIABATYCZNE PRZEMIANY GAZU DOSKONAŁEGO. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

Przemiana adiabatyczna

Do procesów podstawowych, oprócz przemian izotermicznej, izochorycznej i izobarycznej, zaliczamy również przemianę adiabatyczną.

Przemiana lub proces adiabatyczny to proces, w którym zahamowana jest możliwość wymiany ciepła z otoczeniem, czyli $Q = 0$, a więc ciepło nie może być ani dostarczone do układu, ani wydzielone przez układ. W takich warunkach I zasada termodynamiki może być zapisana w postaci:

$$dU = - p dV \quad (3.1)$$

co oznacza, że praca – jeżeli jest wykonywana przez układ – jest wykonywana kosztem energii wewnętrznej układu, natomiast praca wykonywana na układzie zwiększa zapas energii wewnętrznej układu.

Podczas adiabatycznego rozprężania lub sprężania gazu zmienia się równolegle nie tylko objętość i ciśnienie, lecz również temperatura. Podstawowym równaniem opisującym proces adiabatyczny jest równanie adiabaty.

$$pV^\kappa = \text{const} \quad (3.2)$$

Gdzie

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \text{const} \quad (3.3)$$

Współczynnik κ , określany jako wykładnik adiabaty, dla modelu gazu doskonałego jednoatomowego oraz dwuatomowego wynosi odpowiednio 5/3 oraz 7/5.

Związki pomiędzy parametrami stanu dają również poniższe równania adiabaty:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const} \quad (3.4)$$

$$p^{1-\kappa}T^{\kappa} = \text{const} \quad (3.5)$$

Równania te można łatwo otrzymać przez podstawienia do równania (4.2) równania stanu gazu doskonałego (1).

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$pV^{\kappa} = \text{const} \quad \Rightarrow \quad \frac{nRT}{V} V^{\kappa} = \text{const} \quad \Rightarrow \quad nRT V^{\kappa-1} = \text{const}$$

co dla przemian gazowych ($n = \text{const}$) daje:

$$T V^{\kappa-1} = \text{const}$$

Pracę w procesie adiabatycznym W_q możemy policzyć za pomocą równania (1.2); oczywiście w wyrażeniu podcałkowym musimy podstawić zależność funkcyjną $p(V)$, obowiązującą w procesie adiabatycznym.

$$W_q = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^{\kappa}} dV = - \text{const} \cdot \left[\frac{V^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right]_{V_1}^{V_2} = \text{const} \cdot \left(\frac{V_1^{1-\kappa} - V_2^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right)$$

$$\text{Ale zgodnie z (3.2)} \quad \text{const} = p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$$

Zatem:

$$W_q = \frac{\text{const} \cdot V_1^{1-\kappa} - \text{const} \cdot V_2^{1-\kappa}}{1-\kappa} = \frac{p_1 V_1^{\kappa} \cdot V_1^{1-\kappa} - p_2 V_2^{\kappa} \cdot V_2^{1-\kappa}}{1-\kappa}$$

$$W_q = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{1-\kappa} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa-1} = \frac{nRT_2 - nRT_1}{\kappa-1} \quad (3.6)$$

Procesy czy przemiany adiabatyczne prowadzone są w warunkach zapobiegających wymianie ciepła z otoczeniem, czyli w naczyniach izolowanych termicznie. Przykładem takiego naczynia jest kalorymetr adiabatyczny.

Entropia

Obserwacje otaczającego nas świata pokazują, że pewne procesy zachodzą samoistnie, a aby mogły zajść inne niezbędny jest wkład pracy zewnętrznej. Najprostszym przykładem takiego procesu jest umieszczenie kostki lodu w szklance z ciepłą wodą. Po pewnym czasie można zauważyć, że kostka lodu się rozpuściła, a woda w szklance uległa ochłodzeniu (przy założeniu, że kostka lodu była odpowiednio mała w stosunku do objętości ciepłej wody w szklance). Ten proces zaszedł samorzutnie, ale wyobraźmy sobie proces przeciwny, w którym w szklance wody samoistnie powstaje kostka lodu, a otaczająca ją woda ulega podgrzaniu. Oczywiście taki proces możemy sobie wyobrazić, ale w naturze nigdy takiego zjawiska nie zaobserwujemy. Z punktu widzenia I zasady termodynamiki oba procesy są równoważne i w obu energia układu jest zachowywana. W przyrodzie można zaobserwować, że możliwy jest przepływ ciepła tylko od ciała cieplejszego do zimniejszego (od ciepłej wody do kostki lodu), nigdy w przeciwną stronę. Aby zrozumieć, dlaczego pewne zjawiska zachodzą samorzutnie a inne nie, potrzebne było wprowadzenie nowej funkcji stanu – **entropii (S)** oraz sformułowanie nowego prawa – **II zasady termodynamiki**. Entropia, podobnie jak energia wewnętrzna (U) i entalpia (H), jest funkcją stanu, co oznacza, że zmiana entalpii (ΔS) zależy tylko od stanu początkowego oraz stanu końcowego układu (nie zależy od drogi przejścia).

$$\Delta S = S_{\text{koniec}} - S_{\text{początek}} \quad (3.7)$$

Co jest równoznaczne temu, że w przypadku procesów, w których układ wraca do stanu początkowego (**cykl zamknięty**), zmiana entropii $\Delta S = 0$.

W definicji Clausiusa zmiana entropii ściśle związana jest z ciepłem wymienianym pomiędzy składnikami układu i zdefiniowana jest jako iloraz

wymienianego ciepła (w procesie odwracalnym) przez temperaturę, w jakiej ta wymiana następowała.

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.8)$$

Przy czym warto zauważyć, że wartość dS może być dodatnia, gdy ciepło jest pobierane przez dany składnik układu (w tym przypadku $dQ > 0$), ale również może być ujemna, gdy składnik oddaje ciepło ($dQ < 0$).

Pojęcie entropii związane jest bezpośrednio z jednym z najbardziej podstawowych praw natury jakim jest **II zasada termodynamiki**, która w najprostszym sformułowaniu brzmi:

W układzie termodynamicznie izolowanym entropia nie może maleć.

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.9)$$

Oznacza to, że w przyrodzie dopuszczalne są tylko takie procesy, które prowadzą do zachowania lub zwiększenia entropii. Kluczowe znaczenie ma tu pojęcie układu izolowanego, ponieważ w przypadku procesów zachodzących w układzie wymieniającym ciepło lub masę z otoczeniem pod uwagę należy wziąć również zmianę entropii otoczenia (w tym przypadku układem izolowanym termodynamicznie jest układ wraz z otoczeniem, czyli uniwersum).

Obliczanie entropii

Połączenie równania (1.4), wyrażającego I zasadę termodynamiki, wzoru na pracę objętościową (1.2) i definicji entropii według Clausiusa (3.8) daje równanie:

$$dU = TdS - pdV \quad (3.10)$$

które w literaturze termodynamicznej czasem zwane jest fundamentalnym równaniem termodynamiki. Jest to ważne równanie, określające różniczkę zupełną energii wewnętrznej. Wynika z niego, że energia wewnętrzna jest tzw.

charakterystyczną funkcją entropii i objętości. Równanie to dla procesu izochorycznego $V = \text{const}$ może być zapisane jako:

$$(dS)_V = \frac{dU}{T} \quad (3.11)$$

lub

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (3.12)$$

lub

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (3.13)$$

Równania te definiują temperaturę termodynamiczną.

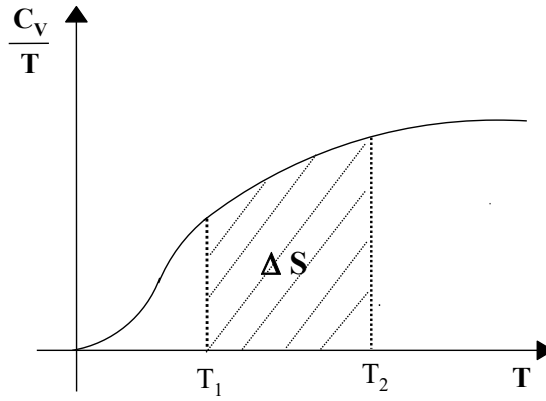
Ale $dU = nC_V dT$ (1.14), zatem dla $V = \text{const}$: równanie (3.11) przyjmie postać

$$(dS)_V = \frac{nC_V dT}{T} \Rightarrow (\Delta S_V) = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (3.14)$$

Równanie to pozwala obliczyć ΔS_V , jeżeli znamy zależność ciepła molowego od temperatury ($C_V(T)$) i nie ma przejść fazowych w przedziale temperatur ($T_1; T_2$). Całkowanie może być przeprowadzone graficznie, jeżeli na osiach współrzędnych odłożymy odpowiednie wielkości (**Rys. 3.1.**).

Jeśli C_V jest stałe (niezależne od temperatury) w danym zakresie temperatur, to:

$$C_V = \text{const} \quad \Delta S_V = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.15)$$



Rys. 3.1. Graficzna ilustracja obliczania zmiany entropii

W warunkach izobarycznych $p = \text{const}$ funkcją charakterystyczną będzie entalpia H , zdefiniowana równaniem

$$H = U + pV \quad (1.3)$$

Różniczkowanie daje: $dH = dU + pdV + Vdp$.

Jeżeli w miejsce dU podstawimy równanie (3.10), to otrzymamy wyrażenie na różniczkę zupełną entalpii:

$$dH = TdS + Vdp \quad (3.16)$$

Widzimy, że entalpia jest bardzo wygodną funkcją do opisu procesów izobarycznych. Wtedy:

$$(dS)_p = \frac{dH}{T} \quad (3.17)$$

Jak podano wcześniej, $dH = nC_p dT$ (1.12), zatem w procesie izobarycznym:

$$(dS)_p = \frac{nC_p dT}{T} \Rightarrow (\Delta S_p) = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (3.18)$$

A dla C_p niezależnego od temperatury:

$$C_p = \text{const} \quad \Delta S_p = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.19)$$

Analogiczne wnioski, jakie wynikały z opisu ΔS_v , dotyczą również ΔS_p .

W trakcie przemiany izotermicznej ($T = \text{const}$) zmiany entropii ΔS_T można wyznaczyć bezpośrednio ze wzoru (3.8)

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Pamiętając, że dla przemiany izotermicznej

$$dQ_T = -dW_T \text{ oraz, że } dW = -pdV$$

otrzymujemy:

$$(dS)_T = \frac{pdV}{T} \quad (3.20)$$

Dla gazu doskonałego:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad \text{z: (1)}$$

Zatem można zapisać wzór na zmianę entropii gazu doskonałego w przemianie izotermicznej w postaci:

$$(dS)_T = \frac{nR}{V} dV \Rightarrow \Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.21)$$

Korzystając z zależności dla przemiany izotermicznej $pV = \text{const}$ (1.5) otrzymujemy:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \Delta S_T = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.22)$$

W przemianie adiabatycznej, w której nie występuje wymiana ciepła z otoczeniem ($Q = 0$), zmiana entropii wynosi 0 ($\Delta S = 0$).

W przypadku przejścia fazowego, dla $p = \text{const}$, zgodnie z równaniem (3.8) i równaniem (1.29) entropia przejścia fazowego jest równa stosunkowi entalpii przejścia fazowego do temperatury przejścia:

$$\Delta S_{p.f.} = \frac{\Delta H_{p.f.}}{T} \quad (3.23)$$

Prosta formuła tego wzoru wynika przede wszystkim z faktu, że w trakcie przemiany fazowej pierwszego rodzaju (topnienie, parowanie) temperatura jest stała.

Dla gazu doskonałego zmiany entropii w zależności od zmian parametrów można określić korzystając z własności funkcji stanu gazu doskonałego. Wiadomo, że zmiany wartości funkcji stanu nie zależą od drogi przemiany, a jedynie od wartości początkowych i końcowych parametrów stanu. Korzystając z tej własności, każdą dowolną przemianę można przybliżyć dwiema przemianami podstawowymi, np. izotermiczną oraz izochoryczną. Dla dowolnej przemiany, w trakcie której następuje zmiana parametrów stanu (np. objętości (1) i temperatury (2)), zmiany wartości funkcji stanu można wyznaczyć poprzez przybliżenie jej następującymi po sobie przemianami: izotermiczną oraz izochoryczną. W takim przypadku zmiana funkcji stanu w dowolnej przemianie jest równa sumie zmian funkcji stanu w przemianie izotermicznej (1) i izochorycznej (2), obliczonych z wykorzystaniem równań (3.21) i (3.15).

$$\Delta S = \Delta S_{\text{IZOCHORA}} + \Delta S_{\text{IZOTERMA}}$$

$$dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Te zależności można wyprowadzić również w uogólniony sposób korzystając z równań

$$dQ = dU + pdV \quad \text{oraz} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

Wtedy

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

$$\text{gdzie} \quad dU = nC_V dT \quad \text{oraz} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{dlatego} \quad dS = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Po scałkowaniu otrzymamy:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ponieważ $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ oraz $R = C_p - C_v$

więc odpowiednie przekształcenia doprowadzają do równań

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Równania te umożliwiają obliczenie zmian entropii, gdy zmieniają się temperatura i ciśnienie lub ciśnienie i objętość.

Praktyczny aspekt entropii

Przeanalizujmy prosty przykład, który pokazuje, jak kluczową rolę odgrywa pojęcie entropii (a głównie jej zmiany) w zrozumieniu, w jakim kierunku procesy mogą zachodzić spontanicznie. Rozważmy proces:

Zmieszano 1 kilogram wody o temperaturze 303 K z 1 kilogramem wody o temperaturze 323 K otrzymując w wyniku 2 kg wody o temperaturze 313 K. Oblicz zmianę energii oraz zmianę entropii tego procesu ($c_{p \text{ WODY}} = 4,19 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$)

Rozważany układ traktujemy jako układ izolowany.

Z punktu widzenia energii wewnętrznej jej zmiany związane są z przepływem ciepła. Woda cieplejsza oddaje ciepło wodzie zimniejszej aż do wyrównania temperatur.

$$\Delta U_c = m \cdot c_{p \text{ WODY}} \cdot (T_k - T_1) = 1000 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \cdot (313 \text{ K} - 323 \text{ K}) = -41900 \text{ J}$$

$$\Delta U_z = m \cdot c_{p \text{ WODY}} \cdot (T_k - T_2) = 1000 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \cdot (313 \text{ K} - 303 \text{ K}) = 41900 \text{ J}$$

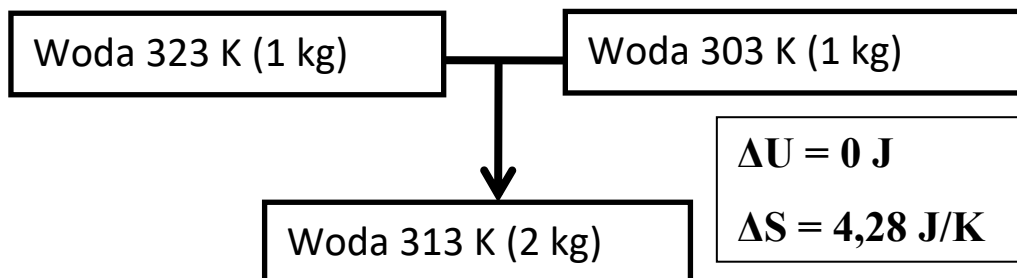
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_c + \Delta U_z = -41900 \text{ J} + 41900 \text{ J} = 0 \text{ J}$$

W procesie takim całkowita zmiana energii wynosi zero (co gwarantuje nam zasada zachowania energii). Przyjrzyjmy się teraz zmianie entropii w tym procesie.

$$\Delta S_c = m \cdot c_{p \text{ WODY}} \cdot \ln \frac{T_k}{T_1} = 1000 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \cdot \ln \frac{313 \text{ K}}{323 \text{ K}} = -131,77 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_z = m \cdot c_{pWODY} \cdot \ln \frac{T_k}{T_2} = 1000 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} \cdot \ln \frac{313 \text{ K}}{303 \text{ K}} = 136,05 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_c + \Delta S_z = -131,77 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 136,05 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 4,28 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

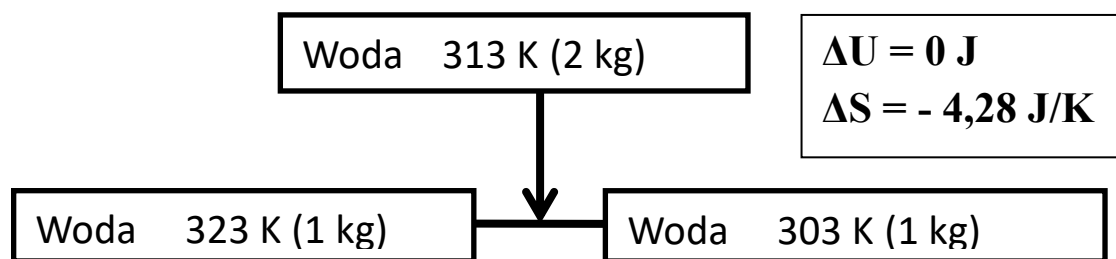


Zmiana entropii w tym procesie jest dodatnia, czyli entropia układu w takim procesie rośnie. Jest to zgodne z II zasadą termodynamiki, co świadczy o tym, że proces zachodzi samorzutnie, i jest to zjawisko powszechnie obserwowane w przyrodzie.

Rozważmy teraz proces przeciwny: mamy w zbiorniku 2 kilogramy wody o temperaturze 313 K, które w trakcie procesu przechodzą w 1 kg wody o temperaturze 303 K oraz 1 kg o temperaturze 323 K. Z punktu widzenia funkcji stanu takich jak energia wewnętrzna czy entropia zmiana kierunku zachodzenia procesu wiąże się ze zmianą znaku wartości liczbowej opisującej tę zmianę. W naszym przypadku

$$\Delta U_{2 \rightarrow 1} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$$

Czyli podobnie jak w poprzednim procesie energia jest zachowana, co nie narusza zasady zachowania energii. Analizując zmianę entropii w tym procesie można albo policzyć zmianę entropii analogicznie jak w poprzednim przykładzie, albo – korzystając z własności funkcji stanu (zmiana kierunku procesu równoważna jest zmianie znaku funkcji stanu) – zmienić znak ΔS .



$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -4,28 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

W przypadku omawianego procesu entropia w jego trakcie maleje, co w sposób oczywisty narusza II zasadę termodynamiki. Na tej podstawie można orzec, że taki proces nie może zachodzić samorzutnie i dlatego też nie obserwuje się go w przyrodzie. Bazując na pojęciu entropii można wytłumaczyć, dlaczego niektóre procesy mogą zachodzić samorzutnie.

Przykład 1.

16 g tlenu o temperaturze 20°C jest adiabatycznie sprężane od objętości 0,012 m³ do 0,009 m³. Wyznacz temperaturę końcową, wykonaną pracę oraz ΔU i ΔH.

$$C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R.$$

Rozwiązanie. Temperaturę obliczymy z równania adiabaty:

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = 293 \text{ K} \cdot \left(\frac{0,012 \text{ m}^3}{0,009 \text{ m}^3} \right)^{1,4-1} = 293 \text{ K} \cdot \left(\frac{12}{9} \right)^{0,4} = \mathbf{329 \text{ K}}$$

Pracę natomiast ze wzoru:

$$W_q = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1}$$

$$p_2 V_2 = nRT_2 = \frac{m}{M} RT_2 = \frac{16 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 329 \text{ K} = 1367,0 \text{ J}$$

$$p_1 V_1 = nRT_1 = 0,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K} = 1217,4 \text{ J}$$

$$W_q = \frac{1367,0 \text{ J} - 1217,4 \text{ J}}{1,4 - 1} = 374 \text{ J}$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 0,5 \text{ mol} \cdot 5/2 \cdot 8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (329 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 374,0 \text{ J}$$

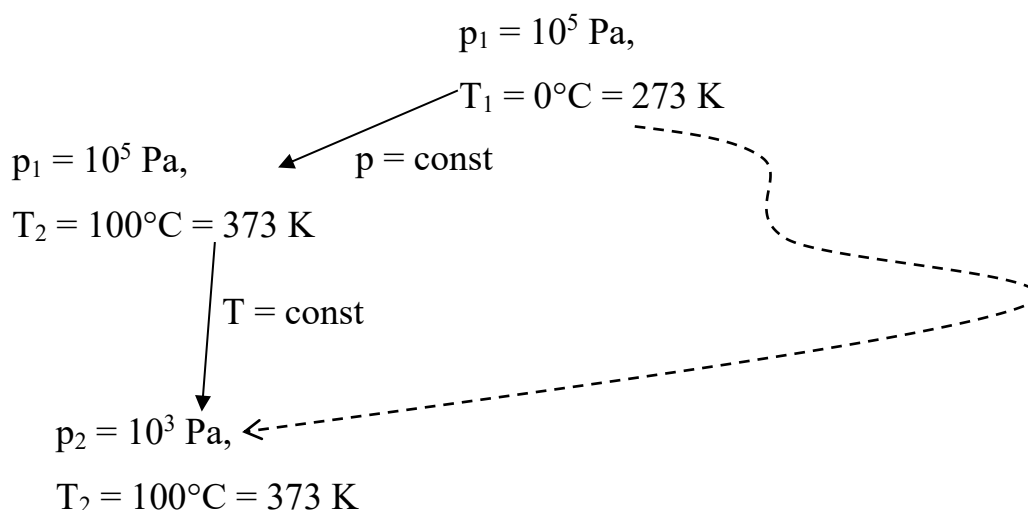
$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = 0,5 \text{ mol} \cdot 7/2 \cdot 8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot (329 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 523,5 \text{ J}$$

Przykład 2.

Znaleźć zmianę entropii, gdy następuje zmiana ciśnienia i temperatury 100 g azotu od temperatury 0°C do temperatury 100°C, wiedząc, że jednocześnie zmienia się ciśnienie od 10⁵ Pa do 10³ Pa.

$$C_p = 29,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Rozwiązanie. Jako że typ przemiany nie jest sprecyzowany, a wiadomo, że w trakcie przemiany nastąpiła zmiana temperatury i ciśnienia, przybliżmy nasz proces dwiema przemianami. W tym przypadku najlepiej wykorzystać przemiany: izobaryczną i izotermiczną.



Jako że całkowita zmiana objętości w obu przypadkach będzie identyczna (wynika to z własności równania stanu dla gazu doskonałego – dla niedowiadków: można sprawdzić), więc w obu przypadkach wartości parametrów stanu na początku i na końcu będą identyczne i determinowane poprzez wartości ciśnienia i temperatury.

$$\Delta V_{\text{PRZEMIANA}}^{10^5 \text{ Pa} \rightarrow 10^3 \text{ Pa}}_{0^\circ \text{C} \rightarrow 100^\circ \text{C}} = \Delta V_{\text{IZOBARA}}^{p=\text{const}}_{0^\circ \text{C} \rightarrow 100^\circ \text{C}} + \Delta V_{\text{IZOTERMA}}^{10^5 \text{ Pa} \rightarrow 10^3 \text{ Pa}}_{T=\text{const}}$$

$$\Delta S_{\text{PRZEMIANA}} = \Delta S_{\text{IZOBARA}} + \Delta S_{\text{IZOTERMA}}$$

Dla przemian izotermicznej i izobarycznej zmiany entropii można łatwo wyznaczyć ze wzorów (3.18) i (3.22). W przypadku gdy wartość C_p jest stała (nie jest funkcją temperatury w analizowanym zakresie temperatur):

$$\Delta S_{\text{IZOBARA}} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{IZOTERMA}} = n R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Sumując obie składowe otrzymujemy:

$$\Delta S_{\text{PRZEMIANA}} = n \left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right) = \frac{m}{M} \left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$\Delta S_{\text{PRZEMIANA}} = \frac{100 \text{ g}}{28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \left(29,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} + 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{10^5 \text{ Pa}}{10^3 \text{ Pa}} \right) = 169,3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Przykład 3.

Oblicz zmianę entropii podczas izobarycznej ($p = 1 \text{ atm}$) przemiany 1 mola wody ciekłej o temperaturze 0°C w parę o temperaturze 150°C . Entalpia parowania wody w temperaturze wrzenia wynosi $40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Ciepła molowe

wynoszą: $C_{p(\text{ciecz})} = 75,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, $C_{p(\text{para})} = 30,13 + 1,13 \cdot 10^{-2} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Rozwiązanie. Proces składa się z trzech etapów:

- 1) ogrzewanie wody ciekłej od 0°C ($T_1 = 273 \text{ K}$) do 100°C ($T_2 = 373 \text{ K}$),
- 2) przemiany fazowej cieczy w parę w temperaturze 100°C ($T_2 = 373 \text{ K}$),
- 3) ogrzewanie pary wodnej od 100°C ($T_2 = 373 \text{ K}$) do 150°C ($T_3 = 423 \text{ K}$).

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p(\text{ciecz})}}{T} dT = 1 \text{ mol} \cdot 75,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 23,50 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{parowania}}}{T_2} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 40660 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{373 \text{ K}} = 109,01 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_3 = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_{p(\text{para})}}{T} dT = n \int_{T_2}^{T_3} \frac{30,13 + 1,13 \cdot 10^{-2} T}{T} dT =$$

$$= n \int_{T_2}^{T_3} \left(\frac{30,13}{T} + 1,13 \cdot 10^{-2} \right) dT = n(30,13 \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} + 1,13 \cdot 10^{-2} (T_3 - T_2))$$

$$= 1 \text{ mol} \cdot (30,13 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{423 \text{ K}}{373 \text{ K}} + 1,13 \cdot 10^{-2} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \cdot (423 \text{ K} - 373 \text{ K}))$$

$$= 4,36 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 23,50 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 109,01 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 4,36 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 136,87 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Zadania

3.1. Znajdź zmianę entropii, gdy nastąpi zmiana objętości i ciśnienia 2 moli wodoru z 30 dm³ i 2 atm do 100 dm³ i 1 atm.

$$C_p = 29,29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

3.2. Entalpia topnienia lodu w 0°C wynosi 333,5 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$, entalpia parowania wody w 100°C równa jest 2255,2 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$. Średnie ciepło właściwe wody w tym przedziale temperatur wynosi 4,184 $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$. Znajdź przyrost entropii, gdy 1 g lodu o temperaturze 0°C zamieniamy w parę o temperaturze 100°C.

3.3.* Wyznacz zmianę entropii podczas ogrzewania 1 mola etanolu od temperatury 25,0°C do 100,0°C, wiedząc, że entalpia parowania wynosi 863,6 $\frac{\text{J}}{\text{g}}$ w temperaturze wrzenia 78,3°C. $C_p(c) = 111,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, $C_p(g) = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3}T - 108,6 \cdot 10^{-6}T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9}T^3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

3.4.* Dla H₂S pojemność cieplna dana jest wzorem $C_p = 0,01389 T + 29,92 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Oblicz zmianę entropii w procesie ogrzewania 15 g H₂S od 25°C do 100°C.

3.5. Zmieszano 300 g wody ($c_p = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$) o temperaturze 10°C i 500 g wody o temperaturze 60°C. Oblicz zmianę entropii w tym procesie.

3.6. Do naczynia izolowanego cieplnie, zawierającego 6 kg wody o temperaturze 50,0°C, wrzucono 1 kg lodu o temperaturze -10,0°C. Oblicz przyrost entropii w tym procesie przy założeniu, że proces przebiega kwazistatycznie. Entalpia topnienia wynosi 6,01 kJ/mol; ciepło właściwe lodu 2,017 $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$, wody 4,184 $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$.

3.7. W temperaturze 27°C pod ciśnieniem 10 atm znajduje się 8 g tlenu, który adiabatycznie rozpręża się do ciśnienia końcowego 1 atm. Oblicz wykonaną pracę oraz temperaturę końcową układu.

3.8. Znajdź zmianę entropii w procesie przemiany 30 g lodu o temperaturze -40°C w parę o temperaturze 100°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Entalpia topnienia lodu (0°C) wynosi $333,3 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, entalpia parowania wody (100°C) wynosi $2256 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, $C_p(\text{lodu}) = 2,008 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$, $C_p(\text{wody}) = 4,184 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$.

3.9. Znajdujący się w warunkach normalnych 1 kmol helu rozprężono adiabatycznie, dwukrotnie zwiększając jego objętość. Oblicz wykonaną pracę oraz ciśnienie końcowe i temperaturę końcową gazu.

3.10. Oblicz końcową temperaturę i pracę procesu adiabatycznego sprężania 0,01 m³ azotu do 1/10 objętości początkowej, wiedząc, że temperatura początkowa wynosiła 26,85°C, a ciśnienie początkowe wynosiło 1 atm.

3.11.* Oblicz zmianę entropii podczas izobarycznej ($p = 1 \text{ atm}$) przemiany 1 mola wody o temperaturze 0°C w parę o temperaturze 150°C. Entalpia parowania wody w temperaturze wrzenia wynosi 40,66 kJ/mol. Ciepła molowe wynoszą: dla wody w postaci cieczy $C_{p,c} = 75,30 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, dla pary wodnej $C_{p,g} = 30,13 + 1,13 \cdot 10^{-2} T \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

3.12. 1 mol pary wodnej (100°C, 1 atm) przeprowadzono równowagowo w lód (0°C, 1 atm). Oblicz zmianę entropii w tym procesie. Ciepło właściwe wody wynosi $4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$, $\Delta H_{\text{par}} = 2258 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, $\Delta H_{\text{top}} = 333,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

3.13.* Oblicz zmianę entropii podczas izobarycznego ogrzewania ($p = 1 \text{ atm}$) 36 g lodu o temperaturze -20°C do temperatury 25°C. Entalpia

topnienia lodu (0°C) wynosi 6,01 kJ/mol. Ciepła molowe wynoszą: dla lodu $C_{p,g} = 30,13 + 1,13 \cdot 10^{-2} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, dla wody w postaci cieczy $C_{p,c} = 75,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

3.14.* Oblicz zmianę entropii w procesie przemiany 2 g wody o temperaturze 0°C w parę o temperaturze 150°C pod stałym ciśnieniem 1 atm. Ciepło parowania w normalnej temperaturze wrzenia wynosi $\Delta H_{\text{par}} = 2,255 \text{ kJ/g}$. Ciepło molowe ciekłej wody jest stałe i wynosi $C_{p,c} = 75,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, a pary wodnej $C_{p,g} = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

3.15. Oblicz ciepło reakcji $\text{CuO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(c)}$, wiedząc że standardowa entalpia tworzenia 2 moli tlenku miedzi (II) jest równa: – 310 kJ, standardowa entalpia reakcji $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O(g)}$ wynosi: – 484 kJ, a molowa entropia parowania wody w temperaturze 298 K wynosi $148 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

3.16. Kowal zanurza do kadzi z 8 l wody rozgrzany stalowy pręt o masie 1,5 kg, w wyniku czego w krótkim czasie temperatura wody zmienia się z początkowych 15°C do 60°C. Jaką temperaturę miał pręt przed zanurzeniem? Jaka będzie zmiana entropii tego pręta w wyniku schłodzenia?
 $c_{w_stali} = 500 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, $c_{w_wody} = 4200 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$

3.17. Obliczyć zmianę entropii związaną z ogrzaniem 14 g azotu od temperatury 273 K do temperatury 373 K w stałej objętości, a następnie do 473 K pod stałym ciśnieniem zakładając, że azot zachowuje się jak gaz doskonały.

3.18. Oblicz zmianę entropii podczas ogrzewania 2 moli metanolu od 25°C do 100°C. Ciepło parowania $\Delta H_{\text{par}} = 1100,4 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ w temperaturze wrzenia 65°C. Ciepło molowe ciekłego metanolu $C_p(\text{c}) = 81,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, a ciepło molowe par dane jest równaniem $C_p(\text{g}) = 15,3 + 0,105 T \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

3.19. 1 mol par benzenu w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem $0,4 \cdot 10^5$ Pa sprężono izotermicznie do ciśnienia $p = 1$ atm. Następnie pary skroplono i otrzymaną ciecz ochłodzono do temperatury 60°C. Oblicz zmianę entropii w całym procesie.

Normalna temperatura wrzenia benzenu wynosi 80°C, $\Delta H_{\text{par}} = 30,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a ciepło właściwe ciekłego benzenu $c_p = 1,799 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$.

3.20. Oblicz pracę, ciepło, zmianę energii wewnętrznej, entalpii i entropii w dwuetapowym procesie rozprężania 3 moli chloru zajmującego początkowo objętość $0,05 \text{ m}^3$ od ciśnienia $2 \cdot 10^5$ Pa do ciśnienia $0,5 \cdot 10^5$ Pa. Pierwszy etap to adiabatyczne ochładzanie od temperatury początkowej do temperatury dwukrotnie niższej, drugi etap to przemiana izochoryczna, prowadzona do osiągnięcia ciśnienia końcowego. Oblicz również ciśnienie po zakończeniu pierwszego etapu.

3.21. Oblicz przyrost entropii w procesie przebiegającym, gdy do naczynka izolowanego cieplnie, zawierającego 200 mg ciekłego DMSO (dimetylosulfotlenek, $M = 78 \text{ g/mol}$) o temperaturze 120,0°C, wrzucono 60 mg stałego DMSO o temperaturze 10,0°C. Przyjmij założenie, że proces przebiega kwazistatycznie. Entalpia topnienia DMSO wynosi 14,4 kJ/mol w temperaturze topnienia 18,5°C; ciepło właściwe stałego DMSO to $1,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$, ciepło molowe ciekłego DMSO $153,2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

Rozdział 4.

FUNKCJA GIBBSA, FUNKCJA HELMHOLTZA

W poprzednich rozdziałach rozważane były zmiany wartości takich funkcji stanu jak energia wewnętrzna (U), entalpia (H) i entropia (S). W termodynamicznym opisie przemian stosuje się jeszcze dwie funkcje stanu: funkcję Helmholtza (F) i funkcję Gibbsa (G).

Funkcja Helmholtza – F (inaczej energia swobodna lub energia Helmholtza) to wielkość łącząca energię wewnętrzną i entropię w jedną wartość, definiowana równaniem:

$$F = U - TS \quad (4.1)$$

Jest to energia niezbędna do tego, by stworzyć układ w otoczeniu o stałej temperaturze T – czyli energia wewnętrzna powstającego układu pomniejszona o ciepło otrzymywane z otoczenia. Człon TS odpowiada temu ciepłu – zgodnie z równaniem (3.8) iloczyn TdS to ciepło wymienione między układem a otoczeniem, a ponieważ dla układu, który nie został jeszcze stworzony, entropia równa jest 0, to w tym przypadku $TdS = T(S - 0) = TS$.

Zmiana energii swobodnej (ΔF) równa jest całkowitej maksymalnej pracy użytecznej w warunkach stałej temperatury. Przy czym dodatni znak ΔF oznacza, że pracę wykonano na układzie (czyli energia układu wzrosła), a ujemny – że to układ wykonał pracę.

Różniczkowanie wzoru (4.1) daje:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (4.2)$$

Różniczka zupełna energii wewnętrznej dla gazu doskonałego w układzie zamkniętym to $dU = -pdV + TdS$ (równanie (3.10)), a więc:

$$\begin{aligned}dF &= -pdV + TdS - TdS - SdT \\dF &= -pdV - SdT\end{aligned}\tag{4.3}$$

Ogólnie różniczka zupełna opisuje zmianę danej funkcji termodynamicznej wraz ze zmianą parametrów termodynamicznych. Na przykład: równanie (4.3) oznacza, że $F = F(V, T)$ (czyli energia swobodna układu jest funkcją objętości i temperatury), podobnie jak w podstawowej matematyce $y=f(x)$, czyli „y” jest funkcją „x”.

Funkcja Gibbsa – G (inaczej entalpia swobodna lub energia Gibbsa) natomiast łączy entalpię i entropię w jedną wartość, definiowaną równaniem:

$$G = H - TS\tag{4.4}$$

Ponieważ $H = U + pV$ (równanie (1.3)), to równanie (4.4) można zapisać też jako:

$$G = U + pV - TS\tag{4.5}$$

Zatem jest to – analogicznie jak w przypadku funkcji Helmholtza – energia niezbędna do tego, by stworzyć układ w otoczeniu o stałej temperaturze T , ale dodatkowo w warunkach stałego ciśnienia p – czyli energia wewnętrzna powstającego układu pomniejszona o ciepło otrzymane z otoczenia (TS), i powiększona o pracę otoczenia potrzebną na wytworzenie objętości układu (pV).

Zmiana entalpii swobodnej (ΔG) równa jest całkowitej maksymalnej pracy użytecznej innej niż ta związana ze zmianą objętości. Może to być na przykład praca elektryczna.

Różniczkowanie wzoru (4.4) daje:

$$dG = dH - TdS - SdT\tag{4.6}$$

Po uwzględnieniu tego, że (zgodnie ze wzorem (1.3)) $H = U + pV$, otrzymujemy:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Po podstawieniu za dU różniczki zupełnej energii wewnętrznej (czyli: $dU = -pdV + TdS$ (równanie (3.10)):

$$\begin{aligned} dG &= -pdV + TdS + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ dG &= Vdp - SdT \end{aligned} \quad (4.7)$$

Funkcje stanu, które wraz z równaniem stanu opisują samorzutność procesu w warunkach, kiedy określone parametry układu są stałe (jak na przykład entalpia swobodna w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury) to potencjały termodynamiczne. A potencjał termodynamiczny informuje nas o tym, czy proces przebiega samorzutnie w danych warunkach (gdy potencjał termodynamiczny układu maleje; $\Delta X < 0$, gdzie $X = U, H, F, G$ zależnie od warunków prowadzenia procesu), czy w sposób wymuszony (gdy rośnie; $\Delta X > 0$), czy też układ znajduje się w stanie równowagi (gdy nie zmienia się; $\Delta X = 0$).

Entalpia swobodna jest potencjałem termodynamicznym w warunkach $p, T = \text{const}$, energia swobodna w warunkach $V, T = \text{const}$. Stąd duże znaczenie praktyczne tych dwóch funkcji stanu – w warunkach najczęściej spotykanych w przyrodzie, i najłatwiejszych do osiągnięcia, to one mówią nam o tym, czy proces w ogóle może zajść.

A dlaczego dla stałego ciśnienia i temperatury to entalpia swobodna jest potencjałem termodynamicznym? Jest to związane z ogólnym warunkiem samorzutności procesu, czyli wzrostem entropii uniwersum ($\Delta S_{\text{uniwersum}} > 0$). A zmiana entropii uniwersum to suma zmian entropii układu i entropii otoczenia (jak opisano w rozdziale 3):

$$\Delta S_{\text{uniwersum}} = \Delta S_{\text{otoczenia}} + \Delta S_{\text{układu}} \quad (4.8)$$

W stałej temperaturze zmiana entropii otoczenia to ciepło pobrane przez otoczenie (takie samo co do wartości, ale o przeciwnym znaku niż ciepło przemiany z punktu widzenia układu) podzielone przez temperaturę procesu: $-\frac{Q}{T}$. Czyli równanie (4.8) przyjmuje postać:

$$\Delta S_{\text{uniwersum}} = -\frac{Q}{T} + \Delta S_{\text{układu}} \quad (4.9)$$

A ponieważ w warunkach $p = \text{const}$ ciepło jest równe zmianie entalpii (wzór (1.29)), to otrzymujemy:

$$\Delta S_{\text{uniwersum}} = -\frac{\Delta H_{\text{układu}}}{T} \quad (4.10)$$

Z drugiej strony, w warunkach izotermicznych ($T = \text{const}$), po scałkowaniu stronami, równanie (4.7) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \int_{G_{\text{układu}1}}^{G_{\text{układu}2}} dG &= \int_{H_{\text{układu}1}}^{H_{\text{układu}2}} dH - \int_{S_{\text{układu}1}}^{S_{\text{układu}2}} T dS - \int_T^T S_{\text{układu}} dT \\ G_{\text{układu}2} - G_{\text{układu}1} &= (H_{\text{układu}2} - H_{\text{układu}1}) - T(S_{\text{układu}2} - S_{\text{układu}1}) - 0 \\ \Delta G_{\text{układu}} &= \Delta H_{\text{układu}} - T\Delta S_{\text{układu}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Po podzieleniu tego równania przez $(-T)$ otrzymujemy:

$$-\frac{\Delta G_{\text{układu}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{układu}}}{T} + \Delta S_{\text{układu}} \quad (4.12)$$

Porównanie równań (4.10) i (4.12) pozwala zauważyć, że $-\frac{\Delta G_{\text{układu}}}{T} = \Delta S_{\text{uniwersum}}$ dla stałych p i T . A zatem skoro entropia uniwersum zawsze rośnie w procesie samorzutnym, to w warunkach $p, T = \text{const}$ malejąca entalpia swobodna wskazuje na samorzutność procesu. Oznacza to, że w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury (zmienne niezależne w równaniu (4.7)) samorzutnie będą przebiegać te procesy, których rezultatem będzie obniżenie entalpii swobodnej układu ($\Delta G < 0$). Jeśli entalpia swobodna miałaby rosnąć ($\Delta G > 0$), taki proces jest niemożliwy z termodynamicznego punktu widzenia, natomiast jeśli jej zmiana jest równa 0 (czyli wartość G jest stała), to oznacza, że układ jest w stanie równowagi – dopóki utrzymywane są warunki izobaryczno-izotermiczne.

Przykład 1.

Entalpia topnienia glicerolu (często stosowanego jako rozpuszczalnik w przemyśle farmaceutycznym, znanego też jako gliceryna) w temperaturze 270 K i pod ciśnieniem 1 bara równa jest $19,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Entropia tego procesu w tych samych warunkach to $67,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Czy w temperaturze 270 K, pod ciśnieniem 1 bara, topnienie glicerolu jest procesem samorzutnym?

Rozwiązanie.

W warunkach stałego ciśnienia i temperatury kryterium samorzutności jest zmniejszanie się entalpii swobodnej, czyli $\Delta G < 0$. W tych warunkach można ją obliczyć ze wzoru (4.11):

$$\Delta G_{\text{układu}} = \Delta H_{\text{układu}} - T \Delta S_{\text{układu}}$$

W naszym przypadku wzór ten przyjmuje postać:

$$\Delta G_{\text{top}} = \Delta H_{\text{top}} - T \Delta S_{\text{top}}.$$

Po podstawieniu danych:

$$\Delta G_{\text{top}} = 19600 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 280\text{K} \cdot 67,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 1294 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

A więc $\Delta G_{\text{top}} > 0$, czyli w temperaturze 270 K glicerol nie będzie samorzutnie przechodzić z formy stałej w ciekłą.

Przykład 2.

Czy nalewka św. Hildegardy (zawartość alkoholu: 28%) zostawiona w zamrażalniku (-15°C) zamarznie, jeśli prężność pary (łącznie wody i alkoholu) nad nalewką w postaci ciekłej w tej temperaturze wynosiłaby 270 Pa, a prężność pary nad zamarzniętą nalewką 385 Pa?

Rozwiązanie.

Rozważany proces to przejście ciecz (w równowadze z parą) $\rightarrow$ ciało stałe (w równowadze z parą). Ciśnienie i temperatura panujące w zamrażalniku

są stałe, więc o samorzutności procesu mówi nam znak ΔG . Ponieważ dane są parametry układu (czyli prężność (ciśnienie) pary wody i etanolu nad roztworem i nad ciałem stałym), można w tym wypadku skorzystać z różniczki zupełnej entalpii swobodnej (wzór (4.7)):

$$dG = Vdp - SdT$$

Skoro temperatura jest w tym przypadku stała ($T = \text{const}$), to znaczy, że jej zmiana w dowolnym momencie przemiany jest równa 0, czyli $dT = 0$, a więc powyższy wzór przyjmuje postać:

$$dG = Vdp$$

gdzie zmiana ciśnienia i objętości dotyczy całego układu. Ponieważ różnica objętości ciała stałego i cieczy jest zwykle niewielka w porównaniu ze zmianą objętości fazy gazowej, pozostającej w równowadze z cieczą lub ciałem stałym, to można przyjąć, że całkowita zmiana objętości jest związana z wpływem ciśnienia na fazę gazową. A skoro wszystkie gazy traktujemy w ramach tego kursu jako gazy doskonałe, to objętość fazy gazowej można wyrazić jako funkcję ciśnienia, korzystając z równania stanu gazu doskonałego (wzór (1)):

$$V = \frac{nRT}{p}$$

Czyli wzór na różniczkę zupełną entalpii swobodnej można zapisać jako:

$$dG = \frac{nRT}{p} dp$$

To, czy nalewka samorzutnie zamrznie, nie zależy od tego, ile jej umieścimy w zamrażalniku, więc dla wygody obliczeń można przyjąć, że $n = 1$ mol. Po scałkowaniu w granicach od prężności pary nad cieczą (stan początkowy) do prężności pary nad ciałem stałym (stan końcowy) otrzymujemy:

$$\Delta G = nRT \int_{p_c}^{p_{st}} \frac{1}{p} dp = nRT \ln \frac{p_{st}}{p_c}$$

$$\Delta G = 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (-15 + 273)\text{K} \cdot \ln \frac{385 \text{ Pa}}{270 \text{ Pa}} = 761 \text{ J}$$

Otrzymana wartość ΔG jest dodatnia, czyli proces ten nie jest samorzutny – nalewka nie zamarznie.

W tabeli poniżej zebrane są poznane dotąd funkcje stanu wraz z warunkami, w których pełnią one rolę potencjału termodynamicznego, i różniczkami zupełnymi tych funkcji. Wyrażenia na różniczki zupełne funkcji stanu są podstawowymi równaniami termodynamiki, z nich otrzymuje się wiele innych związków. Równania te zawierają tylko funkcje stanu i parametry stanu.

Tabela 4.1. Funkcje stanu i ich różniczki zupełne

Równanie definicyjne	Warunki, w których dana funkcja stanu jest potencjałem termodynamicznym	Różniczka zupełna
$U = Q + W$	$V, S = \text{const}$	$dU = -pdV + TdS$
$H = U + pV$	$p, S = \text{const}$	$dH = Vdp + TdS$
$F = U - TS$	$V, T = \text{const}$	$dF = -pdV - SdT$
$G = H - TS$	$p, T = \text{const}$	$dG = Vdp - SdT$

Jak interpretować dane z tabeli: na przykład energia swobodna, definiowana wzorem $F = U - TS$, jest potencjałem termodynamicznym w warunkach $V, T = \text{const}$. (zmiennie niezależne w równaniu (4.3)), a więc w tych warunkach samorzutnie będą przebiegać te procesy (fizyczne lub chemiczne), w wyniku których będzie maleć energia swobodna układu. Po osiągnięciu stanu równowagi energia swobodna będzie więc minimalna i nie będzie ulegać dalszym zmianom.

Należy pamiętać, że każdy potencjał termodynamiczny dotyczy warunków, w których odpowiednie parametry układu są stałe. A zatem na przykład entalpia swobodna danego układu (więc i jej zmiana w wybranej reakcji lub procesie) będzie inna na przykład dla ciśnienia równego 10^5 Pa

i temperatury 200 K, a inna dla ciśnienia 10^6 Pa i 250 K. Najczęściej dysponujemy danymi termodynamicznymi dla ciśnienia standardowego i temperatury 298 K. W związku z tym, jeśli chcemy ocenić samorzutność procesu dla innego ciśnienia i/lub temperatury, to musimy przeliczyć wartość entalpii swobodnej na te nowe warunki. W tym celu można wykorzystać albo równanie definicyjne, albo różniczkę zupełną.

Przykład 3.

Poniżej jakiego ciśnienia w temperaturze 270 K topnienie glicerolu byłoby procesem samorzutnym, jeśli gęstości cieczy i ciała stałego to odpowiednio 1,26 i $1,48 \frac{g}{cm^3}$ (założenie: gęstość nie zależy od ciśnienia)? A powyżej jakiej temperatury pod ciśnieniem 1 bara proces ten zacząłby być dopuszczalny termodynamicznie?

Rozwiązanie.

Z przykładu 1 wiadomo, że dla topnienia glicerolu w $T = 280$ K i pod ciśnieniem 1 bara entalpia równa jest 19,6 kJ/mol, entropia to 67,8 J/(K·mol), a entalpia swobodna $\Delta G_{top,1} = 1294$ J/mol. Aby proces przebiegał samorzutnie, musi być spełniony warunek $\Delta G_{top} < 0$, czyli ciśnienie musi być wyższe niż ciśnienie, dla którego $\Delta G_{top,2}$ byłoby równe 0.

Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia pojawia się w wyrażeniu na różniczkę zupełną tej funkcji stanu: $dG = Vdp - SdT$ (wzór (4.7)). Jeśli temperatura jest stała, jak w przypadku tego zadania, to człon $-SdT = 0$ (bo $dT = 0$ dla $T = \text{const}$), a więc wzór (4.7) przyjmuje postać:

$$dG = Vdp$$

W przypadku przemiany fizycznej różniczkę zupełną możemy zapisać dla obu rozważanych stanów układu, czyli dla cieczy i dla ciała stałego:

$$dG_c = V_c dp \quad (\text{ciecz})$$

$$dG_s = V_s dp \quad (\text{ciało stałe})$$

Entalpia swobodna topnienia to – ściślej – zmiana entalpii swobodnej w procesie topnienia, gdzie stanem początkowym układu jest ciało stałe, a stanem końcowym ciecz. Czyli $\Delta G_{\text{top}} = G_c - G_s$.

Różniczkowanie tego równania da nam:

$$d(\Delta G_{\text{top}}) = dG_c - dG_s$$

a po podstawieniu różniczek zupełnych dla ciała stałego i cieczy:

$$d(\Delta G_{\text{top}}) = V_c dp - V_s dp = (V_c - V_s) dp$$

Objętości w tym wyrażeniu to objętości molowe, ponieważ muszą się odnosić do tej samej ilości materii co wartości termodynamiczne (czyli w tym przypadku zmiana entalpii swobodnej, która jest znana w przeliczeniu na 1 mol). W zadaniu podane są gęstości obu postaci glicerolu, więc aby obliczyć objętość dla 1 mola, należy skorzystać ze wzoru:

$$V = \frac{M}{d}$$

gdzie V – objętość 1 mola substancji, M – masa molowa, d – gęstość.

Czyli:

$$V_s = \frac{M}{d_s} \qquad V_c = \frac{M}{d_c}$$

Po podstawieniu:

$$d(\Delta G_{\text{top}}) = \left(\frac{M}{d_c} - \frac{M}{d_s} \right) dp = M \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_s} \right) dp$$

Po scałkowaniu stronami:

$$\int_{\Delta G_{\text{top},1}}^0 d(\Delta G_{\text{top}}) = \int_{p_1=1\text{bar}}^{p_x} M \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_s} \right) dp$$

Po lewej stronie równania górną granicą całkowania jest wartość 0, ponieważ wtedy proces topnienia zacznie przebiegać samorzutnie, a dolną znana nam wartość ΔG_{top} dla ciśnienia 1 bar.

Wyrażenie w nawiasie jest wartością stałą, więc można je wyciągnąć przed całkę:

$$\int_{\Delta G_{top,1}}^0 d(\Delta G_{top}) = M \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_s} \right) \int_{p_1=1bar}^{p_x} dp$$

Czyli ostatecznie otrzymujemy:

$$0 - \Delta G_{top,1} = M \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_s} \right) (p_x - p_l)$$

Po przekształceniu:

$$p_x = \frac{-\Delta G_{top,1}}{M \left(\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_s} \right)} + p_l$$

Po podstawieniu (masa molowa glicerolu to 92 g/mol, a 1 bar = 10⁵ Pa):

$$p_x = \frac{-1294 \text{ J/mol}}{\left(\frac{92 \text{ g/mol}}{1,26 \text{ g/cm}^3} - \frac{92 \text{ g/mol}}{1,48 \text{ g/cm}^3} \right)} + 10^5 \text{ Pa} = -119,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} + 10^5 \text{ Pa} =$$

$$= -119,2 \text{ J}/(10^{-2} \text{ m})^3 + 10^5 \text{ Pa} = -1,192 \cdot 10^4 \text{ Pa} + 10^5 \text{ Pa} = 88078 \text{ Pa} \approx 88 \text{ kPa}$$

Czyli jeśli ciśnienie spadnie poniżej 88 kPa, topnienie glicerolu w temperaturze 270 K będzie procesem samorzutnym.

Natomiast jeśli ciśnienie będzie miało wciąż wartość 1 bara, to temperaturę, w której topnienie glicerolu stanie się procesem samorzutnym, można oszacować korzystając ze wzoru definicyjnego przy założeniu, że entalpia i entropia procesu pozostają stałe (czyli że rozważany zakres temperatur jest na tyle mały, że można pominąć wpływ temperatury na zmiany tych funkcji stanu). Wtedy można znów skorzystać ze wzoru (4.7), przyjmując tę samą graniczną wartość ΔG_{top} co w pierwszej części rozwiązania (czyli 0):

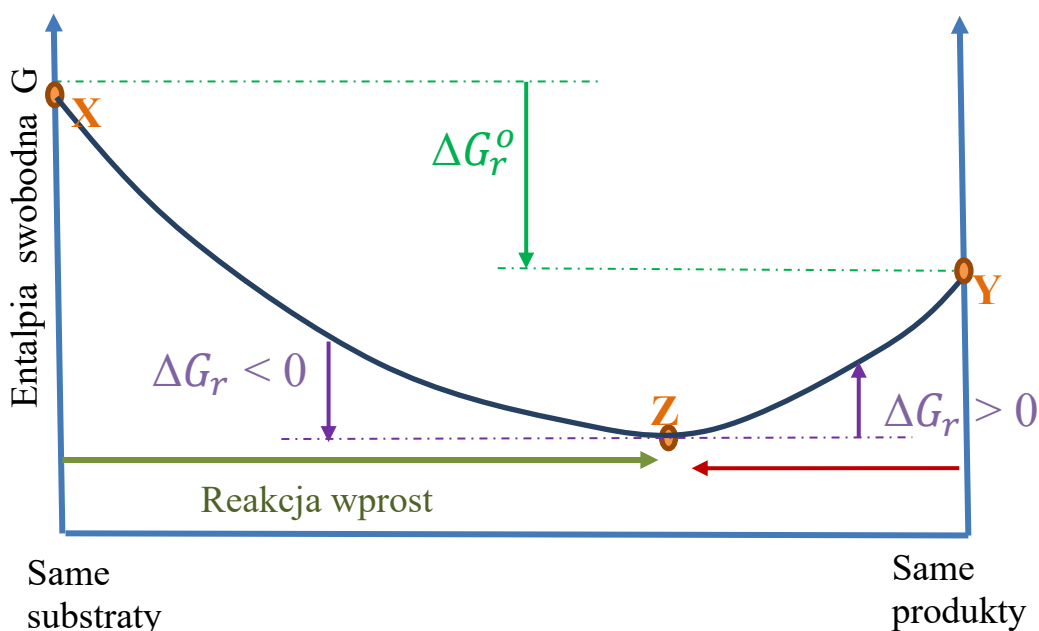
$$\Delta G_{top} = \Delta H_{top} - T_x \Delta S_{top}$$

Po przekształceniu i podstawieniu wartości:

$$T_x = \frac{\Delta H_{top} - \Delta G_{top}}{\Delta S_{top}} = \frac{19600 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 0}{67,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 289 \text{ K}$$

Im większa różnica temperatur, tym dalsza będzie oszacowana w ten sposób temperatura od rzeczywistej – wyznaczona standardowa temperatura topnienia glicerolu to 291 K. Jest to związane z wpływem temperatury na entalpię (co opisuje prawo Kirchhoffa, omawiane w rozdziale 2) i entropię (co było omawiane w rozdziale 3) reakcji. A więc przy dużej różnicy temperatur należałoby uwzględnić te zależności, korzystając ze wzorów podanych we wcześniejszych rozdziałach.

W przypadku reakcji chemicznej ważne jest rozróżnienie wielkości ΔG_r i ΔG_r^0 , czyli zmiany entalpii swobodnej dla konkretnego układu, w którym w danej chwili miałyby przebiegać reakcja, i standardowej zmiany entalpii swobodnej. Obie wielkości dotyczą potencjału reakcji do samorzutnego przebiegu w warunkach stałych ciśnienia i temperatury, jednak opisują go w różny sposób. Standardowa entalpia reakcji (ΔG_r^0) jest wielkością charakterystyczną dla danej reakcji i mówi, czy dana reakcja zachodzi łatwo – czyli czy zachodziłaby zgodnie z zapisem równania reakcji w sytuacji, gdy aktywność wszystkich reagentów byłaby równa 1. Zatem jeśli ΔG_r^0 jest ujemna, preferowane jest przechodzenie substratów w produkty, i takie reakcje określa się jako samorzutne. Można ją obliczyć, wykorzystując standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów. Natomiast ΔG_r dotyczy realnego układu, w którym mamy określone aktywności (stężenie lub ciśnienie) reagentów (np. gdy dla reakcji $A + 2B = C$, przebiegającej w roztworze, stężenia wynoszą: 2 M, 0,7 M i 0,3 M odpowiednio dla A, B i C), i pozwala określić, czy przy takich proporcjach reagentów reakcja będzie rzeczywiście samorzutnie przebiegać w stronę produktów. Zmienia się ona w trakcie przebiegu reakcji aż do osiągnięcia wartości 0 w stanie równowagi, gdzie entalpia swobodna osiąga minimum (**Rys. 4.1.**). Obliczenia dotyczące ΔG_r zostaną omówione w Rozdziale 7.



Rys. 4.1. Zależność entalpii swobodnej (energii Gibbsa) od stosunku substratów i produktów dla łatwo zachodzącej reakcji

Jak można zobaczyć na **Rys. 4.1.**, nawet przy $\Delta G_r^0 < 0$ możemy mieć do czynienia z sytuacją, kiedy przy odpowiednim stosunku produktów do substratów reakcja będzie przebiegała w przeciwnym kierunku niż oczekiwany na podstawie ΔG_r^0 .

Analogiczne rozróżnienie między ΔF_r i ΔF_r^0 jest konieczne w przypadku reakcji, dla których rozważana jest możliwość przebiegu w warunkach stałej objętości i temperatury.

Ponieważ w tablicach termodynamicznych najczęściej dostępne są dane dotyczące entalpii i entalpii swobodnej, warto pamiętać, że przeliczenia między entalpią swobodną a energią swobodną **dla procesu** (np. reakcji chemicznej) **przebiegającego w stałej temperaturze** można dokonać za pomocą wzoru

$$\Delta G = \Delta F + RT\Delta n_g \quad (4.13)$$

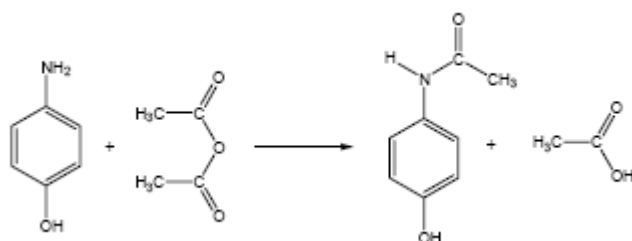
Jest to wzór analogiczny do wzoru (2.10) dotyczącego związku między entalpią a energią wewnętrzną reakcji chemicznej.

Przykład 4.

Czy paracetamol może zostać otrzymany w reakcji acetylowania p-aminofenolu bezwodnikiem octowym pod stałym ciśnieniem w temperaturze 298 K? Entalpie swobodne tworzenia (ΔG_f°) paracetamolu, kwasu octowego, p-aminofenolu i bezwodnika octowego w tych warunkach równe są odpowiednio: $-65,26 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $-299,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $23,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $-380,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Rozwiązanie.

Pytanie dotyczy tego, czy reakcja:



zachodziłaby w łatwy sposób, czyli poszukiwane jest ΔG_r° . Dane są wartości ΔG_f° dla wszystkich reagentów, więc można wykorzystać podejście stosowane już w obliczeniach entalpii reakcji:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_i \Delta G_{f,i,\text{produkty}}^\circ - \sum n_i \Delta G_{f,i,\text{substraty}}^\circ$$

Wszystkie współczynniki stechiometryczne są równe 1, więc w tym wypadku równanie przyjmie postać:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{f,\text{paracetamol}}^\circ + \Delta G_{f,\text{kw.octowy}}^\circ - \Delta G_{f,\text{p-aminofenol}}^\circ - \Delta G_{f,\text{bezw.octowy}}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -65,26 \text{ kJ/mol} + (-299,78 \text{ kJ/mol}) - 23,88 \text{ kJ/mol} - (-380,04 \text{ kJ/mol}) = -8,88 \text{ kJ/mol}$$

Jest to wielkość ujemna (< 0), więc tak, ta reakcja jest samorzutna w podanych warunkach i może zostać wykorzystana w syntezie. Co jest zresztą dość powszechnie robione.

Zadania

4.1. Czy skraplanie nadtlenu wodoru w temperaturze 120°C pod ciśnieniem normalnym jest procesem samorzutnym? Entalpie tworzenia ciekłego i gazowego H_2O_2 w tych warunkach to odpowiednio $-187,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $-136,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a entropie molowe równe są $109,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (ciecz) i $233 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (gaz).

4.2.** Oblicz temperaturę wrzenia wody pod ciśnieniem 90 kPa, jeśli pod ciśnieniem normalnym średnia entalpia tworzenia ciekłej wody jest równa $-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a średnia entalpia tworzenia pary wodnej to $-242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, natomiast średnia entropia wody w postaci cieczy i gazu to odpowiednio 70 i $189 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Średnia gęstość pary wodnej w temperaturze wrzenia w zakresie ciśnień 80-110 kPa to $0,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Objętość cieczy można zaniedbać.

4.3. Oblicz standardową zmianę entalpii swobodnej i energii swobodnej reakcji $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{c})} + 2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$ przebiegającej w temperaturze 25°C, wiedząc że standardowe entalpie swobodne tworzenia reagentów równe są w tej temperaturze: $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{c})}) = -390 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}) = -237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Czy jest to reakcja samorzutna w warunkach p, T = const? A w warunkach V, T = const?

4.4. Entropia molowa diamentu w 25°C pod ciśnieniem 1 atm wynosi $2,448 \frac{\text{J}}{\text{K}}$, a grafitu $5,711 \frac{\text{J}}{\text{K}}$. Gęstość diamentu $3,513 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, grafitu $2,260 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Entalpia spalania wynosi: diamentu $-395,32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, grafitu $-393,42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$;

- znajdź ΔG i ΔF przejścia grafit $\rightarrow$ diament w tych warunkach,
- która postać jest trwalsza w tych warunkach?
- ** czy druga postać może stać się trwała wskutek zwiększenia ciśnienia?

4.5. Czy reakcja $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$ (hydrolizy adenozy-5'-trifosforanu) w roztworze wodnym, w temperaturze 293 K, pod stałym ciśnieniem, jest reakcją samorzutną? A w stałej objętości? Entalpia tej reakcji w tej temperaturze wynosi $79,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a zmiana entropii to $376,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Żaden z reagentów nie występuje w tych warunkach w postaci gazu.

4.6. Oblicz standardową entalpię swobodną dla reakcji: glutaminian + $\text{NH}_3 \rightarrow$ glutamina + H_2O w temperaturze 293 K, jeśli ciepło tej reakcji w warunkach izobarycznych (pod ciśnieniem standardowym i w temperaturze 293 K) to $17,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (dla $T = 293 \text{ K}$), a standardowa zmiana entropii w tej reakcji wynosi $10,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (dla $T = 293 \text{ K}$). Czy jest to reakcja samorzutna w tej temperaturze? A czy byłaby samorzutna w temperaturze 310 K (temperatura ludzkiego ciała)? Reakcja przebiega w roztworze, żaden z reagentów nie występuje w stanie gazowym. Ciepła molowe reagentów to $184 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (glutamina), $175 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (glutaminian), $75 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (woda) i $35 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (amoniak).

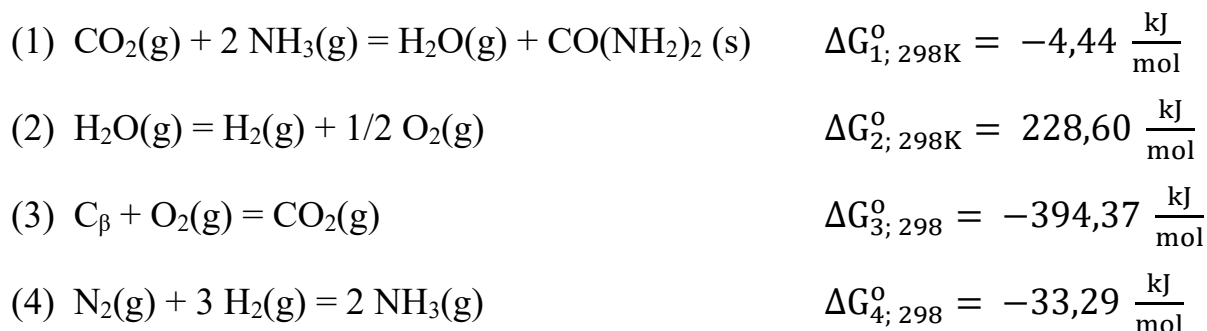
4.7.** Sterylny roztwór soli fizjologicznej można przechowywać dłuższy czas w postaci ciekłej w temperaturze -8°C , pod ciśnieniem normalnym (Özkan i in., Aesthetic Plast Surg. 2019;43(2):453-456). Czy jest to układ stabilny termodynamicznie? Prężność pary wodnej nad takim roztworem w postaci cieczy w tej temperaturze to 0,324 kPa, a nad tym samym roztworem w postaci stałej to 0,310 kPa.

4.8.** W temperaturze -5°C ciśnienie pary wodnej nad lodem wynosi 3,013 Tr, a nad przechłodzoną wodą 3,163 Tr. Oblicz ΔG i ΔF , gdy 1 mol przechłodzonej wody przechodzi w lód w wymienionej temperaturze.

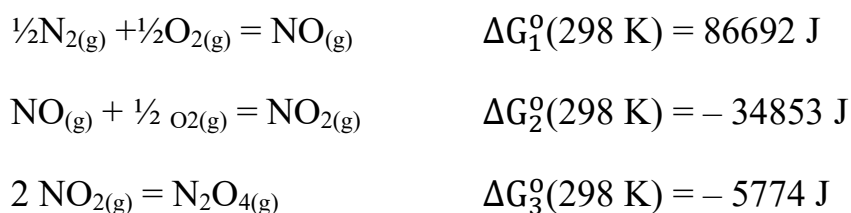
4.9.** Aragonit, rombową odmianą CaCO_3 , w temperaturze 25°C łatwo przechodzi w kalcyt, odmianę trygonalną CaCO_3 . Gęstości wynoszą: aragonitu

$d_a = 2,93 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, kalcytu $d_k = 2,71 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, zaś $\Delta G = -795 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. Pod jakim ciśnieniem obie formy będą w równowadze w temperaturze 25°C?

4.10. Oblicz ΔG_f° mocznika w temperaturze 298 K na podstawie następujących danych:



4.11. Oblicz standardową entalpię swobodną reakcji tworzenia $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ w 25°C na podstawie poniższych danych:



4.12. Która postać hydroksyapatytu węglanowego (stosowanego jako materiał kośćcozastępczy) typu A jest stabilniejsza w temperaturze 298 K: (1) z mniejszym udziałem jonów węglanowych ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,576}(\text{CO}_3)_{0,212}$) czy (2) z większym ich udziałem ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,174}(\text{CO}_3)_{0,913}$), jeśli ich standardowe entalpie tworzenia równe są odpowiednio $-13464 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $-13516 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a standardowe entropie molowe to $792,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $798,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$? Wszystkie dane dotyczą temperatury 298 K (Jebri, Khattech, Jemal, J. Chem. Thermodyn., 2017; 106: 84-94).

4.13. Entalpia procesu rozpuszczania w wodzie boraksu (oktahydrat boranu sodu) ma tę samą wartość w temperaturze 8°C i 20°C, równą $110 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Entalpia swobodna tego procesu w temperaturze 8°C wynosi $3,22 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a w temperaturze

20°C $-3,24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Czy entropia rozpuszczania boraksu w wodzie zależy od temperatury w rozważanym zakresie temperatur? Podaj jej wartość/wartości.

4.14. Czy rozpuszczanie azotanu amonu w wodzie w temperaturze 298 K jest procesem samorzutnym?

	$\Delta H_f^\circ [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$S^\circ [\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}]$
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-365,6	151,1
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132,5	113,4
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	-205,0	146,4

4.15. Czy reakcja typu $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{c}) = \text{C}(\text{g})$ będzie przebiegała spontanicznie w temperaturze 375 K pod stałym ciśnieniem, jeśli standardowe entalpie swobodne tworzenia reagentów są następujące: $\Delta G_{f,A}^\circ = -20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta G_{f,B}^\circ = 150 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a $\Delta G_{f,C}^\circ = -350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$? A czy będzie samorzutna w tej samej temperaturze, ale w warunkach izochorycznych?

4.16. Jaka jest standardowa energia swobodna tworzenia stałej glicyny (kwas α -aminooctowy; Gly) w temperaturze standardowej 298 K, jeśli standardowa entalpia jej tworzenia równa jest $-536,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a standardowe entropie mają następujące wartości: $S^\circ(\text{C}_{(\text{gr})}) = 5,7$; $S^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) = 191,6$; $S^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) = 205,1$; $S^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,7$; $S^\circ(\text{Gly}_{(\text{s})}) = 103,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$?

4.17. Efekt cieplny przejścia między dwoma formami polimorficznymi 3-amino-1-(m-trifluorometylofenylo)-6-metylo-1H-pirydazyn-4-onu w temperaturze 30°C pod ciśnieniem standardowym wynosi $-5,64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a entalpia swobodna tego przejścia to $-3,67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (dla $T = 30^\circ\text{C}$, $p = 100 \text{ kPa}$). Oblicz entropię tego przejścia fazowego w tych warunkach.

4.18. Stosując metodę dynamicznej chemii kombinatorycznej, Corbett i in. (Corbett, Tong, Sanders, Otto; J. Am. Chem. Soc. 2005; 127(25):8902-3) odkryli receptor, który określili jako diastereomer 4, wiążący się z ligandem NMe4I zgodnie z modelem indukowanego dopasowania. Na podstawie danych z pomiarów techniką izotermicznej kalorymetrii różnicowej (ITC) wyznaczyli parametry termodynamiczne procesu wiązania się tego ligandu z receptorem: ($\Delta G^\circ = -38,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta H^\circ = -38,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Jaka jest entropia tego procesu, jeśli badania prowadzono w temperaturze 293 K?

4.19. W warunkach anaerobowych, w tkance mięśniowej glukoza przetwarzana jest w kwas mlekowy zgodnie z reakcją:



Oblicz entalpię swobodną tej reakcji w warunkach fizjologicznych (37°C), jeśli w temperaturze 25°C standardowa entalpia tworzenia i entropia molowa wynoszą $-1273,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $209,2 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ oraz $-673,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ i $192,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ odpowiednio dla glukozy i kwasu mlekowego, zaś średnie ciepła molowe w zakresie temperatur 25–37°C to 219,2 (glukoza) i 127,6 (kwas mlekowy) $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

4.20. Entalpia denaturacji ludzkiej α -laktoalbuminy (głównego białka globularnego w mleku ludzkim) niezwiązanej z jonami Ca^{2+} w temperaturze 25°C przy pH 8 równa jest $167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Entropia tej przemiany to $561 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, różnica między ciepłem molowym formy natywnej i zdenaturowanej ($C_{p(\text{den})} - C_{p(\text{nat})}$) to $15400 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Która forma jest trwalsza w tej temperaturze? Która będzie trwalsza w temperaturze 15°C? Załóż, że różnica ciepł molowych nie zależy od temperatury.

Rozdział 5.

ROZTWORY I RÓWNOWAGI FAZOWE CZ. I

Cząstkowe wielkości molowe

Rozpatrując funkcje termodynamiczne, traktowaliśmy dotąd układ jako taki, w którym masa i skład pozostawały stałe. Jednak większość rzeczywistych przypadków dotyczy układów wieloskładnikowych homogenicznych (takich jak roztwory), czy układów heterogenicznych (wielofazowych), które składają się z dwóch lub więcej substancji, i dla których może nastąpić zmiana masy i składu wskutek reakcji chemicznych, parowania, krystalizacji itp. Do opisu takich układów wprowadza się pojęcie cząstkowych molowych wielkości.

Każda wielkość ekstensywna układu (np. V , S , H , G itd.) zależy od jego składu. Wkład danego składnika w zmianę wielkości termodynamicznej w układzie o danym składzie oraz p , $T = \text{const}$, jest określany za pomocą pojęcia **cząstkowej molowej wielkości** A_i zdefiniowanej następująco:

$$\bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (5.1)$$

gdzie: A – dowolna ekstensywna własność roztworu (np. V , S , U , H , F , G),
 n_i – liczba moli danego (i -tego) składnika, p – ciśnienie, T – temperatura,
 $n_{j \neq i}$ – liczba moli składników innych niż rozważany.

Cząstkowa wielkość molowa $\bar{A}_i$ jest to zatem zmiana wielkości A związana z dodaniem 1 mola substancji i do układu, w którym stała jest

temperatura, ciśnienie i ilość wszystkich pozostałych składników. Należy pamiętać, że cząstkowe wielkości molowe zależą od składu układu, czyli na przykład objętość molowa etanolu w 20% wodnym roztworze etanolu będzie inna niż w 60% wodnym roztworze etanolu.

W układach jednoskładnikowych (np. CO₂ w postaci gazowej) cząstkowe wielkości molowe stają się wielkościami molowymi (np. cząstkowa entalpia molowa jest po prostu entalpią molową układu) A:

$$\bar{A}_i (x_i=1) = A_m \quad (5.2a)$$

Po przekształceniu i scałkowaniu równania (5.1) przy stałych parametrach intensywnych ($p, T = \text{const}$) oraz gdy zachodzić będzie wyłącznie przyrost masy układu bez zmiany składu, otrzymamy:

$$A = \sum_i A_i n_i \quad (5.3)$$

Równanie (5.3) oznacza, że wartość ekstensywnej własności układu A może być znaleziona wówczas, gdy znamy cząstkowe molowe wielkości $\bar{A}_i$ składników oraz liczby moli składników n_i . Przykładowo pozwala to na obliczenie objętości roztworu, jeżeli znamy molowe cząstkowe objętości składników.

Z równania (5.1) wynika jeszcze jedna ważna zależność, opisująca związek pomiędzy cząstkowymi molowymi wielkościami w danym układzie:

$$\sum_i n_i d\bar{A}_i = 0 \quad \text{dla } p, T = \text{const} \quad (5.4)$$

Dla 1 mola mieszaniny (tzn. suma moli składników =1) liczby moli n_i w równaniu (5.4) można zastąpić ułamekami molowymi składników x_i , wówczas dla mieszaniny dwuskładnikowej równanie to zapiszemy następująco:

$$x_1 d\bar{A}_1 + x_2 d\bar{A}_2 = 0 \quad (5.5)$$

Prostym przykładem wielkości cząstkowej jest cząstkowa objętość molowa składników w roztworze, oznaczana symbolem $\bar{V}_i$. Jeżeli np. zmieszany wodę z etanolem, to końcowa objętość mieszaniny nie będzie równa sumie objętości cieczy przed zmieszaniem. Spowodowane jest tym, że oddziaływania

między takimi samymi cząsteczkami są inne niż w układzie woda – etanol. W zależności od tego, czy oddziaływania A-B będą silniejsze czy słabsze niż dla czystych substancji (A-A, B-B), końcowa objętość roztworu będzie odpowiednio mniejsza lub większa niż wynikająca z sumy dodanych objętości. Liczbowo opisujemy to następująco:

$$V_{\text{calc}} = n_w \overline{V}_w + n_{\text{Et}} \overline{V}_{\text{Et}}$$

Obliczenia do tego układu opisane są poniżej w Przykładzie 1.

Podobnie możemy postępować w przypadku innych wielkości molowych mieszanin, np. masy molowej. W badaniach biologicznych, kiedy badanym obiektem jest mieszanina substancji chemicznych, efekt ich działania przeliczany jest na masę molową mieszaniny M_{miesz} , uwzględniając masy molowe poszczególnych składników oraz ich zawartość w mieszaninie:

$$M_{\text{miesz}} = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

gdzie: x_1 , M_1 – odpowiednio: ułamek mol. i masa molowa składnika 1.

Uwaga: w przypadku masy molowej wyjątkowo $\overline{M}_i = M_i$.

Pojęcie wielkości cząstkowej dotyczy także funkcji termodynamicznych. Rozpatrzmy to na przykładzie entalpii swobodnej. W układzie zamkniętym G była funkcją tylko p oraz T . W układzie otwartym zaś G zależy nie tylko od p i T , ale także od składu, który możemy wyrazić za pomocą liczby moli n_i bądź ułamków molowych x_i . Zatem do wyrażenia na różniczkę zupełną dG z rozdziału 4 (4.7) muszą dojść dodatkowe człony w liczbie równej liczbie składników, a więc różniczka zupełna entalpii swobodnej G przyjmie teraz postać następującą:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (5.6)$$

Wyrażenie pod znakiem sumy jest szczególnie ważną cząstkową molową wielkością – cząstkową molową entalpią swobodną, zwaną **potencjałem chemicznym** μ_i . Inaczej mówiąc – jest to porcja entalpii swobodnej układu przypadająca na dany składnik.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (5.7)$$

Przy stałej temperaturze i ciśnieniu, w warunkach równowagowych, suma zmian potencjałów chemicznych wszystkich składników pomnożonych przez ich liczbę moli równa się 0:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (5.8)$$

Wartości bezwzględnej potencjału chemicznego nie potrafimy bezpośrednio wyznaczyć, ale możemy policzyć jego zmiany względem pewnego stanu odniesienia. Np. potencjał chemiczny gazu doskonałego dany jest wzorem:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0}, \quad (5.9)$$

gdzie: μ_i^0 – standardowy potencjał chemiczny, czyli molowa entalpia swobodna czystego gazu pod ciśnieniem 10^5 Pa; R – stała gazowa, T – temperatura, p_i – ciśnienie gazu, p_0 – ciśnienie standardowe

Podobnie dla roztworu doskonałego:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (5.10)$$

gdzie μ_i^0 – standardowy potencjał chemiczny, czyli molowa entalpia swobodna czystej substancji; x_i – ułamek molowy substancji i w mieszaninie

Równanie (5.9) może być traktowane jako definicja roztworu doskonałego; z równania tego wynikają wszystkie właściwości roztworu doskonałego.

Ogólny zapis równania (5.10), dla dowolnego układu, to:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (5.11)$$

Gdzie a_i – aktywność substancji i w mieszaninie, równa w przypadku mieszanin cieczy ułmkowi molowemu tej substancji przemnożonemu przez współczynnik aktywności ($a_i = x_i \gamma_i$), w przypadku gazów ciśnieniu podzielonemu przez ciśnienie standardowe i przemnożonemu przez współczynnik lotności

($a_i = \frac{p_i}{p^0} \cdot \varphi_i$), a w przypadku substancji rozpuszczonych w roztworze stężeniu podzielonemu przez stężenie standardowe (1 mol/dm^3) i przemnożonemu przez współczynnik aktywności ($a_i = \frac{c_i}{c^0} \cdot \gamma_i$).

PAMIĘTAJ:

Cząstkowe molowe wielkości:

- charakteryzują konkretny układ i wobec tego np. cząstkowa molowa objętość benzenu w mieszaninie z metanolem będzie inna niż w mieszaninie z heksanem czy propanolem, mimo że wszystkie pozostałe warunki, w tym stężenie benzenu, będą takie same;
- zależą od składu roztworu;
- mogą zasadniczo różnić się od molowych wielkości czystych składników;
- mogą przyjmować wartości niemożliwe dla czystych składników, np. cząstkowa molowa objętość czy pojemność cieplna mogą przyjmować wartości ujemne;
- wyrażają zmianę własności, dlatego nie wolno ich przyrównywać do odpowiednich wielkości molowych.

Równowagi fazowe w układach jednoskładnikowych

Z punktu widzenia termodynamiki fazą nazywamy część układu oddzieloną wyraźnymi granicami, jednorodną pod względem składu chemicznego i własności fizycznych (np. gęstości czy współczynnika załamania światła). Przykładami różnych faz są lód i woda, ale także różne formy krystalograficzne węgla: grafit, diament i fulereny. Równowagi fazowe opisują jak różne fazy współistnieją ze sobą w określonych warunkach ciśnienia i temperatury, oraz kiedy zachodzą przejścia jednej fazy w drugą. Spontaniczne przejście zachodzi wtedy, kiedy różnica molowej entalpii swobodnej ΔG_m jest ujemna (patrz Rozdział 4), co oznacza dla czystej substancji, że potencjał

chemiczny tej substancji w danej fazie jest niższy niż w innej, np. dla wody w $T < 273\text{K}$ spontaniczne jest przejście z fazy ciekłej do stałej:

$$\Delta G_{T < 273\text{K}} = G_{\text{m(lód)}} - G_{\text{m(faza ciekła)}} = \mu_{\text{(lód)}} - \mu_{\text{(faza ciekła)}} < 0$$

Dla opisu stanu równowagi pomiędzy dowolnymi dwiema fazami podstawowe znaczenie ma równanie Clausiusa:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{p.f.}}}{\Delta V_{\text{p.f.}}} \quad (5.12)$$

gdzie: S_1 i S_2 to entropie molowe faz 1 i 2, V_1 i V_2 to objętości molowe tych faz. $\Delta S_{\text{p.f.}}$ i $\Delta V_{\text{p.f.}}$ oznaczają zmianę S i V podczas przemiany fazowej („p.f.”).

Po podstawieniu równania (3.23) równanie (5.12) można zapisać następująco:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{p.f.}}}{T_{\text{p.f.}} \Delta V_{\text{p.f.}}} \quad (5.13)$$

gdzie $\Delta H_{\text{p.f.}}$ oznacza entalpię przemiany fazowej, czyli np. entalpię skraplania.

Równanie (5.13) ma zastosowanie do opisu dowolnego przejścia fazowego pierwszego rodzaju (parowanie, sublimacja, topnienie).

Rozpatrzmy, jak powyższe równanie opisuje proces parowania. W tym wypadku pochodna dp/dT oznacza zmianę prężności pary nasyconej p w funkcji temperatury. Wówczas:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{T_{\text{wrz}}(V_{\text{pary}} - V_{\text{cieczy}})} \quad (5.14)$$

gdzie: p – prężność pary nasyconej w danej temperaturze. Prężność pary to ciśnienie wywierane przez gaz na fazę skondensowaną (ciecz lub ciało stałe) pozostającą z nim w równowadze termodynamicznej, w układzie zamkniętym i przy $T = \text{const.}$ Para nasycona to para o maksymalnym ciśnieniu w danej temperaturze w układzie zamkniętym.

Wiadomo, że objętość pary jest znacznie większa niż objętość cieczy dla tej samej ilości moli substancji (porównaj objętość 1 mola wody ciekłej i 1 mola

pary wodnej, zakładając, że zachowuje się jak gaz doskonały). Zatem możemy przyjąć:

- 1) $V_{\text{pary}} \gg V_{\text{cieczy}}$, czyli $V_{\text{cieczy}} = 0$;
- 2) parę traktujemy jak gaz doskonały, czyli dla 1 mola: $V_{\text{pary}} = RT_{\text{wrz}}/p$
(gdzie T_{wrz} – temperatura wrzenia cieczy)
- 3) przyjmujemy pewną średnią wartość entalpii parowania, $\Delta H_{\text{par}} \neq f(T)$.

Zatem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{T_{\text{wrz}}(R/p)} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{T_{\text{wrz}} R} dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{RT_{\text{wrz}}^2} dT \quad (5.15)$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_{\text{wrz}1}}^{T_{\text{wrz}2}} \frac{\Delta H_{\text{par}}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{wrz}1}} - \frac{1}{T_{\text{wrz}2}} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{par}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{wrz}2}} - \frac{1}{T_{\text{wrz}1}} \right)$$

$$\Rightarrow p_2 = p_1 \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{wrz}1}} - \frac{1}{T_{\text{wrz}2}} \right) \right] \quad (5.16)$$

Równanie (5.16) nazywane jest równaniem Clausiusa-Clapeyrona. Wynika z niego, że prężność pary nasyconej nad cieczą wykładniczo rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Rozpatrzmy to na przykładzie procesu wrzenia. Do wrzenia dochodzi, kiedy prężność pary np. wody zrówna się z ciśnieniem otoczenia (powietrza). Zatem jeżeli grzejemy wodę wysoko w górach, gdzie panuje niższe ciśnienie, prężność pary szybciej się z nim zrówna, a więc temperatura wrzenia będzie niższa. Wniosek: obniżenie ciśnienia w układzie powoduje obniżenie temperatury wrzenia (i odwrotnie) – patrz Przykład 2. Zjawisko to powszechnie jest stosowane do usuwania rozpuszczalnika z próbek na urządzeniach zwanych wyparkami. Np. wodę można odparować w 40°C, jeżeli obniżymy ciśnienie do ok. 70 mbar.

W praktyce do opisu tej zależności stosuje się równanie Antoine'a, gdzie p jest prężnością pary nasyconej w temperaturze T i jest wyrażone w [mm Hg]; a, b, c – stałe eksperymentalne, charakterystyczne dla danej substancji:

$$\log p = a - \frac{b}{c + T} \quad (5.17)$$

Do niedawna było to prawdopodobnie jedyne równanie używane w termodynamice, w którym temperaturę wyrażano w skali Celsjusza. Czasem spotyka się również zależność w postaci $\ln p = f(T)$. Zawsze powinno być podane, w jakich jednostkach wyrażone są parametry równania.

Równanie Clausiusa można zastosować także do opisu innych procesów jak krystalizacja czy sublimacja (przejście ciało stałe $\rightarrow$ para). Przykładowo, dla równowagi procesu topnienia równanie Clausiusa możemy (po podniesieniu stronami do potęgi -1) zapisać następująco:

$$\frac{dT_{\text{top}}}{dp} = \frac{T_{\text{top}}(V_c - V_{\text{st}})}{\Delta H_{\text{top}}} \quad (5.18)$$

Dla większości substancji gęstość cieczy jest mniejsza niż gęstość ciała stałego: $d_c < d_{\text{st}}$, ponieważ objętość molowa cieczy jest większa od objętości molowej ciała stałego $V_c > V_{\text{st}}$. Zatem dla tych substancji pochodne $(dT_{\text{top}}/dp) > 0$, co oznacza, że wraz ze wzrostem ciśnienia (p) wzrasta temperatura topnienia (T_{top}). Znanych jest jednak kilka substancji (woda, bizmut, gal, antymon, niektóre stopy żelaza), dla których mamy odwrotną sytuację: $d_c > d_{\text{st}}$, zatem $V_c < V_{\text{st}}$ i temperatura topnienia obniża się ze wzrostem ciśnienia. Na przykład dla wody $dT_{\text{top}}/dp = -0,0075 \text{ K/atm}$. Takie anomalne zachowanie wody, spowodowane występowaniem wiązań wodorowych, ma fundamentalne znaczenie dla przetrwania organizmów biologicznych w wodzie. Dzięki tej właściwości, w połączeniu ze słabym przewodzeniem ciepła przez wodę, temperatura głębszych warstw jezior (gdzie ciśnienie jest większe) nie schodzi poniżej około 4°C , kiedy to gęstość jest największa, a zatem nie zamarza.

Z farmaceutycznego punktu widzenia, bardzo ważnym procesem jest sublimacja (przejście ciało stałe $\rightarrow$ gaz). Równanie Clausiusa-Clapeyrona dla tego układu wygląda następująco:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T(V_{\text{par}} - V_{\text{st}})} \quad (5.19)$$

Sublimacja wykorzystywana jest do usuwania wody z próbek biologicznych, w urządzeniach zwanych liofilizatorami. Warunki panujące w układzie są poniżej punktu potrójnego wody (273,16 K; 6,11 mbar), np. 0,63 mbar i 248 K, wchodzimy zatem w zakres wartości odpowiednich dla krzywej równowagi lód – para wodna na wykresie fazowym wody. Proces liofilizacji odbywa się zatem w stanie zamrożonym, w warunkach próżni. Umożliwia to usuwanie wody z próbek takich jak tkanki, bakterie, kości czy surowce roślinne, bez denaturacji białek, zmian enzymatycznych i chemicznych.

Przykład 1.

Cząstkowa objętość molowa.

W mieszaninie wody (1) i etanolu (2) ułamek molowy wody $x_1 = 0,4$. Cząstkowa molowa objętość etanolu $\bar{V}_2 = 57,5 \text{ cm}^3$, a gęstość roztworu $d = 0,8494 \text{ g/cm}^3$. Oblicz cząstkową molową objętość wody $\bar{V}_1$.

Rozwiązanie.

Objętość całkowita roztworu wynosi $V_c = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$, gdzie: n_1 oraz n_2 – liczby moli składników, $\bar{V}_1$ oraz $\bar{V}_2$ – cząstkowe molowe objętości.

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

Jeżeli masę roztworu przyjmiemy jako 100 g, możemy

napisać układ równań:

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{18 \text{ g/mol}}}{\frac{m_1}{18 \text{ g/mol}} + \frac{m_2}{46 \text{ g/mol}}} \quad m_2 = 100 \text{ g} - m_1$$

Rozwiązanie tego układu równań daje: $m_1 = 20,68 \text{ g}$ oraz $m_2 = 79,32 \text{ g}$.

$$V_c = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Zatem

$$\bar{V}_1 = \frac{V_c - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{\frac{m_c}{d} - \frac{m_2}{M_2} \bar{V}_2}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{\frac{100 \text{ g}}{0,8494 \text{ g/cm}^3} - \frac{79,32 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} \cdot 57,5 \text{ cm}^3}{\frac{20,68 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}} = 16,2 \text{ cm}^3$$

Odpowiedź: Częstkowa molowa objętość wody wynosi $\bar{V}_1 = 16,2 \text{ cm}^3$.

Przykład 2.

Zależność prężności pary od temperatury.

Na szczycie Mount Everest (8848 m n.p.m.) woda wrze w temperaturze 71°C . Jakie jest w tym miejscu ciśnienie atmosferyczne? Średnia entalpia parowania wody wynosi $40,7 \text{ kJ/mol}$.

Rozwiązanie.

Z definicji temperatura wrzenia to temperatura, przy której ciśnienie powstającej pary jest równe ciśnieniu otoczenia (np. atmosferycznemu). Następuje wtedy parowanie w całej objętości (wrzenie). Zatem, aby znać ciśnienie panujące na szczycie, należy obliczyć prężność pary wody wrzącej w temperaturze 71°C .

Zależność prężności pary od temperatury opisana jest równaniem Clausiusa-Clapeyrona (5.15):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{RT^2}$$

Jeżeli entalpia parowania w danym zakresie temperatur jest stała, równanie można zapisać w postaci:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Aby obliczyć prężność pary p_2 w temperaturze T_2 , musimy mieć wartości odniesienia (p_1, T_1). W tym przypadku możemy skorzystać z faktu, że woda

w warunkach normalnych (101325 Pa) wrze w 100°C (373K). Podstawiając wszystkie dane do powyższego równania otrzymamy:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{40,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{344 \text{ K}} \right) = -0,943$$

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-0,943} = 0,3895 \Rightarrow p_2 = 39466 \text{ Pa} = 0,3895 \text{ atm}$$

Odpowiedź: Ciśnienie atmosferyczne na szczycie Mount Everest jest prawie trzykrotnie niższe niż normalne i wynosi 39466 Pa.

Uwaga:

W sytuacji, kiedy mamy przejście pomiędzy fazami skondensowanymi (ciecz $\leftrightarrow$ ciało stałe), należy zwrócić uwagę na dokładność danych – nie można tu stosować np. zaokrąglenia temperatury do 1°C (bez cyfr po przecinku), ponieważ objętości tych faz są porównywalne.

Przykład 3.

Sublimacja i liofilizacja

W liofilizatorze umieszczono zamrożoną próbkę materiału biologicznego zawierającą razem 1 g lodu. a) Jaką temperaturę sublimacji lodu osiągniemy w urządzeniu, jeżeli obniżymy ciśnienie do 0,10 mbar? b) Jaką objętość pary uzyskamy przy tym ciśnieniu, jeżeli wysublimuje cały lód zawarty w próbce? Entalpia sublimacji wody wynosi $\Delta_{\text{sub}}H = 51,10 \text{ kJ/mol}$ i zakładamy, że jest stała w zakresie badanych temperatur.

Rozwiązanie:

a) W przypadku sublimacji, czyli przejścia ciała stałego w lód (gdzie $V_{\text{pary}} \gg V_{\text{c.stałe}}$), możemy także skorzystać z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Jako parametry odniesienia p_1 i T_1 możemy wykorzystać warunki punktu potrójnego wody: temperatura 0,01°C (273,16 K) i ciśnienie 611,73 Pa.

$$\ln \frac{10 \text{ Pa}}{611,73 \text{ Pa}} = \frac{51,10 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot \left(\frac{1}{273,16 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$p_2 = 0,10 \text{ mbar} = 10 \text{ Pa}$$

Stąd po przekształceniu otrzymamy $T_2 = 231,00 \text{ K} = -42,15^\circ\text{C}$

b) Aby obliczyć objętość pary wodnej pod ciśnieniem 0,10 mbar, możemy skorzystać z równania stanu gazu doskonałego:

$$p_2 V_2 = nRT_2,$$

gdzie p_2, T_2 – parametry z punktu a), $n = 0,056$ mola, V_2 – szukana objętość

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{0,056 \cdot 8,31 \cdot 231,0}{10} = 10 \text{ m}^3$$

$$\left[\frac{\text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \text{K}}{\frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2}{\text{N}} = \text{m}^3 \right]$$

Odpowiedź: a) Temperatura przy ciśnieniu 0,10 mbar spadnie do $-42,15^\circ\text{C}$.

b) Z 1 grama lodu przy ciśnieniu 0,10 mbar powstanie 10 m^3 pary(!).

Zadania

5.1. Roztwór wodny zawierający 60% wagowych metanolu w temperaturze 20°C ma gęstość $d = 0,895 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Częstkowa molowa objętość wody w tym roztworze i w tej temperaturze jest równa $16,8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$. Oblicz cząstkową molową objętość metanolu w tym roztworze.

5.2. Cząstkowe molowe objętości 20% wag. roztworu metanolu w wodzie wynoszą: metanolu $\bar{V}_m = 37,8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$, wody: $\bar{V}_m = 18,0 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$. Oblicz gęstość tego roztworu.

5.3. Prężność pary heksanu w temperaturze 70°C wynosi 105,1 kPa, a w temperaturze 83°C wynosi 156,1 kPa. Oblicz molową entalpię parowania oraz normalną temperaturę wrzenia heksanu.

5.4. Gęstość stałego naftalenu wynosi $1,145 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, natomiast gęstość ciekłego: $0,981 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Entalpia topnienia naftalenu w normalnej temperaturze topnienia równej 80,0°C wynosi $150,6 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Oblicz zmianę temperatury topnienia, jeżeli ciśnienie zwiększy się o 1 atm.

5.5. Temperatura topnienia bizmutu pod normalnym ciśnieniem wynosi 271,0°C. W tych warunkach gęstości bizmutu stałego i ciekłego wynoszą odpowiednio $9,673$ oraz $10,00 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, natomiast temperatura topnienia obniża się o 0,00354 K, gdy ciśnienie wzrasta o 1 atm. Oblicz entalpię topnienia bizmutu.

5.6. Średnie ciepło parowania wody w przedziale 90–100°C wynosi $2270 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Oblicz prężność pary wodnej w temperaturze 90°C.

5.7. Ciśnienie par etyloaminy w temperaturze – 5,6°C oraz 5,8°C jest równe odpowiednio 281,8 oraz 481,2 mm Hg. Wyznacz średnią molową entalpię parowania etyloaminy w tym przedziale temperatur.

5.8. Ciśnienie par eteru dietylowego w temperaturze 0°C jest równe 24584,7 Pa, a w temperaturze 10°C wynosi 38236,9 Pa. Wyznacz molową entalpię parowania eteru.

5.9.** Prężność pary nasyconej benzenu dana jest równaniem Antoine'a $\log p = 6,89272 - \frac{1203,531}{T - 53,262}$, gdzie p wyrażone jest w mm Hg. Temperatura wrzenia benzenu wynosi 80,11°C. Oblicz entropię i entalpię parowania benzenu w temperaturze wrzenia.

5.10.** Normalna temperatura wrzenia acetonu wynosi 56,10°C. Stałe Antoine'a: a = 7,15853, b = 1231,232, c = 231,766 [I. Brown, F. Smith, Austral. J. Chem. 10, 423 (1957)], gdy ciśnienie wyrażone jest w mmHg, a temperatura w °C. Oblicz współczynnik tonometryczny dT/dp w temperaturze wrzenia oraz temperaturę wrzenia acetonu pod ciśnieniem 740 Tr.

5.11. Parametry punktu potrójnego wody mają wartości: t = 0,01°C, p = 611,657 Pa. W temperaturze 0,00°C entalpia parowania wody $\Delta H_{\text{par}} = 44850 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$, a entalpia sublimacji lodu $\Delta H_{\text{sub}} = 50700 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. Oblicz prężność pary nasyconej w temperaturze +10°C oraz prężność pary nad lodem w temperaturze -10°C.

5.12.** Oblicz ciepło związane z równowagowym procesem przeprowadzenia 14,5 g acetonu od temperatury 80,0°C do temperatury 10,0°C, pod stałym ciśnieniem 1 atm. Normalna temperatura wrzenia acetonu to 56,1°C. Prężność pary nasyconej acetonu można opisać równaniem Antoine'a, $\log_{10}(p[\text{Tr}]) = 7,16 - (1231,3/(T - 41,5))$. Ciepła molowe pod stałym ciśnieniem dla pary i cieczy wynoszą odpowiednio 75,0 i 125,5 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

5.13.** Standardowa temperatura topnienia kwasu salicylowego (kwasu 2-hydroksybenzoesowego), stosowanego do produkcji kwasu acetylosalicylowego i kwasu p-aminosalicylowego, a także jako środka dezynfekującego

(np. w postaci spirytusu salicylowego) i keratylicznego, równa jest $159,00^{\circ}\text{C}$.
Oblicz temperaturę topnienia tego kwasu pod ciśnieniem 150 kPa, jeżeli standardowa entalpia topnienia tego związku to $17,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, a średnia gęstość w tym zakresie ciśnień równa jest $1440 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ dla ciała stałego i $1100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ dla cieczy.

Rozdział 6.

ROZTWORY I RÓWNOWAGI FAZOWE CZ. II

Równowagi fazowe w układach wieloskładnikowych

W Rozdziale 5 omówione zostały równowagi fazowe w układach zawierających jeden składnik, np. dla H_2O – równowaga na granicy lód/woda czy lód/para wodna. W tej części rozdziału skupimy się na mieszaninach cieczy lotnych – układach przynajmniej dwuskładnikowych, czyli takich, gdzie znaczenie ma prężność cząstkowa par składników (równowagi ciecz-gaz).

Założmy, że mamy mieszaninę lotnych cieczy, z których każda wnosi swój wkład w parę, znajdującą się nad powierzchnią, np. heksan i cykloheksan. Jeżeli te substancje są chemicznie bardzo podobne, oraz roztwory są bardzo rozcieńczone, to możemy przyjąć, że ich mieszanina wykazuje cechy roztworu doskonałego, opisane w rozdziale 5. Zgodnie z prawem Raoult'a (6.1) w stałej temperaturze ciśnienie cząstkowe składnika nad roztworem p_i , jest wprost proporcjonalne do ułamka molowego tego składnika w cieczy x_i zgodnie z równaniem:

$$p_i = x_i \cdot p_i^0 \quad (6.1)$$

gdzie p_i – prężność pary składnika i nad roztworem, p_i^0 – prężność pary składnika i nad czystym składnikiem i . Całkowita prężność pary nad roztworem jest sumą ciśnień cząstkowych składników.

Zjawiska koligatywne

Ważną grupą zjawisk są tzw. zjawiska koligatywne lub osmotyczne. Dotyczą one mieszanin składających się z rozpuszczalnika (1) oraz substancji nielotnej (2), tzn. takiej, której prężność (ciśnienie) pary nad roztworem jest zaniedbywalna ($p_2 \approx 0$). Pamiętajmy, że prawa rządzące tymi zjawiskami dotyczą roztworów nieskończenie rozcieńczonych.

1. Zmniejszenie prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem

Gdy substancja rozpuszczona jest nielotna, to wykorzystując prawo Raoult'a (6.1), możemy zapisać, że prężność pary nad roztworem jest równa sumie prężności pary obu składników:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2) \quad (6.2)$$

gdzie: p – prężność pary nad roztworem,

p_1 – prężność pary rozpuszczalnika nad roztworem,

$p_2 = 0$ – prężność pary substancji nielotnej nad roztworem,

p_1^0 – prężność pary rozpuszczalnika nad czystym rozpuszczalnikiem.

Równanie (6.2) możemy zapisać w postaci:

$$\frac{p - p_1^0}{p_1^0} = x_2 = \frac{\Delta p}{p_1^0} \quad (6.3)$$

Oznacza to, że względne obniżenie prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem jest równe ułomkowi molowemu substancji nielotnej x_2 , rozpuszczonej w tym rozpuszczalniku. Zauważmy, że nie ma tu znaczenia charakter substancji rozpuszczonej, istotny natomiast jest jej ułamek molowy. Jest to cecha wszystkich zjawisk koligatywnych.

2. Podwyższenie temperatury wrzenia (ebulioskopia) i obniżenie temperatury krzepnięcia (krioskopia)

Równanie Clausiusa (5.12) stosuje się do wszelkich przemian fazowych pierwszego rodzaju. Dokładne rozwiązanie tego równania wymaga znajomości zależności temperaturowej ΔH oraz ΔV , ale w przybliżonych rozwiązaniach,

zwłaszcza w małych przedziałach temperatury i ciśnienia, równanie to można zapisać w postaci skończonych przyrostów:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (6.4)$$

W przypadku parowania, po uwzględnieniu wspomnianych wyżej uproszczeń i wyrażeniu objętości pary za pomocą równania Clapeyrona (1) dla 1 mola gazu jako $\frac{RT}{p}$ oraz przyjęciu, że objętość cieczy jest zanedbywalnie mała (≈ 0), otrzymamy:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Delta T \quad (6.5)$$

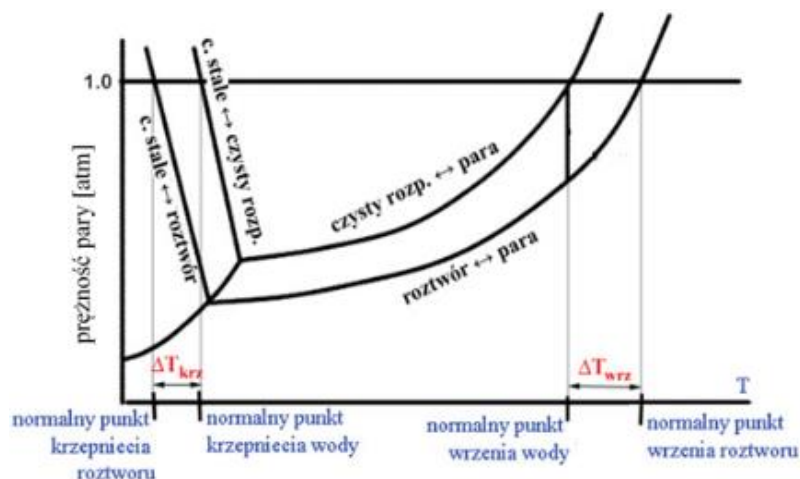
Tutaj Δp oznacza zmianę prężności pary, a ΔT zmianę temperatury wrzenia, powstałą wskutek tej zmiany ciśnienia.

Porównując równania (6.3) i (6.5) otrzymamy:

$$x_2 = \frac{\Delta H_1}{RT_1^2} \Delta T_w \quad (6.6)$$

Obniżeniu prężności pary rozpuszczalnika Δp odpowiada podwyższenie jego temperatury wrzenia ΔT_w ; T_1 jest temperaturą wrzenia rozpuszczalnika, natomiast ΔH_1 jest w tym wypadku molową entalpią parowania rozpuszczalnika.

Zjawisko obniżenia prężności pary po dodaniu substancji nieletnej do wody przedstawiono na **Rys. 6.1**. Krzywa równowagi faz dla czystego rozpuszczalnika uległa jakby „obniżeniu”, efektem czego jest przesunięcie punktów krzepnięcia i wrzenia w układzie.



Rys. 6.1. Zmniejszenie prężności pary wodnej nad roztworem spowodowane obecnością nietłutej substancji rozpuszczonej, zilustrowane dla sytuacji, kiedy ciśnienie zewnętrzne równe jest 1 atm

Wprowadzimy tutaj nowe pojęcie – stężenie molalne, stosowane np. w biochemii. Stężenie molalne, oznaczane często jako b , jest to liczba moli substancji rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika. W przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych często przyjmuje się, że jest ono równe stężeniu molowemu. Pomiędzy ułamkiem molowym x_2 a stężeniem molalnym b istnieje związek:

$$x_2 = \frac{bM_1}{bM_1 + 1}, \quad (6.7)$$

gdzie M_1 – masa molowa rozpuszczalnika (g/mol), ale dla roztworu bardzo rozcieńczonego $b \cdot M_1 \ll 1$, dlatego można przyjąć:

$$x_2 = b \cdot M_1, \quad (6.8)$$

zatem po połączeniu równań (6.6) i (6.8) otrzymujemy:

$$bM_1 = \frac{\Delta H_1}{RT_1^2} \Delta T_w. \quad (6.9)$$

Po przekształceniu:

$$\Delta T_w = \frac{M_1 RT_1^2}{\Delta H_1} \cdot b = K_{eb} \cdot b, \quad (6.10)$$

gdzie $K_{eb} = \frac{RT_1^2 \cdot M_1}{\Delta H_1}$ jest stałą ebulliometryczną. Stała ta charakteryzuje

roztwór. Precyzyjne pomiary wielkości podwyższenia temperatury wrzenia rozpuszczalnika ΔT_w leżą u podstaw techniki pomiarowej zwanej **ebuliometrią**.

Podobne rozważania dla procesu krystalizacji prowadzą do wzorów:

$$\Delta T_k = K_{kr} \cdot b, \quad (6.11)$$

$$K_{kr} = \frac{RT_1^2 \cdot M_1}{\Delta H_1}, \quad (6.12)$$

gdzie: M_1 – masa molowa rozpuszczalnika, T_1 – temperatura topnienia rozpuszczalnika, ΔH_1 – molowa entalpia topnienia rozpuszczalnika, ΔT_k – obniżenie temperatury topnienia rozpuszczalnika.

*Stała K_{kr} jest **stałą kriometryczną**, charakteryzującą dany rozpuszczalnik.*

*Precyzyjne pomiary wielkości obniżenia temperatury topnienia (krzepnięcia) ΔT_k leżą u podstaw techniki pomiarowej zwanej **kriometrią**.*

Podobnie jak w przypadku obniżenia prężności pary nad roztworem substancji nieletnej, zarówno w przypadku obniżenia temperatury krzepnięcia, jak i podwyższenia temperatury wrzenia nie ma znaczenia charakter substancji rozpuszczonej, natomiast istotne jest jej stężenie (molalność).

Ze zjawiskami koligatywnymi można się spotkać często w życiu codziennym. Jednym z przykładów jest stosowanie mieszanin chłodzących w silnikach, gdzie rolę substancji obniżającej temperaturę krzepnięcia i zarazem podwyższającej temperaturę wrzenia pełni glikol propylenowy, ciecz o niskiej lotności, dobrze mieszalna z wodą. Rozpuszczenie soli mineralnych, glukozy i innych składników w wodzie występującej w tkankach roślinnych umożliwia ich przetrwanie na mrozie.

3. Wzrost ciśnienia osmotycznego

Zjawisko osmozy to transport czystego rozpuszczalnika do roztworu oddzielonego od tego rozpuszczalnika błoną (membraną) półprzepuszczalną, tzn. przepuszczalną tylko dla cząsteczek rozpuszczalnika. Aby powstrzymać ten przepływ rozpuszczalnika, należy na roztwór wywrzeć ciśnienie hydrostatyczne, nazywane ciśnieniem osmotycznym π . Definiuje się je też jako różnicę ciśnień

wywieranych na błonę półprzepuszczalną przez dwie ciecze (najczęściej jest to roztwór i czysty rozpuszczalnik) rozdzielone tą błoną.

Przykładami zastosowania błony półprzepuszczalnej są dializa, której poddawani są pacjenci z niewydolnością nerek, opatrunki na rany w fazie naskórkowania czy odsalanie wody morskiej. Błoną półprzepuszczalną jest również błona komórkowa.

W nieskończone rozcieńczonych roztworach nieelektrolitów ciśnienie osmotyczne π (względem czystego rozpuszczalnika) oblicza się z równania van't Hoffa:

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (6.13)$$

gdzie c jest stężeniem molowym roztworu (mol/dm^3).

Na przykład roztwór o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ w temperaturze 25°C wykazuje ciśnienie osmotyczne (*zwróć uwagę na jednostkę stężenia!*):

$$\pi = 0,01 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} = 24763 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 0,24 \text{ atm}$$

Jeżeli substancja rozpuszczona ulega dysocjacji, to równanie (6.13) koryguje się przez mnożnik $i > 1$, zwany współczynnikiem izotonicznym. Dla roztworów słabych elektrolitów:

$$i = 1 + \alpha (v - 1), \quad (6.14)$$

gdzie: α – stopień dysocjacji, v – liczba jonów, które powstają z jednej cząsteczki ulegającej dysocjacji.

Dla roztworów mocnych elektrolitów współczynnik izotoniczny równy jest liczbie jonów powstałych w wyniku dysocjacji. W takim wypadku równanie van't Hoffa przybiera postać:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T. \quad (6.15)$$

Pod kątem wywieranego ciśnienia osmotycznego roztwory dzielimy na:

- Roztwory izoosmotyczne (izotoniczne) – w kontakcie przez błonę półprzepuszczalną z roztworem porównawczym pozostają z nim

w równowadze osmotycznej, tzn. oba roztwory wywierają to samo ciśnienie osmotyczne. Charakteryzują się tym samym stężeniem rozpuszczonych cząsteczek lub jonów.

- Roztwory hipoosmotyczne (hipotoniczne) – oddają rozpuszczalnik do roztworu porównawczego. Charakteryzują się mniejszym stężeniem związków rozpuszczonych względem roztworu porównawczego.
- Roztwory hiperosmotyczne (hipertoniczne) – pobierają rozpuszczalnik z roztworu porównawczego. Charakteryzuje się większym stężeniem związków rozpuszczonych względem roztworu porównawczego.

Roztwór leku podawany do ustroju w postaci iniekcji lub w postaci kropli ocznych powinien być izotoniczny z płynami ustrojowymi. Aby do tego doprowadzić, należy np. do roztworu hipotonicznego dodać obliczoną ilość obojętnego fizjologicznie związku chemicznego, tak aby jego ciśnienie osmotyczne było takie jak fizjologiczne. Wykorzystuje się w tym celu często fakt, że roztwory izotoniczne mają takie same temperatury krzepnięcia. Na przykład roztwór leku izotoniczny z osoczem krwi ma temperaturę krzepnięcia obniżoną o 0,52 K w stosunku do wody.

Roztwory hipertoniczne w stosunku do płynów ustrojowych (wywierające wyższe ciśnienie niż płyny ustrojowe) stosowane są w celu poprawy parametrów krążenia krwi, na przykład w przypadku wstrząsu czy w chirurgii naczyń i serca.

Przykład 1.

Oblicz ciśnienie pary wodnej nad roztworem zawierającym 5 g kwasu L-askorbinowego ($M = 176,1 \text{ g/mol}$) w 200 g wody w temperaturze 25°C , wiedząc, że prężność pary wodnej p_w^0 w tej temperaturze wynosi 23,76 Tr?

Rozwiązanie.

Prężność pary nad roztworem p_r zawierającym substancję nieletną zgodnie z prawem Raoult'a (6.1) można zapisać:

$$p_r = p_w^0 x_w = p_w^0 (1 - x_{AS}),$$

gdzie: x_w , x_{AS} – ułamki molowe wody i kwasu askorbinowego

Ułamek molowy kwasu askorbinowego można policzyć w następujący sposób:

$$x_{AS} = \frac{m_{AS}/M_{AS}}{m_{AS}/M_{AS} + m_w/M_w} = \frac{5g / 176 \frac{g}{mol}}{5g / 176 \frac{g}{mol} + 200g / 18 \frac{g}{mol}} = 0,0026$$

$$\text{zatem: } p_r = p_w^0 (1 - x_{AS}) = 23,76 \text{ Tr} (1 - 0,0026) = \underline{\underline{23,70 \text{ Tr}}}$$

Przykład 2.

Rozpuszczono 7,5 g sorbitolu w 50 g wody. Temperatura krzepnięcia tego roztworu jest obniżona w stosunku do czystej wody o 1,526 K. Oblicz masę molową sorbitolu. Stała krioskopowa wody K_{kr} wynosi $1,853 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$.

Rozwiązanie.

Zależność pomiędzy obniżeniem temperatury a stężeniem molalnym opisuje równanie (6.11):

$$\Delta T_k = K_{kr} \cdot b, \text{ gdzie stężenie molalne } b:$$

$$b = \frac{\text{liczba moli sorbitolu}}{\text{masa rozpuszczalnika [kg]}} = \frac{\text{masa sorbitolu [g]} / M \text{ sorbitolu [g/mol]}}{\text{masa rozpuszczalnika [kg]}}$$

Zatem masę molową sorbitolu można policzyć następująco:

$$M_{sorb} = \frac{K_{kr} \cdot m_{sorb}}{\Delta T_k \cdot m_{wody}} = \frac{1,853 \text{ K} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 7,5 \text{ g}}{1,526 \text{ K} \cdot 0,050 \text{ kg}} = 182,14 \text{ g/mol}$$

Przykład 3.

Jakie będzie ciśnienie osmotyczne wody morskiej względem czystej wody w temperaturze 283 K, jeśli stężenia głównych jonów wynoszą: Cl^- : 0,55 M; Na^+ : 0,46 M; Mg^{2+} : 0,05 M; SO_4^{2-} : 0,03 M; Ca^{2+} : 0,01 M, przy założeniu, że membrana jest przepuszczalna tylko dla cząsteczek rozpuszczalnika?

Rozwiązanie.

Z równania (6.13):

$$\pi = cRT, \text{ gdzie } c = c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Mg}^{2+}} + c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$\text{a zatem: } \pi = (0,55 + 0,46 + 0,05 + 0,03 + 0,01) \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 283 \text{ K}$$

$$\pi = 2586,903 \frac{\text{J}}{\text{dm}^3} = 2586903 \text{ Pa} \approx 25,5 \text{ atm}$$

Zadania

6.1. Mieszaniny związków należących do tego samego szeregu homologicznego są bardzo zbliżone do roztworów doskonałych. W temperaturze 25°C prężności par pentanu i heksanu wynoszą odpowiednio 512,54 Tr i 151,28 Tr. Oblicz ciśnienia cząstkowe i ciśnienie całkowite nad mieszaniną 20 g pentanu i 30 g heksanu w temperaturze 25°C.

6.2. W temperaturze 75°C prężność pary metanolu wynosi 151 kPa, a etanolu 88,8 kPa. Mieszaniny tych dwóch związków są roztworami doskonałymi. Rozważ taką mieszaninę metanolu i etanolu, dla której 75°C to temperatura wrzenia, gdy ciśnienie atmosferyczne równe jest 101,0 kPa. Oblicz ułamek molowy metanolu w takiej mieszaninie oraz ułamek molowy metanolu w parze powstającej podczas wrzenia.

6.3. W temperaturze 25°C ciśnienie pary wodnej wynosi 23,76 Tr. Jakie jest ciśnienie pary wodnej nad roztworem zawierającym 6 g mocznika w 180 g wody?

6.4. Oblicz ciśnienie pary wodnej nad 25% roztworem glukozy $C_6H_{12}O_6$ w temperaturze 20°C. Prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi 17,4 Tr.

6.5.** Temperatura wrzenia CS_2 wynosi 46,20°C, jego stała ebulliometryczna $K_{eb} = 2,3 \frac{K \cdot kg}{mol}$. W 50 g CS_2 rozpuszczono 0,9373 g pewnego kwasu organicznego. Otrzymany roztwór ma temperaturę wrzenia 46,39°C. Wyznacz masę molową tego kwasu.

6.6.** Benzen krzepnie w temperaturze 5,42°C. Roztwór zawierający 12,8 g naftalenu w 1000 g benzenu krzepnie w temperaturze 4,908°C. Wyznacz molową entalpię topnienia benzenu.

6.7.** Oblicz stałą kriometryczną wody, wiedząc, że entalpia topnienia wody w temperaturze 0°C wynosi $333,7 \frac{J}{g}$.

6.8.** Mieszanina $7,9 \cdot 10^{-3}$ g fenoloftaleiny i 0,1292 g kamfory krzepnie w temperaturze $171,5^{\circ}\text{C}$. Temperatura topnienia kamfory wynosi $179,5^{\circ}\text{C}$. Oblicz masę cząsteczkową fenoloftaleiny, porównaj z wartością literaturową ($318,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$).

Stała kriometryczna kamfory: $K_{\text{kr}} = 40 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$.

6.9. Ciśnienie par rtęci nad amalgamatem zawierającym 1,14 g cyny w 1000 g rtęci równa się 754,1 mm Hg. Masy atomowe wynoszą: Sn 118,71 u; Hg 200,59 u. Wyznacz ciśnienie par czystej rtęci w tej samej temperaturze.

6.10. W temperaturze 25°C ciśnienie pary wodnej wynosi 23,75 Tr. Jakie jest ciśnienie pary wodnej nad 5% roztworem cukru $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

6.11. Ciśnienie pary wodnej w temperaturze 20°C wynosi 17,54 Tr, a ciśnienie par nad roztworem zawierającym rozpuszczoną substancję nielotną jest równe 17,22 Tr. Oblicz ciśnienie osmotyczne roztworu w temperaturze 40°C , jeżeli jego gęstość w tej temperaturze $d = 1,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, a masa molowa substancji rozpuszczonej wynosi $60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

6.12.** Jaką ilość chlorku sodowego należy dodać do 100 cm^3 1% roztworu chlorowodoru efedryny ($M = 201,69 \text{ g/mol}$), aby roztwór był izotoniczny z osoczem krwi? Jaka ilość glukozy zastąpi tę ilość NaCl? K_{kr} dla wody równe jest $1,86 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$.

6.13. Ile wynosi ciśnienie osmotyczne roztworu zawierającego $25,5 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ laktozy ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) rozpuszczonej w wodzie, w temperaturze $37,0^{\circ}\text{C}$?

6.14.** Temperatura wrzenia roztworu powstałego w wyniku rozpuszczenia 10 g leku w 100 g wody równa jest $100,149^{\circ}\text{C}$. Jaka jest masa molowa tego leku? $K_b = 0,513 (\text{K} \cdot \text{kg})/\text{mol}$

6.15.** Jakie ciśnienie osmotyczne wywiera roztwór leku izotoniczny z osoczem krwi w temperaturze $36,6^{\circ}\text{C}$? K_{kr} dla wody równa jest $1,858 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$, $\Delta T_{\text{krz}} = 0,52 \text{ K}$.

6.16.* Oblicz ciśnienie osmotyczne wywierane w temperaturze 310 K przez wodny roztwór lizyny, jednego z aminokwasów egzogennych, ($pK_{a1} = 2,2$) o stężeniu $2 \cdot 10^{-4}$ M w stosunku do wodnego roztworu sacharozy o stężeniu 0,001 M, jeśli przez błonę półprzepuszczalną może przechodzić tylko woda. Zaniedbaj dalszą dysocjację lizyny ($pK_{a2} = 9,1$; $pK_{a3} = 10,5$).

Rozdział 7.

RÓWNOWAGA CHEMICZNA

Właściwie każda reakcja chemiczna zmierza do stanu równowagi dynamicznej. W stanie tym szybkości reakcji wprost i w przeciwnym kierunku zrównują się, co skutkuje tym, że w czasie nie przybywa ani produktów, ani substratów. Należy podkreślić, iż równowaga chemiczna ma charakter dynamiczny, czyli że reakcje w obu kierunkach nadal bieżą, ale bez zmiany składu, z tą samą szybkością.

Samorzutny przebieg reakcji chemicznej w warunkach stałej temperatury i pod stałym ciśnieniem (p i $T = \text{const}$) prowadzi do obniżenia entalpii swobodnej układu reagentów (patrz rozdział 4). W stanie równowagi substraty i produkty osiągają minimalną wartość entalpii swobodnej, a zatem przestaje się ona zmieniać, co symbolicznie można zapisać jako: $\Delta G_r = 0$.

Dla przykładowej reakcji:



zmiana entalpii swobodnej reakcji (ΔG_r) odpowiada następującemu wyrażeniu zawierającemu potencjały chemiczne (μ) poszczególnych reagentów:

$$\Delta G_r = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B. \quad (7.2)$$

Natomiast potencjały chemiczne substratów i produktów, zgodnie z równaniem (5.12), dane są poniższymi wzorami:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A, \quad (7.3)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B,$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln a_C,$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ + RT \ln a_D,$$

gdzie μ_i° i a_i oznaczają odpowiednio standardowy potencjał chemiczny i aktywność poszczególnego reagenta. Dla czystej substancji w warunkach p i $T = \text{const}$ standardowy potencjał chemiczny równy jest molowej entalpii swobodnej tworzenia tej substancji ($\mu^\circ = \Delta G_{\text{tw}}^\circ$).

Po podstawieniu wzorów na potencjał chemiczny (8.3) do wyrażenia na entalpię swobodną reakcji (7.2) otrzymujemy:

$$\Delta G_r = c \cdot (\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + d \cdot (\mu_D^\circ + RT \ln a_D) - a \cdot (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) - b \cdot (\mu_B^\circ + RT \ln a_B) \quad (7.4)$$

Po uporządkowaniu wielkości w równaniu (8.4), uzyskujemy:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= (c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ - a \cdot \mu_A^\circ - b \cdot \mu_B^\circ) + RT(c \cdot \ln a_C + d \cdot \ln a_D - a \cdot \ln a_A - b \cdot \ln a_B), \\ \Delta G_r &= \Delta G_r^\circ + RT(\ln a_C^c + \ln a_D^d - \ln a_A^a - \ln a_B^b), \\ \Delta G_r &= \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Wyrażenie pod logarytmem w równaniu (8.5), nazywamy ilorazem reakcji, Q :

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (7.6)$$

W ilorazie reakcji (Q) aktywności odpowiadają aktualnym wartościom. Innymi słowy: aktywności w Q wyrażają dany stan, w którym znajduje się układ reakcyjny. W przypadku osiągnięcia stanu równowagi ($\Delta G_r = 0$), Q odpowiada stałej równowagi reakcji (K), wtedy wartości aktywności dotyczą stanu równowagi (a_r):

$$K = \frac{a_{r,C}^c \cdot a_{r,D}^d}{a_{r,A}^a \cdot a_{r,B}^b}. \quad (7.7)$$

Po wprowadzeniu zapisu Q (8.6) do równania (8.5), uzyskujemy poniższe wyrażenie:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q, \quad (7.8)$$

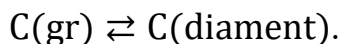
które nazywane jest izotermą reakcji (izotermą van't Hoffa). Dla stanu równowagi ($\Delta G_r = 0$, $Q = K$) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta G_r^\circ + RT \ln K, \\ \Delta G_r^\circ &= -RT \ln K. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Równanie (8.9) nazywane jest skróconą izotermą reakcji. Pozwala ono w łatwy sposób obliczyć stałą równowagi reakcji (a tym samym skład układu w stanie równowagi). Do tego celu wystarczy znajomość standardowej entalpii swobodnej reakcji, którą bez trudu można wyznaczyć z tablicowych wartości entalpii swobodnych tworzenia reagentów (ΔG_{tw}°) (patrz przykład 4 w rozdziale 4).

Przykład 1.

Dla przykładu rozpatrzmy przemianę grafitu w diament:



Standardowa entalpia swobodna tworzenia grafitu, z definicji, równa się 0, natomiast ΔG_{tw}° diamentu w temperaturze 298 K wynosi $+2,900 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Zatem ΔG_r° przemiany przedstawionej powyższym równaniem obliczymy w poniższy sposób:

$$\Delta G_r^\circ = +2900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 0 = +2900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Stała równowagi przemiany grafitu w diament wyniesie wtedy:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{-\frac{2900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{K}}} = e^{-1,1705} = 0,310.$$

Uzyskana wartość termodynamicznej stałej równowagi dla przemiany grafit-diaament świadczy, że w składzie równowagowym obu form alotropowych węgla przeważa grafit.

Termodynamiczna stała równowagi jest wielkością bezwymiarową. Niekiedy dodaje się dolny indeks „a” przy symbolu termodynamicznej stałej, K_a . Wartość tej stałej dla danej reakcji zależy jedynie od temperatury (nie zależy od ciśnienia).

Aktywności dla czystych cieczy i ciał stałych wynoszą 1. W przypadku gazów aktywności można zastąpić (dla niskich ciśnień) ciśnieniami cząstkowymi (p_i) odniesionymi do ciśnienia standardowego ($p^\circ = 1 \text{ bar}$), czyli:

$$a = \frac{p_i}{p^\circ}. \quad (7.10)$$

Gdyby wszystkie reagenty w reakcji (7.1) były gazami oraz jeśli wyrażenie $\frac{p_i}{p^\circ}$ uprościć do p_i^* (wielkość bezwymiarowa odpowiadająca co do wartości ciśnieniu cząstkowemu wyrażonemu w barach), to:

$$K_a = \frac{p_{r,C}^{*c} \cdot p_{r,D}^{*d}}{p_{r,A}^{*a} \cdot p_{r,B}^{*b}} \quad (7.11)$$

gdzie wyrażenie p_r dotyczy stanu równowagi.

Natomiast ciśnieniowa stała równowagi (K_p) (nie mylić z termodynamiczną stałą równowagi, dla odróżnienia użyto dolnego indeksu 'p') wyrażana jest za pomocą ciśnień cząstkowych (p_i). Zatem K_p , w przeciwieństwie do termodynamicznej stałej równowagi (K_a), ma jednostkę ciśnienia podniesioną do potęgi równej $c + d - a - b$.

$$K_p = \frac{p_{r,C}^c \cdot p_{r,D}^d}{p_{r,A}^a \cdot p_{r,B}^b}, \quad (7.12)$$

Wiedząc, że ciśnienie cząstkowe (p_i) składnika układu gazów jest wprost proporcjonalne do ciśnienia całkowitego (p), a współczynnikiem proporcjonalności jest ułamek molowy (x_i) tego składnika:

$$p_i = x_i \cdot p \quad (6.1)$$

to równanie na termodynamiczną stałą równowagi (K_a) (7.11) można zapisać w następujący sposób:

$$K_a = \frac{(x_{r,C} \cdot p)^c \cdot (x_{r,D} \cdot p)^d}{(x_{r,A} \cdot p)^a \cdot (x_{r,B} \cdot p)^b},$$

$$K_a = \frac{x_{r,C}^c \cdot x_{r,D}^d}{x_{r,A}^a \cdot x_{r,B}^b} \cdot \frac{p^c \cdot p^d}{p^a \cdot p^b} = K_x \cdot p^{(c+d-a-b)} = K_x \cdot p^{\Delta n}. \quad (7.13)$$

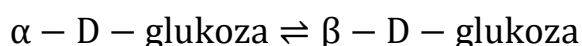
O ile termodynamiczna stała równowagi (K_a) nie zależy od ciśnienia, to stała równowagi wyrażona za pomocą ułamków molowych (K_x) już tak, jeśli $\Delta n \neq 0$.

W przypadku reakcji chemicznych biegnących w roztworze, zazwyczaj stosuje się tzw. stężeniową stałą równowagi (K_c). Dla reakcji przedstawionej równaniem (7.1), gdyby zachodziła w roztworze, stężeniowa stała równowagi miałaby następującą postać:

$$K_c = \frac{c_{r,C}^c \cdot c_{r,D}^d}{c_{r,A}^a \cdot c_{r,B}^b}, \quad (7.14)$$

gdzie c_r oznacza stężenie reagenta w stanie równowagi.

Na przykład, stężeniowa stała równowagi dla reakcji mutarotacji α -D-glukozy:



wyrażona jest wzorem:

$$K_c = \frac{[\beta\text{-D-glukoza}]_r}{[\alpha\text{-D-glukoza}]_r}$$

i wynosi 1,8. Oznacza to, że w stanie równowagi stężenie β -D-glukozy jest prawie dwukrotnie większe niż stężenie α -D-glukozy.

Zależność termodynamicznej stałej równowagi (K) od temperatury (T) w warunkach stałego ciśnienia ($p = \text{const}$) podaje równanie van't Hoffa (dla którego dla tych warunków używa się też określenia izobara van't Hoffa):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}, \quad (7.15)$$

w którym ΔH_r° oznacza standardową entalpię reakcji chemicznej. Całkowanie równania (7.15)], przy założeniu niezmienności ΔH_r° w rozpatrywanym zakresie temperatur, prowadzi do następującej zależności:

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d\ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT,$$

$$\ln K \Big|_{\ln K_1}^{\ln K_2} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T} \Big|_{T_1}^{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.16)$$

Z powyższego równania można wyciągnąć interesujące wnioski odnośnie zmian składu reagentów wraz ze zmianą temperatury. Na przykład dla reakcji egzotermicznych ($\Delta H_r^\circ < 0$) wzrost temperatury ($T_2 > T_1$) powoduje zmniejszenie stałej równowagi ($K_2 < K_1$) i tym samym położenie stanu równowagi (równanie (7.7) przesuwają się na korzyść substratów (zwiększenie aktywności substratów, zmniejszenie aktywności produktów). W Tabeli 7.1. zebrano różne warianty wpływu temperatury na zmianę położenia stanu równowagi na podstawie scałkowanego równania van't Hoffa (7.16):

Tabela 7.1. Analiza równania van't Hoffa

ciepło reakcji (p = const)	temperatura	stała równowagi	przesunięcie stanu równowagi na korzyść
$\Delta H_r^\circ < 0$ (reakcje egzotermiczne)	$T_2 > T_1$ (podwyższenie)	$K_2 < K_1$ (zmniejszenie)	substratów
	$T_2 < T_1$ (obniżenie)	$K_2 > K_1$ (zwiększenie)	produktów
$\Delta H_r^\circ > 0$ (reakcje endotermiczne)	$T_2 > T_1$ (podwyższenie)	$K_2 > K_1$ (zwiększenie)	produktów
	$T_2 < T_1$ (obniżenie)	$K_2 < K_1$ (zmniejszenie)	substratów

Przykład 2.

Oblicz K_p [atm⁻²] reakcji $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$ w temperaturze 1000 K.

W temperaturze 0°C $\Delta H = -91630$ J, w temperaturze 834 K stała równowagi $K_p = 4,6 \cdot 10^{-6}$ atm⁻²; ciepła molowe reagentów:

$$C_p(H_2) = 27,2 + 0,0038 T$$

$$C_p(N_2) = 27,2 + 0,0042 T \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$$

$$C_p(NH_3) = 33,6 + 0,0029 T.$$

Należy uwzględnić zależność ΔH od temperatury.

Rozwiązanie.

Aby obliczyć stałą równowagi w zadanej temperaturze, potrzebna jest znajomość zależności entalpii reakcji od temperatury. A zatem:

$$\Delta H_T = \Delta H_{273} + \int_{273}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - C_p(N_2) - 3C_p(H_2) = -41,6 - 0,0098 T$$

$$\Delta H_T = -91630 + \int_{273}^T (-41,6 - 0,0098 T) dT$$

$$\Delta H_T = -91630 - 41,6(T - 273) - \frac{1}{2} \cdot 0,0098(T^2 - 273^2) = -79908 - 41,6T - 0,0049 T^2$$

Ponieważ stała K_p jest w tym wypadku wyrażona w atm, zatem ciśnienie standardowe można przyjąć za 1 atm (1 atm $\approx 10^5$ Pa).

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2};$$

$$\int d \ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\ln K_p^{1000} = \ln K_p^{834} + \frac{1}{R} \int_{834}^{1000} \left(-\frac{79908}{T^2} - \frac{41,6}{T} - 0,0049 \right) dT$$

$$\ln K_p^{1000} = \ln 4,6 \cdot 10^{-6} - \frac{79908}{8,31} \left(\frac{1}{834} - \frac{1}{1000} \right) - \frac{41,6}{8,31} \cdot \ln \frac{1000}{834} - \frac{0,0049}{8,31} (1000 - 834)$$

$$\ln K_p^{1000} = -15,20999$$

$$K_p^{1000} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-2}$$

Przykład 3.

W czasie ogrzewania $\text{NaHSO}_4(\text{s})$ przechodzi w $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s})$. Prężność pary nad solami w stanie równowagi wynosi: $p_1 = 2,15 \text{ Tr}$ w temperaturze 140°C ; $p_2 = 17,84 \text{ Tr}$ w temperaturze 180°C .

Jaką ilość ciepła należy doprowadzić do 1 mola NaHSO_4 , aby w stałej temperaturze całkowicie przeprowadzić go w $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s})$?

Rozwiązanie. $2 \text{NaHSO}_4(\text{s}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$T_1 = 413 \text{ K}, \quad p_1 = 2,15 \text{ Tr} = K_p \quad (1)$$

$$T_2 = 453 \text{ K}, \quad p_2 = 17,84 \text{ Tr} = K_p \quad (2)$$

Zakładamy, że entalpia tej reakcji w przedziale temperatur 413–453 K ma wartość stałą, wówczas z równania izobary reakcji mamy:

$$\ln \frac{K_p(2)}{K_p(1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{R \cdot \ln \frac{K_p(2)}{K_p(1)}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{17,84}{2,15}}{\frac{1}{413} - \frac{1}{453}} = 82243 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Ponieważ w reakcji uczestniczą 2 mole $\text{NaHSO}_4(\text{s})$, więc ilość ciepła, jaką mamy dostarczyć, wynosi:

$$Q_p = \frac{1}{2} \cdot 82243 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 41121 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Przykład 4.

Zależność stałej równowagi pewnej reakcji od temperatury, w przedziale temperatur 900–1050 K, dana jest wzorem:

$$\ln K_p = -\frac{7778}{T} + 8,402.$$

Oblicz entalpię tej reakcji w temperaturze 1000 K.

Rozwiązanie. Punktem wyjścia jest równanie izobary reakcji:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

$$\Delta H = R T^2 \frac{d \ln K_p}{dT} = R T^2 \cdot \frac{7778}{T^2} = 64635 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Zadania

7.1. W temperaturze 930 K stała równowagi reakcji $\text{CO} + \text{H}_2\text{O(g)}$ wynosi $K_p = 1,0$. Mieszanina zawierająca 20% objętościowych CO i 80% objętościowych H_2O została ogrzana do 930 K. Określ skład mieszaniny w równowadze.

7.2. Po zmieszaniu 1 mola kwasu octowego i 1 mola etanolu w roztworze zachodzi reakcja $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Po osiągnięciu równowagi w mieszaninie reakcyjnej jest po 1/3 mola kwasu i alkoholu oraz po 2/3 mola estru i wody. Ile estru będzie w mieszaninie, jeżeli zmiesza się:

- a) 1 mol kwasu i 2 mole alkoholu,
- b) 1 mol kwasu, 1 mol alkoholu i 1 mol wody,
- c) 1 mol wody i 1 mol estru.

7.3. Dla reakcji $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$ w temperaturze 500 K stała równowagi wynosi $K_p = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Jaki jest skład mieszaniny równowagowej (% objętościowy), jeżeli do reakcji użyto 2 moli etylenu i 1 mola chlorowodoru pod ciśnieniem 10 atm?

7.4. W temperaturze 300 K stała równowagi reakcji $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{ NO}_2(\text{g})$ wynosi $K_p = 0,174 \text{ atm}$. Jaka będzie masa molowa mieszaniny równowagowej otrzymanej z dysocjacji N_2O_4 pod ciśnieniem 1 atm w tej temperaturze?

7.5. W temperaturze 50°C pod ciśnieniem 1 atm N_2O_4 ulega częściowej dysocjacji. Średnia masa molowa zdysocjowanej mieszaniny wynosi $60,25 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Oblicz stopień dysocjacji oraz K_p reakcji $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{ NO}_2(\text{g})$ w tych warunkach, a ponadto stopień dysocjacji pod ciśnieniem 50 kPa w temperaturze 50°C.

7.6. Z mieszaniny zawierającej 1 mol azotu i 3 mole wodoru w stanie równowagi, pod ciśnieniem 10 atm, powstaje 0,5 mola amoniaku. Oblicz K_p reakcji $\text{N}_2 + 3 \text{ H}_2 = 2 \text{ NH}_3$.

7.7. W temperaturze 900 K pod ciśnieniem 101,3 kPa mieszanina wyjściowa zawierała 1 mol SO_2 oraz 0,5 mola O_2 . Po osiągnięciu równowagi powstało 0,25 mola SO_3 . Oblicz K_p reakcji $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$.

7.8.** W temperaturze 25°C dla reakcji $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$, $K_p = 2,9 \cdot 10^{24}$. Oblicz K_p i K_c reakcji $\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ w temperaturze 25°C .

7.9. W temperaturze 200°C dla reakcji odwodornienia izopropanolu do acetonu (w fazie gazowej) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ stała równowagi wynosi $K_p = 6,92 \cdot 10^4$ Pa. Oblicz stopień dysocjacji alkoholu izopropylowego w temperaturze 200°C pod ciśnieniem $9,7 \cdot 10^4$ Pa, przyjmując, że mieszanina gazów spełnia prawa gazów doskonałych.

7.10.* Do naczynia o pojemności $303,9 \text{ cm}^3$ wprowadzono 210,8 mg NH_4Br , a potem usunięto z niego powietrze. Naczynie umieszczono w termostacie o temperaturze $385,0^\circ\text{C}$, przy czym cały bromek przeszedł w stan gazowy. Końcowe ciśnienie gazu wynosiło 580 Tr. Co można powiedzieć o rodzaju i składzie cząsteczek w fazie gazowej w tych warunkach?

7.11. Dla reakcji: $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3(\text{s}) = \text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{NH}_3(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta G^\circ = 12350 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ w temperaturze 25°C . Oblicz równowagową prężność par amoniaku.

7.12. W temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 atm entalpie spalania wynoszą: grafitu – $394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, wodoru – $286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ciekłego benzenu – $3278 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Entropie molowe (25°C , 1 atm) wynoszą: grafitu $5,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; wodoru $130,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$; ciekłego benzenu $173,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Przy jakiej aktywności wodoru grafit i ciekły benzen mogłyby osiągnąć równowagę w 25°C , w obecności katalizatora, który rozkłada benzen wyłącznie na grafit i wodór?

7.13. Standardowe entalpie swobodne tworzenia acetylenu i benzenu wynoszą:

$$\Delta G_f^0 = 210,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{dla acetylenu}; \quad \Delta G_f^0 = 123,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{dla benzenu}.$$

Oblicz stałą równowagi reakcji $3 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$, zakładając, że gazy zachowują się jak gazy doskonałe.

7.14 Dla reakcji $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} = 2 \text{ HI}_{(\text{g})}$ w temperaturze 444°C stała $K_c = 50$. Określ kierunek procesu w warunkach izochorycznych, wiedząc że mieszanina wyjściowa ma skład:

$$c_{\text{H}_2} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; \quad c_{\text{I}_2} = 5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; \quad c_{\text{HI}} = 10 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}.$$

7.15.** W 25°C $\Delta G_f^0 \text{ Br}_{2(\text{g})}$ wynosi $3142 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ [14]. Tutaj stanem standardowym dla bromu jest stan ciekły w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 atm. Oblicz ciśnienie pary nasyconej nad ciekłym bromem $\text{Br}_{2(\text{c})}$ w temperaturze 25°C , przyjmując obecnie obowiązujące określenie stanu standardowego.

7.16. Nad mieszaniną krystalohydratów $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ oraz $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ciśnienie pary wodnej w temperaturze 30°C i 45°C wynosi odpowiednio 9,88 Tr i 29,26 Tr. Oblicz entalpię reakcji

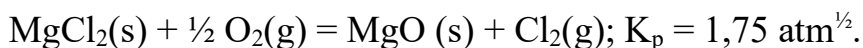


w tym przedziale temperatur oraz ΔG° i ΔS° reakcji w temperaturze 45°C .

7.17. W temperaturze 718 K ciśnienie gazu powstałego w wyniku dysocjacji Ag_2O wynosi 207 atm. Oblicz ΔG° reakcji syntezy 1 mola Ag_2O z metalicznego srebra i tlenu w tej temperaturze.

7.18.* Standardowa entalpia reakcji $0,5 \text{ N}_{2(\text{g})} + 0,5 \text{ O}_{2(\text{g})} = \text{NO}_{(\text{g})}$ w temperaturze 25°C wynosi $\Delta H^\circ = 89956 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. Oblicz stałą równowagi tej reakcji w 25°C (potrzebnych danych poszukaj w tablicach).

7.19.* W temperaturze 823 K stała równowagi reakcji



W temperaturze 18°C $\Delta H = 30962 \text{ J}$. Ciepła molowe pod stałym ciśnieniem wynoszą dla: O_2 : $27,2 + 4,2 \cdot 10^{-3}T$; Cl_2 : $31 + 4,2 \cdot 10^{-3}T$; MgCl_2 : 78,2; MgO : $40,2 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$. Wyraż ΔH oraz $\ln K_p$ jako funkcje temperatury.

7.20. Stała równowagi reakcji $2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}_2$ przebiegającej w temperaturze 1000 K w fazie gazowej wynosi $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Oblicz stałą równowagi tej reakcji w temperaturze 2000 K, wiedząc, że średnia wartość efektu cieplnego $Q_p = 561,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

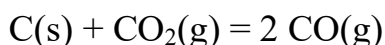
7.21. W temperaturze 600°C całkowite ciśnienie gazu powstałego w wyniku dysocjacji $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ wynosi $313 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, natomiast w temperaturze 700°C wynosi $3372 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Oblicz entalpię dysocjacji CaCO_3 , przyjmując, że nie zależy ona od temperatury, wyznacz temperaturę, w której ciśnienie gazu powstałego w wyniku dysocjacji CaCO_3 wyniesie 1 atm.

7.22. Ciśnienie dwutlenku węgla powstałego w reakcji



wynosi 59,0 mm Hg w temperaturze 490°C oraz 747 mm Hg w temperaturze 540°C. Oblicz średnią entalpię reakcji oraz wyznacz temperaturę, w której to ciśnienie wynosi 500 mm Hg.

7.23.* Zależność temperaturową stałej równowagi reakcji



opisuje równanie $\ln K_p = -\frac{20148}{T} + 2,475 \cdot \ln T - 2,49 \cdot 10^{-3} T + 6,15$.

Wyznacz efekt cieplny tej reakcji w temperaturze 900 K.

7.24.* W wysokich temperaturach tlenek rtęci rozkłada się zgodnie z równaniem $\text{HgO}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$. W temperaturze 420°C całkowite

ciśnienie reagentów w stanie równowagi wynosi 51596 Pa, a w temperaturze 450°C wynosi 107991 Pa. Oblicz entalpię tej reakcji w przedziale temperatur 420–450°C.

7.25. W temperaturze 2000°C i pod ciśnieniem 1 atm, 2% pary wodnej ulega dysocjacji na wodór i tlen. Oblicz stałą równowagi K_p (2000°C).

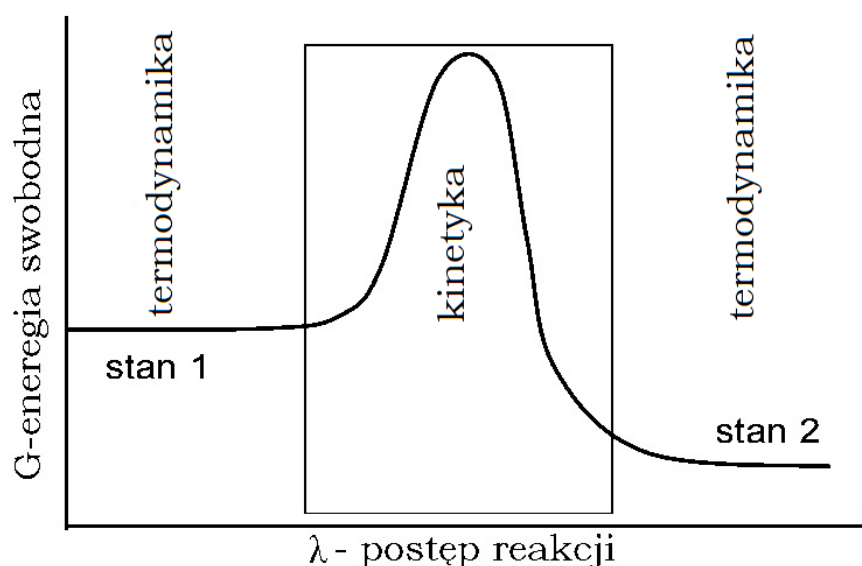
7.26. Wartość pK_a loratadyny, leku przeciwhistaminowego II generacji, w temperaturze 298 K równa jest 5,25 (w roztworze wodnym). Zakładając, że średnia entalpia dysocjacji równa jest 12 kJ/mol, oblicz pK_a tego związku w temperaturze fizjologicznej 310 K.

7.27. Stała równowagi reakcji jednego z najważniejszych endogennych antyoksydantów, glutationu, z ditiotreiolem, stosowanym jako model dwusiarczków białek, opisanej równaniem $GSSG + DTT_{red} = 2 GSH + DTT_{ox}$, w pH 8 i temperaturze 25°C równa jest 229 mol/dm³, natomiast w tym samym pH i w temperaturze 37°C 232 mol/dm³. Oblicz średnią entalpię tej reakcji w rozważanym zakresie temperatur. Jakie było początkowe stężenie GSSG w pH 8 i temperaturze 37°C, jeśli początkowe stężenie DTT_{red} równe było 0,60 mol/dm³, początkowe stężenia produktów reakcji 0, a równowagowe stężenie GSH było równe 1,04 mol/dm³?

Rozdział 8.

KINETYKA CHEMICZNA

Prawa termodynamiki chemicznej pozwalają nam przewidzieć tylko możliwy kierunek przemian w układzie reagentów znajdujących się w układzie, a także ich ilość w momencie osiągnięcia stanu równowagi (**Rys. 8.1.**). Kinetyka stawia dwa pytania: (1) jak szybko będą reakcje, (2) w jaki sposób te reakcje przebiegają?



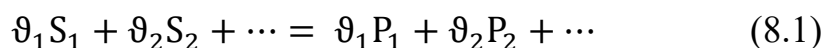
Rys. 8.1. Zależność energii swobodnej Gibbsa od postępu reakcji

O składzie reagentów w układzie, w którym zachodzi przemiana chemiczna, możemy się dowiedzieć głównie na drodze empirycznej.

Kinetyka chemiczna to dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznych, ustalaniem ich mechanizmu, a także wpływem różnych czynników (np. stężenia reagentów, temperatury, katalizatorów, promieniowania) na ich przebieg.

Reakcje chemiczne polegają na przekształceniu cząsteczek wyjściowych zwanych substratami do innych cząsteczek będących produktami. W czasie przebiegu reakcji chemicznej następuje zmiana ilości substratów i produktów. Szybkość tych zmian określa się jako szybkość reakcji. Zależy ona od energii wiązań w cząsteczkach substratów oraz warunków środowiska, w którym przebiega dana reakcja.

Założmy, że reakcja może przebiegać zgodnie z równaniem:



gdzie S – substrat, P – produkt, ϑ_i – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta.

Szybkość reakcji chemicznej można wyrazić jako zmianę stężenia substratu lub produktu w czasie:

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (8.2)$$

Zatem zmiana stężenia któregośkolwiek z reagentów w jednostce czasu to szybkość homogenicznej reakcji chemicznej, którą definiujemy następująco:

$$v = \pm \frac{1}{\vartheta_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (8.3)$$

gdzie: v – szybkość reakcji, ϑ_i – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta, c_i – stężenie i-tego składnika, t – czas.

Ważny jest znak jaki występuje w równaniu (8.3) („±”): „+” w przypadku substancji tworzących się, natomiast znak „–” dotyczy substancji, których ilość zmniejsza się w czasie przebiegu reakcji.

Szybkość reakcji chemicznej zależy od następujących czynników:

- rodzaju i stężenia substratów
- temperatury
- ciśnienia zewnętrznego
- ciśnienia cząstkowego dla reakcji w stanie gazowym
- obecności katalizatora
- rodzaju rozpuszczalnika, pH,
- działania promieniowania elektromagnetycznego, stopnia rozdrobnienia.

Gdy zapisujemy równanie stechiometryczne reakcji, to podajemy jedynie zależności pomiędzy liczbą moli substratów a liczbą moli powstających produktów, nie ma w równaniu informacji w jaki sposób substraty ulegają przemianie w produkty. Zajście reakcji wymaga bezpośredniego kontaktu pomiędzy cząsteczkami, a więc zderzenia cząsteczek lub co najmniej ich zbliżenia na odległość porównywalną z długością wiązań. W przypadku cząsteczek o skomplikowanej strukturze istotnym składnikiem jest również wzajemna orientacja przestrzenna zderzających się drobin. Na przykład w przypadku reakcji $10 \text{ FeSO}_4 + 2 \text{ HIO}_3 + 5 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + 5 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ byłoby nierozsądne przypuszczenie, że reakcja zachodzi w wyniku efektu zderzenia równocześnie 17 cząsteczek (10 FeSO_4 , 2 HIO_3 oraz 5 H_2SO_4). Możliwość równoczesnego zderzenia maleje ze wzrostem liczby cząsteczek tak szybko, że wystąpienie w tym samym czasie zderzenia więcej niż trzech cząsteczek jest praktycznie niemożliwe. Stąd wniosek, iż przemiana substratów w produkty nie zachodzi w tym przypadku bezpośrednio, lecz poprzez następujące w określonej kolejności etapy reakcji określane jako **etapy pośrednie reakcji lub akty elementarne**. Etap reakcji dotyczy przekształcenia substratu lub produktu pośredniego w określony sposób w akcie elementarnym, natomiast akt elementarny to chemiczne przekształcenie zachodzące w wyniku zderzeń dwóch lub trzech (nie więcej) drobin/cząsteczek, a więc reakcja chemiczna to ciąg aktów elementarnych. Każdy z etapów pośrednich reakcji

zachodzi w wyniku zderzenia jednoczesnego dwóch lub najwyżej trzech cząsteczek. Liczbę cząsteczek (atomów), które muszą się zderzyć jednocześnie, aby mógł wystąpić akt elementarny, nazywamy **cząsteczkowością reakcji**. Przykładem reakcji złożonej jest reakcja syntezy bromowodoru: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$. Reakcja ta przebiega w trzech etapach. Jej pierwszy etap jest jednocząsteczkowy, a następne (drugi i trzeci) to już etapy dwucząsteczkowe. Cząsteczkowość dotyczy zatem tylko jednego etapu złożonej reakcji, określa teoretyczny mechanizm aktu elementarnego i tylko w przypadku reakcji jednoetapowych (prostych) może odnosić się do całej reakcji.

Reakcje chemiczne, które przebiegają bezpośrednio zgodnie z równaniem reakcji (czyli sumaryczne równanie reakcji opisuje też mechanizm reakcji) nazywamy reakcjami prostymi (jednoetapowymi). Przykładem reakcji prostej jest reakcja syntezy jodowodoru: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$. Kiedy o przebiegu jednoetapowej reakcji decyduje zderzenie reagujących cząsteczek, wówczas zależność szybkości reakcji od stężeń określona jest **prawem działania mas**: w stałej temperaturze szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do iloczynu stężeń reagentów podniesionych do potęg równych ich współczynnikom stechiometrycznym:

$$v = k[\text{S}_1]^{v_1} \cdot [\text{S}_2]^{v_2} \dots \quad (8.4)$$

gdzie: v – szybkość reakcji

k – stała szybkości, charakterystyczna dla danej reakcji w danej temperaturze

$[\text{S}_1]$, $[\text{S}_2]$ – stężenia reagentów (w przypadku reakcji przebiegającej całkowicie w fazie gazowej mogą to być ciśnienia cząstkowe reagentów),

v_1 , v_2 – współczynniki stechiometryczne.

Ogólnie, dla reakcji, gdzie mamy do czynienia tylko ze zmianą jednego stężenia, szybkość reakcji określa zależność: $v = k \cdot [\text{C}]^a$, gdzie, jeśli $a = 1$,

to mamy reakcję pierwszego rzędu, a jeśli $a = 2$, to taka reakcja jest rzędu drugiego. Jeżeli równanie kinetyczne ma postać:

$$v = k \cdot [S_1]^a \cdot [S_2]^b \dots \quad (8.5),$$

to całkowity rząd reakcji równy jest sumie wykładników potęg: $a + b + \dots$ itd. Poszczególne wykładniki to cząstkowe rzędy reakcji względem danego reagenta. Gdy $a = 0$, to reakcja jest zerowego rzędu. Taka reakcja przebiega ze stałą szybkością – aż do wyczerpania substratów.

Równanie kinetyczne przedstawia szybkość reakcji jako funkcję stężeń molowych reagentów sumarycznej reakcji. W przypadku reakcji jednoetapowych wynika ze stechiometrii reakcji. Zatem dla reakcji 2 rzędu opisaną równaniem reakcji: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ (katalizowanej promieniowaniem UV) równanie kinetyczne zapiszemy: $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$.

W przypadku reakcji wieloetapowych (złożonych) wykładniki potęg w równaniu kinetycznym określone są doświadczalnie i nie zawsze równe są współczynnikom stechiometrycznym.

Jednostką szybkości reakcji zazwyczaj jest:

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

Wymiar stałej szybkości k , odpowiednio dla pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu ma wymiar – odpowiednio:

I.	II.	III.
$[s^{-1}]$	$\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$	$\left[\frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \right]$

Reakcje mogą być odwracalne i nieodwracalne. Odwracalne – to takie, które przebiegają jednocześnie i niezależnie od siebie w obu kierunkach. Charakterystyczną cechą reakcji odwracalnych jest to, że po pewnym czasie szybkość reakcji wprost i odwrotnej zrównują się i następuje stan równowagi chemicznej. Należy pamiętać, że odwracalność reakcji w sensie kinetycznym

to nie to samo co odwracalność termodynamiczna. Wszystkie reakcje chemiczne są w zasadzie odwracalne, ale w pewnych warunkach reakcje mogą przebiegać praktycznie w jednym kierunku – aż do całkowitego zaniku substratów. Dzieje się tak wtedy, gdy np. usuwane ze środowiska reakcji produkty mają postać trudno rozpuszczalnego osadu, słabo zdysocjowanego związku lub gazu, bądź są to reakcje charakteryzujące się bardzo dużymi wartościami stałych równowagi. Takie reakcje określane są jako reakcje nieodwracalne. Jako reakcje nieodwracalne można też traktować reakcje odwracalne wtedy, gdy stężenie substratów w układzie jest znacznie wyższe niż stężenie produktów, a więc szybkość reakcji wprost jest wielokrotnie wyższa niż szybkość reakcji odwrotnej.

Reakcje nieodwracalne

Równanie kinetyczne dla reakcji nieodwracalnej pierwszego rzędu typu $A \rightarrow B$ można zapisać następująco:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (8.6)$$

gdzie: c_A – stężenie substratu $[A]$, t – czas od rozpoczęcia reakcji, k – stała szybkości.

Po scałkowaniu równania otrzymujemy:

$$\ln c_A = -kt + \text{const.}$$

Dzięki temu, że w chwili $t = 0$, $c_A = c_0$, gdzie c_0 oznacza stężenie początkowe, możemy wyznaczyć stałą całkowania, czyli $\text{const.} = -\ln c_0$, a zatem:

$$\ln c_A = -kt - \ln c_0$$

$$\ln \frac{c_0}{c_A} = kt \quad (8.7)$$

lub

$$\frac{c_0}{c_A} = e^{kt} \quad (8.8)$$

Przekształcenia:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \rightarrow -\frac{dc}{c} = kdt \rightarrow -\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt \rightarrow -(\ln c - \ln c_0) = kt$$

$$\ln c = -kt - \ln c_0$$

$$\ln c_0 - \ln c = kt \rightarrow \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = kt$$

Po przekształceniu równania (8.7):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_A} \quad (8.9)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_B} \quad (8.10)$$

gdzie: c_0 – początkowe stężenie substratu, c_B – stężenie produktu po czasie t . Uwaga: w przypadku reakcji, gdzie współczynniki stechiometryczne są różne od 1, w równaniu (8.10) zamiast c_B stosuje się wielkość x , odpowiadającą ubytkowi substratu A.

Na podstawie dwóch powyższych równań ((8.8) i (8.10)) możemy obliczyć stężenie substratu w dowolnej chwili (po czasie t):

$$c_A = c_0 e^{-kt} \quad (8.11)$$

lub stężenie powstałego produktu w określonej chwili t :

$$c_B = c_0(1 - e^{-kt}) \quad (8.12)$$

Przedstawione wzory wskazują, że zarówno ubytek substratu $[A]$, jak i przyrost produktu $[B]$ przebiegają według prawa wykładniczego.

Kiedy $c_A = 1/2c_0$, gdzie c_0 oznacza stężenie początkowe, to $t = \tau_{1/2}$, a równanie

$$\frac{c_0}{c_A} = e^{kt}$$

przyjmuje postać:

$$\frac{c_0}{\frac{1}{2}c_0} = e^{k\tau_{1/2}} \rightarrow 2 = e^{k\tau_{1/2}}$$

Po zlogarytmowaniu otrzymujemy:

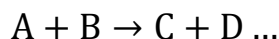
$$\ln 2 = k\tau_{1/2} \quad (8.13)$$

z tego wynika, że

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Wielkość $\tau_{1/2}$ nosi miano **czasu połowicznej przemiany**. Jest to czas, w którym przemianie ulega połowa wyjściowej ilości substratu (lub: stężenie substratu zmniejsza się o połowę).

Równanie kinetyczne dla reakcji nieodwracalnej drugiego rzędu dla reakcji typu:



Jeżeli w chwili $t = 0$ mamy a moli substancji A i b moli substancji B (w 1 dm³), to równanie kinetyczne dla reakcji drugiego rzędu ma postać:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k c_A c_B \quad (8.14)$$

Ponieważ substratu B ubywa tyle samo co substratu A, to jego stężenie w danej chwili można zapisać jako: $c_B = b - (a - c_A) = c_A + b - a$.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A \cdot (c_A + b - a) \quad (8.15)$$

W zależności od stosunku stężeń początkowych substratów A i B równanie to przyjmuje następujące postaci szczególne:

1. gdy wyjściowe stężenia substancji A i B są takie same ($c_{0A} = c_{0B} = a = b$), to dla tego przypadku równanie różniczkowe możemy zapisać w postaci

$$-\frac{dc}{dt} = k c^2 \quad (8.16)$$

(ponieważ stężenie obu substratów będzie cały czas takie samo, i będzie się zmieniać w ten sam sposób), po podstawieniu $c = a - x$, gdzie x to ubytek substratu po czasie t (co oznacza, że $dc = da - dx$, a ponieważ a to stała, to $dc = -dx$), otrzymujemy:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (8.17)$$

Po rozdzieleniu zmiennych

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = k dt$$

całkujemy:

$$\int \frac{dx}{(a - x)^2} = k \int dt$$

W rezultacie otrzymujemy

$$\frac{1}{a - x} = kt + C$$

Z warunku początkowego ($t = 0$, $x = 0$) otrzymujemy

$$\frac{1}{a} = C$$

a stąd

$$\frac{1}{a - x} = kt + \frac{1}{a}$$

Ostatecznie zależność stężenia od czasu wyrażamy równaniem:

$$\frac{x}{a(a - x)} = kt \quad (8.18)$$

równoznacznym z równaniem:

$$\frac{a - c}{a \cdot c} = kt \quad (8.19)$$

i równaniem:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{a} + kt \quad (8.20)$$

Przekształcając równanie (8.18) otrzymujemy wyrażenie na stałą szybkości:

$$k = \frac{x}{t a(a-x)} \quad (8.21)$$

2. **gdy** wyjściowe stężenia substancji A i B **nie są** takie same ($c_{0A} \neq c_{0B}$),

Oznaczając $c_{0A} = a$, $c_{0B} = b$, otrzymamy:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Stąd

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

Rozkładając $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ na ułamki proste otrzymujemy zależność:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

Zatem:

$$\frac{1}{(a-b)} \int \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right) dx = k \int dt \rightarrow \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + C$$

Dla warunku początkowego $t = 0$, $x = 0$:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} = C$$

stąd:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b}$$

i ostatecznie:

$$\frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \quad (8.22)$$

3. gdy istnieje znaczna przewaga któregoś wyjściowego stężenia substancji A lub B ($c_{0A} \gg c_{0B}$ lub odwrotnie)

W przypadku, kiedy istnieje znaczny nadmiar jednego z substratów (A lub B), stężenie tego substratu możemy uważać za stałe w czasie reakcji, stąd równanie (8.14) przyjmie postać (np. dla $c_{0B} \gg c_{0A}$): $-\frac{dc_A}{dt} = k' c_A$ gdzie $k' = k \cdot c_B = \text{const.}$

Jest to oczywiście równanie kinetyczne pierwszego rzędu, które należy rozwiązywać analogicznie jak zostało to opisane w części dotyczącej równań tego typu.

Takie reakcje, w których bierze udział więcej niż jeden rodzaj cząsteczek, a które przebiegają jednak według równania kinetycznego pierwszego rzędu, nazywamy reakcjami *pseudopierwszorderowymi*.

Równanie kinetyczne dla reakcji nieodwracalnej n-tego rzędu.
W przypadku, gdy wyjściowe ilości reagentów są sobie równe, to równanie kinetyczne ma postać:

$$\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (8.23)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy:

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{c_0^{n-1} - c^{n-1}}{c_0^{n-1} \cdot c^{n-1}} = kt \quad (8.24)$$

$$\text{dla } c = \frac{c_0}{2}, \quad t = \tau_{1/2}$$

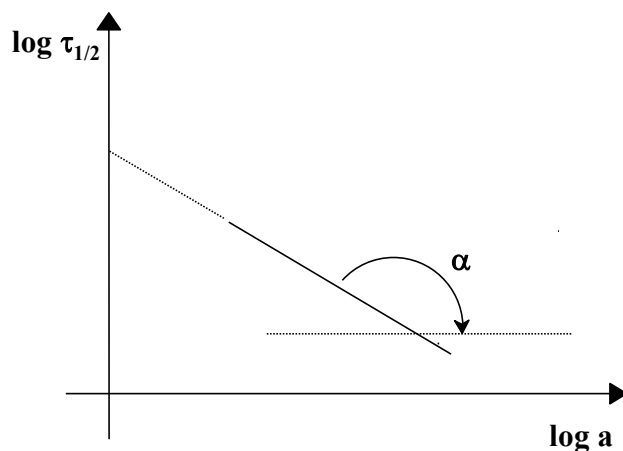
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}} \quad (8.25)$$

Po zlogarytmowaniu tego równania otrzymamy:

$$\log \tau_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \cdot \log c_0 \quad (8.26)$$

Widzimy, że równanie to w układzie współrzędnych ($\log \tau_{1/2}$, $\log c_0$) daje linię prostą, której tangens kąta nachylenia $\tan \alpha = -(n-1)$ (**Rys. 8.2.**), a więc

badając zależność czasu połowicznej przemiany $\tau_{1/2}$ od stężenia wyjściowego reagującej substancji, można określić rząd reakcji n : $n = \text{tg } \alpha + 1$.



Rys. 8.2. Graficzne wyznaczanie rzędu reakcji na podstawie zależności czasu połowicznej przemiany od stężenia początkowego

W Tabeli 8.1 zestawione zostały wielkości kinetyczne charakterystyczne dla poszczególnych rzędów reakcji, przy założeniu, że stężenia początkowe wszystkich reagentów są sobie równe.

Tabela 8.1. Wzory – kinetyka chemiczna

Rząd reakcji	0	I	II	III
Równanie kinetyczne	$\vartheta = k$	$\vartheta = k[A]$	$\vartheta = k[A]^2$	$\vartheta = k[A]^3$
Zależność stężenia substratu od czasu	$c = c_0 - kt$	$\ln \frac{c_0}{c} = kt$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$
Czas połowicznej przemiany	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$

Wyprowadzenie wzoru na czas połowicznej przemiany – przykład: reakcja II rzędu.

Dla drugiego rzędu reakcji, gdy wyjściowe stężenia substancji A i B są takie same i równe c_0 , równanie kinetyczne (zgodnie ze wzorem (8.20)) ma postać:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Jeżeli przereaguje połowa substratu (czyli $t = t_{1/2}$) to logiczny jest zapis, że $c = \frac{1}{2} c_0$. Warunek ten należy podstawić do równania reakcji i dokonując matematycznych przekształceń otrzymujemy wzór na czas połowicznej przemiany:

$$\frac{1}{\frac{1}{2} c_0} = \frac{1}{c_0} + kt_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} = kt_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{1}{c_0} = kt_{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{1}{kc_0} = t_{\frac{1}{2}}$$

Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Zależność szybkości reakcji od temperatury przedstawia równanie Arrheniusa:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (8.27)$$

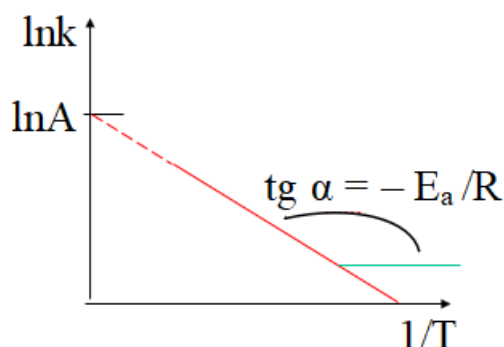
Tutaj: k – stała szybkości reakcji, E_a – energia aktywacji.

Im wyższa energia aktywacji, tym silniejszy jest wpływ temperatury na stałą szybkości reakcji. Całkowanie powyższego równania daje:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8.28)$$

W układzie współrzędnych ($\ln k$, $1/T$; **Rys. 8.3.**) widać, że jest to linia prosta, dla której tangens kąta nachylenia:

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$$



Rys. 8.3. Graficzny sposób wyznaczania energii aktywacji

Pozbywając się logarytmu, równanie (8.28) możemy przedstawić w postaci

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8.29)$$

gdzie A jest współczynnikiem przedeksponencjalnym. Jak widać z równania (8.29), współczynnik przedeksponencjalny ma taki sam wymiar jak stała szybkości k , zatem dla reakcji pierwszego rzędu ma wymiar $[s^{-1}]$.

Całkowanie równania Arrheniusa w granicach od $\ln k_1$ do $\ln k_2$ i od T_1 do T_2 daje zależność:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.30)$$

Tutaj E_a jest średnią energią aktywacji reakcji w przedziale temperatur (T_1-T_2) .

Przykład 1.

Jak zmieni się szybkość jednoetapowej reakcji $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, jeżeli dwukrotnie zmniejszymy objętość mieszaniny gazowej?

Rozwiązanie. Zakładamy, że stężenia SO_2 i O_2 przed zmianą objętości były równe:

$$[SO_2] = a, \quad [O_2] = b \quad \text{wówczas } v = ka^2b$$

Wskutek dwukrotnego zmniejszenia objętości stężenia SO_2 i O_2 zwiększą się tę samą ilość razy i będą wynosić:

$$[SO_2] = 2a, \quad [O_2] = 2b$$

$$\text{W tych warunkach: } v' = k(2a)^2 2b = k 8a^2b$$

Porównując v i v' stwierdzamy, że: $v'/v=8$, zatem szybkość reakcji zwiększy się ośmiu razy.

Przykład 2.

Energia aktywacji pewnej reakcji wynosi $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Jak zmieni się stała szybkości tej reakcji, jeśli obniżymy temperaturę z 25°C do 15°C ?

Rozwiązanie. Skorzystamy z równania Arrheniusa (8.29):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Następnie obliczamy stosunek stałych szybkości ($k_{25^\circ\text{C}}$ i $k_{15^\circ\text{C}}$) dla dwóch temperatur:

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{15^\circ\text{C}}} = \frac{\exp\left(\frac{-50000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \cdot 298\text{K}\right)}{\exp\left(\frac{-50000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \cdot 288\text{K}\right)} = 2$$

Z obliczeń wynika, iż stała szybkości zmniejszy się dwukrotnie.

Przykład 3.

W temperaturze 65°C stała szybkości rozpadu N_2O_5 w fazie gazowej wynosi $4,866 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, energia aktywacji wynosi $103,34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Znajdź stałą szybkości i czas połowicznej przemiany w temperaturze 80°C .

Rozwiązanie. Skorzystamy z równania Arrheniusa (8.30):

$$\ln k_2 = \ln k_1 + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} T_1 &= 338 \text{ K}, & k_1 &= 4,866 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ T_2 &= 353 \text{ K}, & k_2 &= ?, & \tau_{1/2} &= ? \end{aligned}$$

$$\ln k_2 = \ln (4,866 \cdot 10^{-3}) + \frac{103340}{8,31} \left(\frac{1}{338} - \frac{1}{353} \right)$$

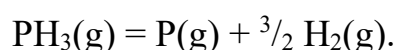
$$k_2 = 2,324 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Wymiar stałej szybkości wskazuje, że jest to reakcja pierwszego rzędu, a zatem:

$$\tau_{1/2(2)} = \frac{\ln 2}{k_2} = \frac{0,693}{2,324 \cdot 10^{-2}} = 29,8 \text{ s}$$

Przykład 4.

Rozkład fosforu w gazie obojętnym jest reakcją I rzędu:



Stała szybkości równa jest $k_1 = 0,0040 \text{ min}^{-1}$ w temperaturze 920 K oraz $k_2 = 0,0181 \text{ min}^{-1}$ w temperaturze 950 K. Znajdź energię aktywacji tej reakcji, oblicz stałą szybkości k_3 w temperaturze 935 K oraz stężenie PH_3 po 100 min, jeżeli stężenie początkowe $[\text{PH}_3]_0$ wynosiło $0,98 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

Rozwiązanie. Aby obliczyć E_a , należy skorzystać z równania Arrheniusa (8.30):

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,0181}{0,0040}}{\left(\frac{1}{920} - \frac{1}{950}\right)} = 365475 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Teraz możemy obliczyć stałą szybkości k_3 w temperaturze 935 K.

$$\ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right) = \ln 0,0040 + \frac{365475}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{920} - \frac{1}{935}\right)$$

$$k_3 = 0,0086 \text{ min}^{-1}$$

Korzystając z równania (8.11) możemy obliczyć stężenie PH_3 po 100 minutach:

$$c = [\text{PH}_3]_0 e^{-k_3 t} = 0,98 \cdot 2,718^{-0,0086 \cdot 100} = 0,41 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

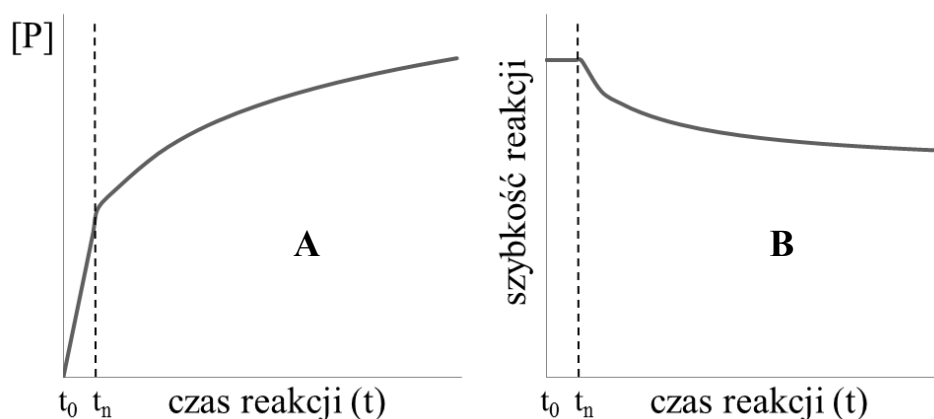
Szybkość reakcji enzymatycznej

Wiele białek występujących w organizmach żywych to enzymy, czyli katalizatory przyspieszające przemiany biochemiczne. Reakcje katalizowane przez enzymy mają wspólne właściwości. Najważniejszą z nich jest zjawisko wysycenia enzymu substratem, ograniczające szybkość reakcji.

Miarą aktywności enzymu jest szybkość katalizowanej reakcji, mierzona przyrostem produktu lub ubytkiem substratu w czasie: $v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$, gdzie $[S]$ – stężenie substratu, $[P]$ – stężenie produktu.

W czasie trwania reakcji enzymatycznej, przy stałym stężeniu enzymu i przy określonym początkowym stężeniu substratu, możemy wyróżnić kilka etapów (**Rys. 8.4.**). Przez okres czasu od t_0 do t_n obserwujemy przyrost produktów prowadzonej reakcji enzymatycznej. Przyrost ten jest wprost proporcjonalny do czasu jej trwania (**Rys. 8.4.A.**). Reakcja zachodzi ze stałą szybkością reakcji v_0 i jest to tzw. szybkość początkowa (**Rys. 8.4.B.**).

Wskazuje to, że enzym katalizuje powstawanie takiej samej ilości produktu w równych odstępach czasowych. W czasie dłuższego trwania reakcji enzymatycznej szybkość reakcji maleje, ponieważ poziom powstającego produktu przestaje być wprost proporcjonalny do czasu.



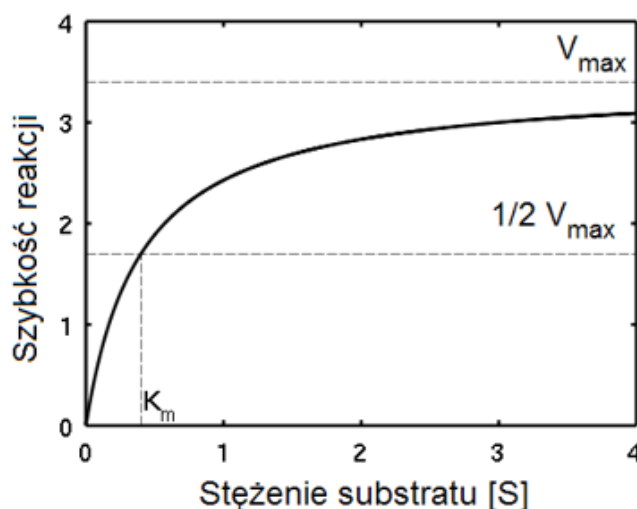
Rys. 8.4. Przykładowa zależność stężenia produktu (A) i szybkości reakcji enzymatycznej (B) od czasu jej trwania

W dalszym etapie trwania reakcji enzymatycznej ($> t_n$) szybkość reakcji maleje (**Rys. 8.4.B.**). Ilość powstającego produktu nie jest już wprost proporcjonalna do czasu. Jest to związane z wyczerpywaniem się substratów, hamowaniem aktywności enzymu przez powstałe produkty reakcji, przebiegające reakcje odwrotne (w przeciwnym kierunku) oraz postępującą inaktywacją enzymu w czasie procesu katalizy. Z tego powodu podczas badań z zastosowaniem enzymu jako katalizatora należy zwrócić szczególną uwagę na warunki reakcji i czas jej trwania. Powinny być tak dobrane, aby reakcja przebiegała ze stałą szybkością.

Szybkość reakcji enzymatycznych zależy od stężenia substratu $[S]$ i enzymu $[E]$ oraz warunków takich jak temperatura, pH, obecność katalizatorów, czyli warunków reakcji. Oznaczenie aktywności enzymu powinno być oparte na pomiarze początkowej szybkości reakcji – v_0 .

Jednym z ważniejszych czynników, od których zależy szybkość reakcji enzymatycznej, jest stężenie substratu. Zależność ta wygląda następująco

(Rys. 8.5.): początkowo, wraz ze wzrostem stężenia substratu szybkość reakcji rośnie, a następnie osiąga stałą wartość.



Rys. 8.5. Wykres zależności szybkości reakcji od stężenia substratu [S] – stężenie substratu, $V_{\max}$ – maksymalna szybkość reakcji przy maks. stężeniu [S]

Zjawisko wysycenia enzymu substratem, ograniczające szybkość reakcji, przedstawia na przykład model Michaelisa-Menten (najczęściej stosowany model kinetyki reakcji enzymatycznych) opisany przez schemat:



([E] – stężenie enzymu, [S] – stężenie substratu, [ES] – stężenie kompleksu enzym–substrat, [P] – stężenie produktu reakcji, k_1 , k_{-1} , k_2 – stałe szybkości odpowiednich reakcji), gdzie w pierwszym, odwracalnym etapie powstaje kompleks enzym-substrat, który w następnym etapie przechodzi w produkt i zregenerowany enzym.

Szybkość reakcji jest ograniczona szybkością powstawania w czasie reakcji enzymatycznej kompleksu enzym-substrat (ES) i szybkością jego rozpadu na produkt i zregenerowany enzym.

Równanie kinetyczne reakcji enzymatycznej w modelu Michaelisa-Menten ma postać:

$$v = - \frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2[E]^0[S]}{K_M + [S]} = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]} = \frac{V_{\max}}{1 + (K_M/[S])} \quad (8.31)$$

gdzie: K_M – stała Michaelisa, równa stężeniu substratu $[S]$, kiedy $v = 1/2 V_{\max}$, $V_{\max}$ – maksymalna szybkość reakcji, $[E]^0$ – całkowite stężenie enzymu. Zależność K_M (stałej Michaelisa) od stałych szybkości reakcji: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.

Równanie (8.31) może być stosowane w sytuacji, gdy całkowite stężenie enzymu jest znacznie mniejsze niż K_M .

Stała Michaelisa K_M jest miarą powinowactwa enzymu do substratu: im stała jest mniejsza, tym powinowactwo jest większe, a zatem duża jej wartość świadczy o małym powinowactwie enzymu do substratu.

Zadania

8.1. W katalizowanej przez kwas reakcji hydrolizy propionianu etylu 14% estru ulega hydrolizie po 30 minutach, a 70,3% po 240 minutach. Wykaż, że reakcja jest pierwszego rzędu oraz wyznacz jej stałą szybkości i czas połowicznej przemiany.

8.2.* Rozkład N_2O_5 jest reakcją nieodwracalną, przebiegającą zgodnie z równaniem sumarycznym $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$, mimo to jej szybkość odpowiada reakcji pierwszego rzędu. Oblicz stałą szybkości na podstawie następujących danych o ciśnieniu całkowitym w temperaturze 25°C (początkowe stężenie produktów równe 0):

t [min]	0	20	40	60	80	100
$p_{\text{całk}}[\text{Tr}]$	268,7	284,6	297,1	311,0	318,9	331,2

8.3. Przekształcenie nadtlenku benzoilu w eter dietylowy jest reakcją pierwszego rzędu. W temperaturze 60°C w ciągu 10 minut przereagowuje 75,2% substratu. Wylicz stałą szybkości tej reakcji oraz czas połowicznej przemiany.

8.4. Gleba została skażona izotopem jodu 131, którego czas $\tau_{1/2} = 8,04$ dnia. Określ procent izotopu obecny w glebie po 25 dniach. Po jakim czasie stężenie zmaleje do 0,1% początkowej wartości?

8.5. Określ rząd reakcji $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ na podstawie danych:

t [s]	0	240	480	720	960
$10^3 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$	5,00	4,20	3,53	2,96	2,48

Podaj wartość stałej szybkości. Po jakim czasie stężenie N_2O_5 osiągnie wartość $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$?

8.6. Badano rozkład N_2O_5 w CCl_4 [H. Eyring, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1472 (1930)]. Poniżej przytoczono typowe dane dla reakcji $2 \text{N}_2\text{O}_5 = 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$:

t [min]	0	82	162	409	1129
$[\text{N}_2\text{O}_5] \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$	5,33	5,04	4,78	4,06	2,37

Określ rząd reakcji, oblicz stałą szybkości i czas połowicznej przemiany.

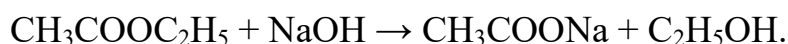
8.7. Czas połowicznej przemiany reakcji I rzędu wynosi 6 minut. Oblicz, jaki procent substratu pozostanie po upływie 30 minut.

8.8.* Izomeryzacja eteru allilowego $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$ do winyloacetonu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ zachodzi w fazie gazowej [E. Stein, G. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1041 (1952)]. Stała szybkości tej reakcji dana jest równaniem:

$$k / \text{s}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{122591}{RT}\right)$$

Reakcję prowadzono w temperaturze 150°C . Oblicz, po jakim czasie parcjalne ciśnienie winyloacetonu osiągnie 40 000 Pa, jeżeli reakcja zaczyna się wtedy, gdy ciśnienie eteru jest równe 1 atm.

8.9. W temperaturze 30°C przeprowadzono reakcję zmydlenia octanu etylu w roztworze wodorotlenku sodu:



Początkowe stężenie zarówno estru, jak i wodorotlenku wynosiło $0,05 \text{ mol/dm}^3$, a zależność ubytku stężenia estru (x) od czasu podaje tabela:

x [mol/dm ³]	0,00591	0,01630	0,02207	0,03644
t [min]	4	15	24	83

Oblicz stałą szybkości reakcji.

8.10. Rozkład etanal (CH₃CHO), w wyniku, którego powstaje metan i tlenek węgla (II), jest reakcją drugiego rzędu. W temperaturze 413 K szybkość rozkładu równa jest $0,1 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$, gdy stężenie etanal wynosi 0,1 M. Oblicz stałą szybkości tej reakcji. Jaka będzie szybkość reakcji, gdy stężenie etanal będzie równe 0,5 M?

8.11. Pewna substancja aktywna ulega degradacji zgodnie z kinetyką reakcji II rzędu. Początkowe stężenie tej substancji to 100 µg/g. 27% związku rozpada się w ciągu 15 minut. Ile czasu zajmie rozpad 40% tego związku?

8.12. Dla reakcji: $\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 5\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{c}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ w kilku eksperymentach otrzymano następujące dane:

Eksperyment	$[\text{BrO}_3^-]_0, \text{ M}$	$[\text{Br}^-]_0, \text{ M}$	$[\text{H}^+]_0, \text{ M}$	Szybkość początkowa, M/s
1	0,1	0,1	0,1	$8,0 \cdot 10^{-4}$
2	0,2	0,1	0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,2	0,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$
4	0,1	0,1	0,2	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Wyznacz cząstkowe i całkowity rząd reakcji, oblicz stałą szybkości reakcji.

8.13. Hydroliza bromku t-butyłu w roztworze wodno-acetonowym jest reakcją pierwszego rzędu, która przebiega zgodnie z równaniem $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{t-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HBr}$. Oblicz stałe szybkości reakcji w dwóch temperaturach oraz jej energię aktywacji, opierając się na następujących danych doświadczalnych:

298,15 [K]		323,15 [K]	
t [min]	$c_{\text{bromku}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$	t [min]	$c_{\text{bromku}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$
0	0,1039	0	0,1056
195	0,0896	18	0,0856
380	0,0776	40	0,0645
600	0,0657	72	0,0432

8.14. Stała szybkości pewnej reakcji w temperaturze 35°C jest dwukrotnie większa niż w temperaturze 25°C. Oblicz energię aktywacji tej reakcji.

8.15. Znajdź energię aktywacji reakcji $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$; dla reakcji tej w roztworze etanolu wyznaczono:

t [°C]	15,83	32,02	59,75	90,61
$10^3 \cdot k \text{ [s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	0,0503	0,368	6,71	119

8.16. Następujące równania Arrheniusa określają stałe szybkości rozkładu odpowiednio azotynu metylu i azotynu etylu:

$$\text{a) } k_1 / \text{s}^{-1} = 10^{13} \exp \left(\frac{-152300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{R T} \right); \quad \text{b) } k_2 / \text{s}^{-1} = 10^{14} \exp \left(\frac{-157700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{R T} \right)$$

W jakiej temperaturze te stałe szybkości są równe?

8.17. Energia aktywacji pewnej reakcji I rzędu wynosi $E_a = 101 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, współczynnik przedeksponencjalny w równaniu Arrheniusa $A = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Oblicz, w jakiej temperaturze $\tau_{1/2} = 2$ minuty.

8.18.* Stałe szybkości jednoetapowej reakcji prostej $2 \text{ NO} + \text{O}_2 = 2 \text{ NO}_2$ wynoszą – w temperaturze 600 K: $k_1 = 6,52 \cdot 10^5 \frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$, w temperaturze 645 K: $k_2 = 6,63 \cdot 10^5 \frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$. Jest to reakcja trzeciego rzędu. Dla reakcji odwrotnej, która jest reakcją drugiego rzędu, stałe szybkości w tych temperaturach wynoszą odpowiednio: 83,9 i 407 $k_1 = 6,52 \cdot 10^5 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$. Oblicz stałe równowagi w obu temperaturach oraz energię aktywacji reakcji prostej i odwrotnej.

8.19.** Dla reakcji parawodór $\rightarrow$ ortowodór w fazie gazowej w 923 K otrzymano wyniki zamieszczone w tabeli poniżej. Znajdź rząd reakcji wykorzystując metodę graficzną.

ciśnienie [mm Hg]	50	100	200	400
okres półtrwania [min]	10,8	7,5	5,3	3,7

8.20. Nadtlutki wielu związków organicznych łatwo ulegają termolizie z wytworzeniem rodników. Energia aktywacji termicznego rozkładu nadtlutku di-t-butyłu wynosi $163 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Czas połowicznej przemiany w temperaturze 135°C równy jest 4,5 godziny, reakcja przebiega zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Po jakim czasie rozkładowi ulegnie 90% nadtlutku di-t-butyłu w temperaturze 150°C?

8.21.* Reakcja bergeniny, pochodnej taniny, z rodnikiem hydroksylowym jest reakcją drugiego rzędu. Stała szybkości tej reakcji przy pH 7,0 wynosi $3,33 \cdot 10^9 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$, natomiast przy pH 4,5 wynosi ona $4,29 \cdot 10^9 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ (U. Singh, A. Barik, K.I. Priyadarsini; Bioorg. Med. Chem. 17 (2009) 6008–6014). Ile bergeniny przereaguje w obu przypadkach w ciągu 30 nanosekund, jeśli jej stężenie początkowe wynosiło $0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$? Załóż, że stężenie początkowe rodników hydroksylowych wygenerowanych w wyniku radiolizy wodnego roztworu równe było $1,5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$, i że ich ubytek związany jest tylko z rozważaną reakcją.

8.22. Degradacja glukuronidu ibuprofenu może być traktowana jak reakcja pierwszego rzędu. Intensywność pasma protonu występującego przy węglu β -anomerycznym w widmie NMR została wykorzystana do badania parametrów kinetycznych tej reakcji w buforze o pH = 7,4 [S.J. Vanderhoeven *et al.*; J. Pharm. Biom. Analys. 41(2006)1002–1006] jako wskaźnik stężenia glukuronidu. Wyznaczony czas połowicznej przemiany w temperaturze 37°C to 3,5 godziny.

Po jakim czasie intensywność obserwowanego pasma byłaby równa 0,4 intensywności początkowej w temperaturze 17°C, jeśli energia aktywacji tej reakcji równa by była $57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$? Jaka była początkowa ilość glukuronidu ibuprofenu, jeśli przez 8 godzin degradacji w temperaturze 17°C uległo 0,02 mola?

8.23. Przebieg pewnej reakcji I rzędu w roztworze można śledzić spektrofotometrycznie, mierząc zmianę absorbancji roztworu. Po 20 minutach po rozpoczęciu reakcji w 25°C absorbancja wynosiła 0,80, a pod 40 minutach spadła do 0,35. Oblicz stałą szybkości reakcji oraz początkową wartość absorbancji. O ile trzeba podnieść temperaturę układu, aby $\tau_{1/2}$ wyniósł 5 minut, jeśli wiadomo, że energia aktywacji $E_a = 120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$?

8.24. Dehydrataza węglanowa została wprowadzona do roztworu węglanu o stężeniu $3 \cdot 10^{-7}$ M. Stała Michaelisa-Menten K_M dla tego układu to $2 \cdot 10^{-5}$ M. Po 4 minutach przereagowało 13% substratu. Jaki procent substratu przejdzie w CO_2 po 8 minutach? Jaka będzie $V_{\max}$ w tych warunkach?

Rozdział 9.

ELEKTROCHEMIA

Roztwory elektrolitów

Roztwory elektrolitów to roztwory substancji dysocjujących na jony. Jony te są nośnikami ładunków elektrycznych, dzięki czemu roztwór elektrolitu może przewodzić prąd elektryczny.

Ważnym parametrem roztworu elektrolitów jest jego siła (moc) jonowa definiowana jako połowa sumy iloczynów ładunku jonu (podniesionego do kwadratu) i stężenia molowego wszystkich jonów obecnych w roztworze:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (9.1)$$

gdzie I – siła jonowa, z_i – ładunek i -tego jonu, c_i – stężenie molowe i -tego jonu.

Współczynniki aktywności jonów

W przypadku roztworów elektrolitów, czyli roztworów substancji dysocjujących na jony, należy wziąć pod uwagę oddziaływania elektrostatyczne między jonami. Powodują one znaczące odchylenia od doskonałości takich roztworów. Dlatego też w większości obliczeń elektrochemicznych należy uwzględniać współczynniki aktywności jonów.

Ze względu na to, że jony nie są niezależnymi składnikami roztworu (wprowadzeniu pewnej ilości anionów musi towarzyszyć wprowadzenie

odpowiadających im kationów) oraz to, że w większości zastosowań występują iloczyny aktywności jonów, za współczynnik aktywności elektrolitu przyjmuje się średnią geometryczną współczynników aktywności jonów danego elektrolitu. Tak więc średni współczynnik aktywności dla elektrolitu M_pX_q definiujemy jako:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)} \quad (9.2)$$

gdzie $\gamma_{\pm}$ – średni współczynnik aktywności, γ_+ – współczynnik aktywności kationu, γ_- – współczynnik aktywności anionu, p, q – współczynniki stechiometryczne.

Średnie współczynniki aktywności oblicza się na podstawie teorii Debye’a-Hückla. Wzory na średni współczynnik aktywności wyprowadza się przy następujących założeniach:

- elektrolit jako całość jest obojętny elektrycznie
- elektrolit jest całkowicie zdysocjowany
- jony (wraz z otoczką solwatacyjną) traktowane są jak ładunki kuliste i nie ulegają deformacji w zewnętrznym polu elektrycznym
- w jednostce czasu w pobliżu każdego jonu średnio istnieje większe prawdopodobieństwo napotkania jonów o znaku przeciwnym niż o tym samym (przy czym taki obszar roztworu, w którym znajduje się jon wraz z sąsiadującymi z nim w danej jednostce czasu jonami nazywamy chmurą lub atmosferą jonową; jej średnica to od 1 do 100 nm)

Na podstawie tych założeń obliczany jest rozkład potencjału elektrycznego wokół jonu.

Energia, a więc i potencjał chemiczny jonu centralnego ulegają obniżeniu wskutek oddziaływań elektrostatycznych z atmosferą jonową

$$\mu_i = \mu_{\text{dosk},i} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (9.3)$$

gdzie μ_i – potencjał chemiczny danego jonu w rzeczywistym roztworze elektrolitu, $\mu_{\text{dosk},i} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ – potencjał chemiczny tego jonu w roztworze doskonałym, T – temperatura, R – stała gazowa, $\gamma_{\pm}$ – średni współczynnik aktywności.

Różnica między potencjałem chemicznym jonu w roztworze elektrolitu (gdzie są oddziaływania elektrostatyczne między jonami) i potencjałem chemicznym cząsteczki o zerowym ładunku w roztworze idealnym, gdzie takich oddziaływań nie ma, jest utożsamiana z pracą potrzebną na wytworzenie ładunku przez przeniesienie go z nieskończoności do jonu centralnego.

Sposób obliczania współczynników aktywności zależy od siły jonowej roztworu. W przypadku roztworów o niskiej sile jonowej, do 0,01 M, zwykle stosuje się graniczne równanie Debye'a-Hückla:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (9.4)$$

gdzie z_+ , z_- – ładunek odpowiednio kationu i anionu, A – stała empiryczna zależna od temperatury i względnej przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika (dla wody w temperaturze 298 K $A = 0,509$), I – siła jonowa roztworu.

W przypadku roztworów o sile jonowej od 0,01 M do około 0,1 M stosuje się rozszerzone równanie Debye'a-Hückla. Jego postać zależy od stechiometrii elektrolitu. Dla elektrolitów typu 1:1 przyjmuje następującą formę:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (9.5)$$

gdzie a – suma promieni anionu i kationu, B – stała empiryczna charakterystyczna dla rozpuszczalnika, zależna od temperatury i względnej przenikalności elektrycznej (dla wody w 298 K $B = 3,286 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$).

Dla roztworów o sile jonowej większej od 0,1 M stosuje się dodatkowe modyfikacje.

Przykład 1.

W 1 ml wody ultraczystej rozpuszczono 0,10 mg ketoprofenu ($M=254$ g/mol) (pK_a 3,99 w 298 K, w 0,1 M KCl) i 7,4 mg KCl ($M = 74,5$ g/mol), otrzymując roztwór o pH 3,91 (w temperaturze 298 K). Oblicz średni współczynnik aktywności anionu ketoprofenu w tym roztworze stosując graniczne i rozszerzone równanie Debye'a-Hückla. Za sumę promieni jonowych można przyjąć 1,3 nm.

Rozwiązanie. Pierwszym etapem jest obliczenie siły jonowej roztworu (ze wzoru (9.1)).

$$I = \frac{1}{2}(c_{K^+} + c_{Cl^-} + c_{ket^-} + c_{H^+})$$

W tym celu należy obliczyć stężenia poszczególnych jonów:

$$c_{K^+} = c_{Cl^-} = c_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl} \cdot V} = \frac{7,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{74,5 \text{ g/mol} \cdot 0,001 \text{ dm}^3} = 0,10 \text{ M}$$

$$c_{H^+} = c_{ket^-} = 10^{-pH} = 10^{-3,91} = 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Czyli: $I = \frac{1}{2} (0,10 \text{ M} + 0,10 \text{ M} + 0,00012 \text{ M} + 0,00012 \text{ M}) = 0,10 \text{ M}$

Z granicznego równania Debye'a-Hückla (9.4):

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I} = -1 \cdot 0,509 \cdot \sqrt{0,10} = -0,1610$$

(dla wody w temperaturze 298 K $A = 0,509$)

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,1610} = 0,690$$

Z rozszerzonego równania Debye'a-Hückla (9.5):

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= -\frac{|z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} = -\frac{1 \cdot 0,509 \cdot \sqrt{0,10}}{1 + 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 3,286 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1} \cdot \sqrt{0,10}} = \\ &= -\frac{0,1610}{2,3509} = -0,0685 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,0685} = 0,854$$

(dla wody w temperaturze 298 K $A = 0,509$, $B=3,286 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$)

Jak można zauważyć, zastosowanie granicznego równania Debye'a-Hückla przy wyższych siłach jonowych powoduje znaczne niedoszacowanie współczynnika aktywności.

Przewodnictwo roztworów elektrolitów

Na jony znajdujące się w zewnętrznym polu elektrycznym działa siła elektryczna, która powoduje, że zaczynają się one poruszać (migrować w kierunku elektrody o przeciwnym znaku). W przypadku jonów w roztworze nie jest to jednak ruch prostoliniowy, ze względu na zderzenia z innymi składnikami roztworu. W związku z tym szybkość wypadkowego ruchu jonów w kierunku elektrody (a zatem też ilość ładunku przenoszonego w jednostce czasu, czyli przepływ prądu) jest mniejsza, i zależy od rodzaju roztworu.

Przewodnictwo elektrolityczne (stosuje się też określenia: przewodność, konduktancja) określa zdolność roztworu elektrolitu do przenoszenia ładunku elektrycznego i jest równe odwrotności oporu elektrolitu. Jego jednostką jest 1 S (siemens) = 1 Ω^{-1} .

$$L = \frac{1}{R} \quad (9.6)$$

gdzie L – przewodnictwo elektryczne, R – opór omowy elektrolitu.

Przewodnictwo elektryczne oznacza się najczęściej jako G, stosowane są również symbole L oraz S – w tym rozdziale stosowane jest oznaczenie L, ponieważ symbol G zarezerwowano dla entalpii swobodnej.

Wielkość przewodnictwa elektrolitycznego zależy od wymiarów i geometrii układu przewodzącego oraz od właściwości samego roztworu:

$$L = \frac{\kappa_e A}{l} \quad (9.7)$$

gdzie L – przewodnictwo elektryczne, R – opór omowy elektrolitu, κ_e – przewodnictwo właściwe (przewodnictwo słupa roztworu elektrolitu o wysokości 1 m i przekroju 1 m², o jednostce $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; jest to wielkość

charakterystyczna dla danego roztworu lub innego jednorodnego materiału),
 A – przekrój, l – długość.

Przekrój słupa roztworu równy jest powierzchni elektrod, między którymi znajduje się roztwór i które wytwarzają pole elektryczne, a długość odległości między tymi elektrodami.

W praktyce w pomiarach stosuje się wielkość zwaną stałą naczynka k , równą stosunkowi długości do przekroju słupa cieczy.

$$k = \frac{l}{A} \quad (9.8)$$

Wyznacza się ją dla danego naczynka elektrolitycznego z równania (9.9), wynikającego z połączenia równań (9.7) i (9.8), stosując roztwór elektrolitu o znanym przewodnictwie właściwym:

$$k = \frac{\kappa_e}{L} \quad (9.9)$$

Ze względu na to, że przewodnictwo właściwe roztworu zależy od stężenia jonów (czyli nośników ładunku), w chemii i farmacji często stosuje się inną wielkość charakteryzującą przewodnictwo roztworów – przewodnictwo molowe Λ_m , definiowane jako

$$\Lambda_m = \frac{\kappa_e}{c} \quad (9.10)$$

gdzie κ_e – przewodnictwo właściwe roztworu, c – stężenie molowe elektrolitu. Jednostką przewodnictwa molowego jest $\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), w praktyce często stosuje się jednostkę $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$.

Przewodnictwo molowe zostało wprowadzone jako wielkość niezależna od stężenia, charakteryzująca już nie roztwór o określonym stężeniu, ale dany elektrolit (np. KCl czy NaHCO₃). Natomiast w praktyce przewodnictwo molowe od stężenia zależy. Jednak ze względu na to, że wpływ stężenia na wartość przewodnictwa molowego w rozcieńczonych roztworach mocnych elektrolitów jest niewielki, często w przypadku roztworów, w których zaszła całkowita

dysocjacja, przyjmuje się przybliżenie $\Lambda_m \approx \Lambda_m^o$ (Λ_m^o – graniczne przewodnictwo molowe, czyli przewodnictwo roztworu nieskończenie rozcieńczonego, które jest już wielkością rzeczywiście niezależną od stężenia).

Graniczne przewodnictwo molowe, zgodnie z prawem niezależnej wędrówki jonów, jest wtedy równe

$$\Lambda_m^o = \nu_+ \lambda_+^o + \nu_- \lambda_-^o \quad (9.11)$$

gdzie ν_+ , ν_- współczynniki stechiometryczne odpowiednio kationu i anionu, λ_+^o , λ_-^o – graniczne przewodnictwa jonowe odpowiednio kationu i anionu.

Połączenie wzorów (9.10) i (9.11) prowadzi do zależności:

$$\kappa_e = \sum c_i \lambda_i^o \quad (9.12)$$

gdzie κ_e – przewodnictwo właściwe, c_i – stężenie i-tego jonu, λ_i^o – graniczne przewodnictwo jonowe i-tego jonu.

W przypadku roztworów słabych elektrolitów ($\alpha \ll 1$) nie następuje całkowita dysocjacja, i nie można przyjąć przybliżenia $\Lambda_m \approx \Lambda_m^o$. Stosuje się natomiast zależność:

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^o \quad (9.13)$$

gdzie α – stopień dysocjacji.

A zatem w przypadku słabych elektrolitów równanie (9.12) przyjmuje postać:

$$\kappa = \sum_j \alpha_j \left(\sum_i c_i \lambda_i^o \right) \quad (9.14)$$

gdzie κ – przewodnictwo właściwe roztworu, α_j – stopień dysocjacji j-tego elektrolitu (np kwasu), c_i – stężenie i-tego jonu w j-tym elektrolicie, λ_i^o – graniczne przewodnictwo jonowe i-tego jonu w j-tym elektrolicie.

Przykład 2.

Naczynko do pomiarów przewodnictwa napełniono roztworem 0,05 M KCl o przewodnictwie właściwym $\kappa_{e\text{KCl}} = 7,06 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Przewodnictwo roztworu zmierzone w tych warunkach wynosiło 17,7 mS. Następnie naczynko to napełniono roztworem soli sodowej 2-nitroinda-1,3-dionu o stężeniu 0,025 M i ponownie zmierzono przewodnictwo, tym razem równe 2,07 mS. Jakie jest przewodnictwo molowe soli sodowej 2-nitroinda-1,3-dionu w tych warunkach?

Rozwiązanie. Aby wyznaczyć przewodnictwo molowe roztworu o znanym stężeniu na podstawie pomiarów konduktometrycznych, należy najpierw wyznaczyć przewodnictwo właściwe tego roztworu. Do tego zaś potrzebna jest znajomość stałej naczynka, wyznaczona przez pomiar dla roztworu wzorcowego o znanym przewodnictwie właściwym – w tym przypadku jest to roztwór KCl o stężeniu 0,05 M.

Korzystamy ze wzoru (9.7)

$$k = \frac{\kappa_{e\text{KCl}}}{L} = \frac{7,06 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{17,7 \cdot 10^{-3} \text{ S}} = 3,99 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$$

Następnie z tego samego wzoru (po przekształceniu) wyliczamy przewodnictwo właściwe roztworu badanego:

$$\kappa_e = k \cdot L = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1} \cdot 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ S} = 8,55 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

a następnie obliczamy przewodnictwo molowe ze wzoru (9.10):

$$\Lambda_m = \frac{\kappa_e}{c} = \frac{8,242 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{0,025 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^3} = 3,297 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$$

Ogniwa

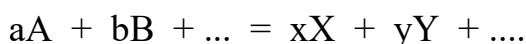
Ogniwo składa się z dwóch półogniw, definiowanych jako metal lub inny przewodzący materiał wraz z elektrolitem, w którym jest zanurzony, i innymi składnikami układu biorącymi udział w reakcji elektrodowej (reakcji półówkowej). Może to być reakcja redukcji lub utleniania.

Ogniwo galwaniczne to takie ogniwo, w którym reakcja zachodzi samorzutnie i jest źródłem pracy elektrycznej o wartości:

$$W_{\text{elektr}} = -n_e F \Delta\varphi \quad (9.15)$$

gdzie n_e – liczba elektronów uczestniczących w reakcji elektrodowej, F – stała Faradaya (równa ładunkowi 1 mola elektronów; $e^- \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96500 \text{ C/mol}$), $\Delta\varphi$ – różnica potencjałów na zaciskach ogniwa.

Jeśli reakcja przebiegająca w ogniwie opisana jest równaniem:



to zmiana entalpii swobodnej tej reakcji, zgodnie z równaniem (7.5), wynosi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad (9.16)$$

Po zastąpieniu aktywności stężeniami, co można zrobić z dobrym przybliżeniem dla roztworów o niskim stężeniu, równanie to przybiera postać:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} \quad (9.17)$$

Należy pamiętać, że stężenia w równaniu (9.19) odpowiadają danemu stanowi układu, nie muszą to być stężenia równowagowe.

Zmiana entalpii swobodnej jest równa maksymalnej pracy zewnętrznej (nieobjętościowej), która może być uzyskana w wyniku przeprowadzenia takiej reakcji. W przypadku ogniwa będzie to praca elektryczna ($\Delta G = W_{\text{elektr,max}}$). Maksymalną pracę elektryczną możemy uzyskać wtedy, gdy przez ogniwo nie płynie prąd. Jeżeli różnica potencjałów na zaciskach ogniwa w warunkach bezprądowych (tradycyjnie określana jako siła elektromotoryczna) ogniwa będzie oznaczona przez E (opcjonalnie stosowane jest oznaczenie SEM), to:

$$W_{\text{elektr,max}} = -n_e F E \quad (9.18)$$

czyli:

$$\Delta G = -n_e F E \quad (9.19)$$

Zależność (9.19) możemy zapisać też dla wartości standardowych:

$$\Delta G^{\circ} = -n_e F E^{\circ} \quad (9.20)$$

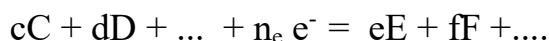
A zatem po podstawieniu równań (9.19) i (9.20) do równania (9.17) otrzymujemy:

$$-n_e F E = -n_e F E^{\circ} + RT \ln \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} \quad (9.21)$$

Po podzieleniu obu stron równania przez „ $-nF$ ” otrzymujemy:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots} \quad (9.22)$$

Równanie (9.22) to równanie Nernsta dla ogniwa galwanicznego. Można je też zapisać dla każdej reakcji półokwowej. Zwykle przyjmuje się konwencję zapisu równania Nernsta dla reakcji redukcji:



Potencjał półogniwa (czyli w rzeczywistości różnica potencjałów między zaciskami ogniwa, w którym jednym z półogniw jest standardowe półogniwo wodorowe, którego potencjał umownie został przyjęty za 0) oznaczany jest albo symbolem Π (jeśli różnicę potencjałów między zaciskami ogniwa w warunkach bezprądowych oznaczamy jako E), albo jako E (jeśli różnicę potencjałów między zaciskami ogniwa w warunkach bezprądowych oznaczamy jako SEM). Ponieważ powyżej jako oznaczenie różnicy potencjałów między zaciskami ogniwa w warunkach bezprądowych zastosowano symbol E , w tym rozdziale potencjał półogniwa będzie oznaczany jako Π . Zapis równania Nernsta dla półogniwa przyjmuje postać:

$$\Pi = \Pi_{red}^{\circ} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[E]^e \cdot [F]^f \cdot \dots}{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots} \quad (9.23)$$

Pomiary siły elektromotorycznej ogniów mają duże znaczenie dla termodynamicznej charakterystyki reakcji przebiegających w tych ogniach. Z wyrażenia na różniczkę zupełną $dG = Vdp - SdT$ (4.7) i właściwości różniczki zupełnej mamy:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

czyli dla reakcji:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

Skoro cząstkowa pochodna entalpii swobodnej reakcji względem temperatury, przy stałym ciśnieniu, równa jest entropii reakcji (z przeciwnym znakiem), to różniczkowanie równania (9.19) względem temperatury przy stałym ciśnieniu prowadzi do otrzymania wzoru na entropię reakcji:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

co daje:

$$-\Delta S = -n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

czyli:

$$\Delta S = n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (9.24)$$

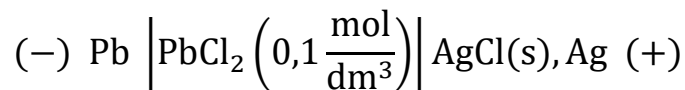
Eksperymentalne wyznaczenie pochodnej $(\partial E/\partial T)_p$ nie jest trudne – wymaga tylko pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa w zależności od temperatury.

Z równań (9.19) i (9.24) oraz równania $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ można otrzymać wyrażenie na entalpię reakcji elektrochemicznej przebiegającej w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S = -n_e F E + T n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \\ \Delta H &= n_e F \left[T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right] \end{aligned} \quad (9.25)$$

Przykład 3.

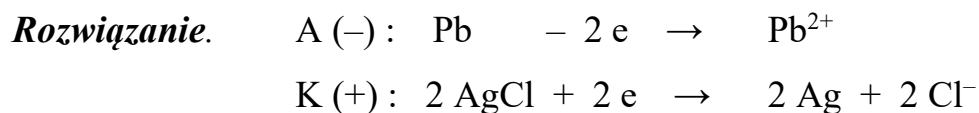
Siła elektromotoryczna ogniwa:



w temperaturze 298 K wynosi 0,490 V, a jego współczynnik temperaturowy:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0,000186 \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

Napisz równanie reakcji przebiegającej podczas rozładowania ogniwa oraz oblicz ΔG , ΔH i ΔS tej reakcji w temperaturze 298 K.



Parametry termodynamiczne policzymy ze wzorów – kolejno: a) (9.19), b) (9.25), c) (9.24)

$$\Delta G_{298} = -n_e F E = -2 \cdot 96500 \text{ C/mol} \cdot 0,490 \text{ V} = -94570 \text{ J/mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= n_e F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] = 2 \cdot 96500 \text{ C/mol} [298 \text{ K} \cdot (-0,000186 \text{ V/K}) \\ &- 0,490 \text{ V}] = -105268 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta S_{298} &= n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96500 \text{ C/mol} \cdot (-0,000186 \text{ V/K}) = \\ &= -35,90 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

Elektroliza

Elektroliza jest procesem elektrochemicznym, w którym doprowadzona z zewnątrz energia elektryczna zostaje zużyta na przeprowadzenie przemian chemicznych. Gdy różnica potencjałów elektrod jest bardziej dodatnia niż potencjał standardowy reakcji zachodzącej samorzutnie w ogniwie, „wymuszany” jest przebieg reakcji i, co za tym idzie, przepływ ładunku w przeciwnym kierunku niż w przypadku samorzutnej reakcji redoks. W pobliżu powierzchni elektrody zachodzi do wymiany elektronów w wyniku reakcji elektrodowej z udziałem jonów i cząsteczek obecnych w roztworze (lub samym rozpuszczalniku).

Przemiany zachodzące podczas elektrolizy ilościowo są opisywane przez prawa Faradaya:

I prawo Faradaya:

Masa substancji wydzielonej na elektrodzie proporcjonalna jest do ładunku, który przepłynął przez roztwór.

$$m = k \cdot q = k \cdot I \cdot t \quad (9.26)$$

gdzie: m – masa substancji wydzielonej na elektrodzie, k – współczynnik proporcjonalności, q – ładunek, który przepłynął przez roztwór, I – natężenie prądu płynącego podczas elektrolizy, t – czas elektrolizy.

Przy czym

$$k = \frac{M}{nF} \quad (9.27)$$

Po połączeniu równań (9.26) i (9.27) otrzymujemy

II prawo Faradaya:

Ładunek q potrzebny do wydzielenia lub wchłonięcia masy m jest dany zależnością:

$$q = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (9.28)$$

gdzie: M – masa molowa substancji wydzielonej na elektrodzie, n – liczba elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej, F – stała Faradaya.

Przykład 4.

W pracy Brillas i in. „Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode”, Chemosphere 58 (2005) 399-406, badano wykorzystanie elektrolizy do degradacji paracetamolu, w ramach oczyszczania wody z pozostałości leków. Mechanizm degradacji związany jest z reakcją leku z rodnikami hydroksylowymi powstającymi w wyniku elektrolitycznego utleniania wody (przy $pH \leq 7$). Elektrolizę prowadzono do momentu, kiedy stężenie paracetamolu osiągnęło wartość 0. Jaką masę rodników hydroksylowych należało wytworzyć, aby degradacji uległo 948 mg paracetamolu w temperaturze 35°C przy $pH = 3$, jeśli w tych warunkach elektroliza trwała 12 h przy zastosowanym natężeniu prądu 300 mA?

Rozwiązanie. Rozważana reakcja elektrodowa to:



Masa molowa rodnika hydroksylowego to 17 g/mol.

Z przekształcenia wzoru (9.28) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} m &= \frac{q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} = \frac{300 \text{ mA} \cdot 12 \text{ h} \cdot 17 \text{ g/mol}}{1 \cdot 96500 \text{ C/mol}} \\ &= \frac{300 \text{ mA} \cdot 12 \text{ h} \cdot 17 \text{ g/mol}}{1 \cdot 96500 \text{ C/mol}} = 0,634 \frac{10^{-3} \text{ C/s} \cdot 3600 \text{ s} \cdot \text{g}}{\text{C}} \\ &= 2,28 \text{ g} \end{aligned}$$

Odp. Wytworzono 2,28 g rodników hydroksylowych.

Zadania

9.1. Oblicz średni współczynnik aktywności wodnego roztworu soli sodowej kwasu feniloetylobarbiturowego o stężeniu $4 \cdot 10^{-3}$ M, którego siła jonowa μ , po dodaniu odpowiedniej ilości NaCl, wynosi 0,09. Porównaj wyniki otrzymane z wykorzystaniem granicznego i rozszerzonego Debye'a-Hückla. Dla wody w temperaturze 25 °C: $A = 0,509$; $B = 0,33 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Suma promieni jonowych dla rozważanego związku to $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

9.2. Oblicz wartość współczynnika aktywności dla roztworu amfetaminy (w postaci siarczanu, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$) o stężeniu $1,2 \cdot 10^{-3}$ M w roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,02 M.

9.3. W 25°C zmiareczkowano konduktometrycznie 100 ml HCl o stężeniu 0,01 M roztworem NaOH o stężeniu 0,1 M. Gdy naczynie pomiarowe napełniono 0,1 M roztworem KCl o przewodnictwie właściwym $0,01286 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, jego opór wynosił 29,6 Ω . Molowe przewodnictwa jonów są następujące:

$$\lambda_{\text{H}^+} = 350, \quad \lambda_{\text{OH}^-} = 200, \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50,1, \quad \lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Oblicz opór naczynia: a) na początku miareczkowania,
b) w punkcie zobojętnienia,
c) po dodaniu 20 ml NaOH.

9.4. Oblicz stopień dysocjacji fenolu w roztworze o stężeniu $1,5 \cdot 10^{-3}$ M oraz pH tego roztworu, wiedząc, że graniczne przewodnictwo molowe fenolu wynosi $38,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Przewodnictwo właściwe badanego roztworu wynosi $16,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (po odjęciu przewodnictwa rozpuszczalnika).

9.5.* Naczynie do pomiaru oporu napełniono: 1) wodą siarkowodorową; 2) roztworem KCl o stężeniu 0,02 mol/l. W 18°C opór wynosił: 1) 3763 Ω ; 2) 30,08 Ω . 50 ml wody siarkowodorowej odbarwiło 13,75 ml roztworu I_2 o stężeniu 0,1013 mol/dm³ (w czasie reakcji tworzy się wolna siarka).

Przewodnictwo właściwe roztworu 2) wynosi $0,002397 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, przewodnictwa molowe: $\lambda_{\text{H}^+} = 318$, $\lambda_{\text{SH}^-} = 62 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Znajdź stałą dysocjacji H_2S .

9.6. W temperaturze 298 K graniczne przewodnictwo molowe wodnych roztworów NH_4Cl , NaCl , NaOH wynosi odpowiednio $1,4970 \cdot 10^{-2}$; $1,2645 \cdot 10^{-2}$; $2,4780 \cdot 10^{-2}$ w $\text{m}^2 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Obliczyć graniczne przewodnictwo molowe wodnego roztworu amoniaku w tej samej temperaturze.

9.7. Przewodnictwo właściwe nasyconego roztworu AgCl w temperaturze 291 K wynosi $1,41 \cdot 10^{-4} \text{m}^{-1} \Omega^{-1}$. Obliczyć stężenie AgCl w roztworze nasyconym i iloczyn rozpuszczalności tej soli, jeżeli molowe przewodnictwa są następujące: $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

9.8.* Dla ogniwa $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 (a = 0,555) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ należy obliczyć stałą równowagi, ΔG , ΔS i ΔH reakcji zachodzącej w ogniwie w temperaturze 273 K, wiedząc, że siła elektromotoryczna tego ogniwa w temperaturze 0°C wynosi 1,015 V, a współczynnik temperaturowy:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0,000492 \frac{\text{V}}{\text{K}}.$$

9.9. Siła elektromotoryczna ogniwa $\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ w temperaturze 25°C wynosi 0,5356V. Współczynnik:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = +0,000145 \frac{\text{V}}{\text{K}}.$$

Zapisz równania połówkowe oraz równanie sumaryczne reakcji przebiegającej podczas wyładowania ogniwa. Oblicz ΔG oraz ΔH tej reakcji.

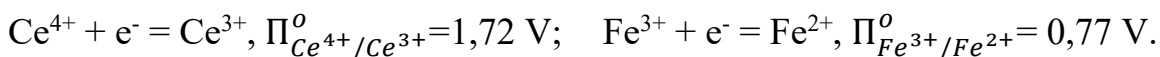
9.10. Siła elektromotoryczna ogniwa $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2(\text{aq}) \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ w temperaturze 25°C wynosi 0,6753 V. Współczynnik:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0,00065 \frac{\text{V}}{\text{K}}.$$

Napisz równania połówkowe i sumaryczne reakcji przebiegającej podczas wyładowania ogniwa. Oblicz ΔG , ΔH i ΔS tej reakcji w temperaturze 25°C.

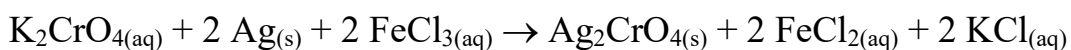
9.11. Standardowy potencjał układu Cr^{3+}/Cr wynosi $-0,74 \text{ V}$, a układu Cu^{2+}/Cu $+0,34 \text{ V}$. Zapisz schemat elektrochemiczny ogniwa i sumaryczne równanie reakcji. Oblicz standardową entalpię swobodną reakcji.

9.12. Standardowe potencjały redoks są następujące:



Zapisz równanie reakcji, oblicz stałą równowagi w temperaturze 25°C.

9.13. W temperaturze 25°C standardowa entalpia swobodna reakcji



wynosi $-62,5 \text{ kJ/mol}$. Oblicz potencjał standardowy pary redoks $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}/\text{Ag}$, CrO_4^{2-} . $\Pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ V}$.

9.14. Elektrode srebrową zanurzono w nasyconym roztworze bromku srebra (I). Drugą część ogniwa stanowiła standardowa elektroda wodorowa. Różnica potencjałów na zaciskach ogniwa w warunkach bezprądowych równa była $+0,44 \text{ V}$. Oblicz iloczyn rozpuszczalności AgBr w 25°C wiedząc, że $\Pi_{\text{Ag}^{3+}/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}$.

9.15. Oblicz SEM ogniwa złożonego z połączonych mostkiem elektrolitycznym elektrod: chlorosrebrowej ($\Pi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = +0,22 \text{ V}$), zanurzonej w 0,1 M roztworze KCl , i srebrowej ($\Pi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ V}$), zanurzonej w 0,01 M roztworze AgNO_3 , w temperaturze 70°C. Współczynnik temperaturowy:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = +0,00012 \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

Napisz równania połówkowe oraz równanie sumaryczne reakcji przebiegającej podczas wyładowania ogniwa. Oblicz stałą równowagi, ΔG oraz ΔH reakcji przebiegającej w ogniwie.

9.16. Oblicz iloczyn rozpuszczalności SnS w 25°C, korzystając z danych dla ogniwa złożonego z elektrody cynowej zanurzonej w nasyconym roztworze

siarczku cyny (II) i standardowej elektrody wodorowej. Różnica potencjałów na zaciskach ogniwa równa była 0,53 V. Zapisz równania oraz równanie sumaryczne reakcji przebiegającej podczas wyładowania ogniwa. Współczynnik temperaturowy dla tego ogniwa równy jest 0,3 mV/K, $\Pi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0,14$ V. Oblicz również ΔG i ΔH reakcji przebiegającej w tym ogniwie.

9.17. Elektrode niklową zanurzono w nasyconym roztworze węglanu niklu. Drugą część ogniwa stanowiła standardowa elektroda wodorowa. Różnica potencjałów na zaciskach ogniwa w warunkach bezprądowych równa była 0,37 V. Oblicz ΔG i ΔH dla reakcji w ogniwie, a także iloczyn rozpuszczalności NiCO_3 w 25°C. Zapisz równania półówkowe oraz równanie sumaryczne reakcji przebiegającej podczas wyładowania ogniwa. $\Pi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,25$ V, współczynnik temperaturowy dla tego ogniwa: 0,2 mV/K.

9.18. Zbudowano ogniwo złożone z elektrody chlorosrebrowej i elektrody redoks zbudowanej z blaszki platynowej zanurzonej w roztworze 0,01 M SnCl_4 i 0,001 M SnCl_2 (pełniące rolę anody), połączonych kluczem elektrolitycznym, w temperaturze 295 K. Potencjał standardowy półogniwa chlorosrebrowego wynosi +0,22 V, a potencjał standardowy półogniwa $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ to +0,15 V. Współczynnik temperaturowy dla tego ogniwa to 0,00041 V/K. Przewodnictwo właściwe roztworu KCl wynosi $0,00007495 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, graniczne przewodnictwo molowe jonów K^+ równe jest $73,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, jonów chlorkowych $76,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Zapisz schemat ogniwa, oblicz siłę elektromotoryczną, ΔG , ΔH i ΔS dla tego ogniwa.

9.19.* W 298 K siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa:

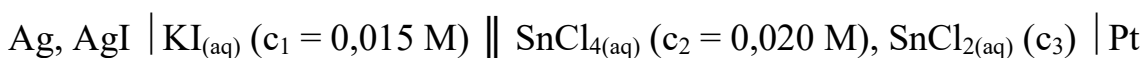


wynosi 382 mV. W zakresie temperatur 283 – 308 K SEM tego ogniwa zwiększa się o 0,4 mV przy podwyższeniu temperatury o 1 stopień. Obliczyć ΔH reakcji syntezy 1 mola Bi_2O_3 z pierwiastków w 298 K, jeżeli podczas

syntezy 1 mola wody z pierwiastków w tych samych warunkach wydziela się 238 kJ ciepła.

9.20. Znaleźć stałą równowagi reakcji: $\text{CdSO}_{4(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{ZnSO}_{4(\text{aq})} + \text{Cd}_{(\text{s})}$ w temperaturze 298 K mając dane potencjały standardowe półogniw: $\Pi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$ i $\Pi^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402 \text{ V}$. Obliczyć pracę związaną z tą reakcją (proces odwracalny, p, T = const), jeżeli $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$ i $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,125$.

9.21. Jakie będzie stężenie chlorku cyny (II) i stała równowagi reakcji w temperaturze 313 K dla reakcji przebiegającej w ogniwie:



jeżeli siła elektromotoryczna zmierzona w temperaturze 313 K równa była 414 mV, a stała równowagi tej reakcji w temperaturze 298 K wynosi $1,43 \cdot 10^{10}$? Napisz równania półowokowe oraz równanie reakcji sumarycznej przebiegającej w tym ogniwie. Średnia entalpia reakcji przebiegającej w tym ogniwie w zakresie temperatur 298-313 K równa jest $-76,3 \text{ kJ/mol}$.

9.22.** Oblicz masę miedzi wydzielonej na katodzie platynowej podczas elektrolizy wodnego roztworu CuSO_4 prądem o natężeniu 3A w czasie 30 minut.

9.23.** Oblicz natężenie prądu stosowanego podczas elektrolizy wodnego roztworu CuSO_4 , jeżeli na elektrodzie platynowej wydzielilo się 1,79 g miedzi w czasie 30 minut.

9.24.** Roztwór zawierający w litrze około 10^{-2} mola CdSO_4 , 10^{-2} mola ZnSO_4 oraz 0,5 mola H_2SO_4 poddano elektrolizie między elektrodami platynowymi, dokładnie mieszając i stosując małą gęstość prądu. W temperaturze doświadczenia równej 25°C potencjały normalne wynoszą: Zn^{2+}/Zn , $E^\circ = -0,76 \text{ V}$; Cd^{2+}/Cd , $E^\circ = -0,40 \text{ V}$.

a) Jaki metal wydzieli się najpierw na katodzie?

b) Jakie będzie jego stężenie, gdy drugi metal zacznie się wydzielać?

Odpowiedzi

Rozdział 1.

- 1.1. a) 7,43 kJ; -7,43 kJ; 0; 0. b) 42,54 kJ; -12,16 kJ; 30,41 kJ; 42,54 kJ.
c) 20,26 kJ; 0; 20,26 kJ; 28,36 kJ. 1.2. 3,20 atm; 1646 J.
1.3. a) 221,1 kJ; 221,1 kJ, 0.; b) 619,1 kJ; 442,2 kJ; - 176,9 kJ.
1.4. 16,6 kJ; 0; 16,6 kJ; 23,3 kJ. 1.5. 773,3 kJ. 1.6. $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; 682 K.
1.7. I: 419 J, 519 J, 0 J, 419 J; II: 3988 J, 4586 J, -600 J, 4586 J; suma: 4407 J, 5105 J, -600 J, 5005 J. 1.8. a) -9,78 J kJ; 9,78 kJ; 0; 0.; b) -15,47 kJ; -4,66 kJ; -10,80 kJ; -15,47 kJ. c) -6,58 kJ; 0; -6,58 kJ; -9,41 kJ.

Rozdział 2.

- 2.1. a) -75,4 kJ/mol.; b) -72,9 kJ/mol. 2.2. 31,5 kJ/mol. 2.3. 34,4 kJ.
2.4. 97,26 kJ. 2.5. -111 kJ. 2.6. -503,4 kJ/mol.
2.7. $\Delta H_T = -244347 - 29,75 T + 1,93 \cdot 10^{-2} T^2 \text{ J/mol.}$
2.8. -890,82 kJ/mol; -885,87 kJ/mol; -802,68 kJ/mol.
2.9. -206,2 kJ/mol; -198,8 kJ/mol. 2.10. 16,5 kJ / mol.
2.11. -113,97 kJ/mol.
2.12. $\Delta H_T = 91428 - 1,37 T - 5,31 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,544 \cdot 10^5 T^{-1}$; $\Delta H_{1000} = 84,8 \text{ kJ.}$
2.13. 2801,3 kJ; 933,8 kJ. 2.14. -24,74 kJ. 2.15. 282 g.
2.16. 1545 kJ. 2.17. 33,88 kJ 2.18. -35,3 kJ 2.19. 1042,5 kJ/mol.
2.20. -174,3 kJ; -175,5 kJ. 2.21. -4,4 kJ/mol.
2.22. 481,1 kJ; 967,7 J; 474,3 kJ. 2.23. 37,01 kJ/mol.
2.24. 2801,3 kJ; 2797,8 kJ.

Rozdział 3.

- 3.1. 41,45 J/K. 3.2. 8,57 J/K. 3.3. 136,5 J/(mol · K).
3.4. 3,4 J/K. 3.5. 7,56 J/K. 3.6. 203,63 J/K

- 3.7. -752 J ; 155 K . 3.8. $266,7 \text{ J/K}$.
- 3.9. $-1,26 \cdot 10^6 \text{ J}$; $3,19 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; 172 K . 3.10. 754 K ; 3825 J .
- 3.11. $136,9 \text{ J/K}$. 3.12. $-154,4 \text{ J / K}$. 3.13. $64,2 \text{ J / K}$.
- 3.14. $15,2 \text{ J/K}$. 3.15. $-131,1 \text{ kJ}$. 3.16. -1141 J/K .
- 3.17. $6,69 \text{ J/K}$. 3.18. $239,25 \text{ J/K}$. 3.19. $-103,38 \text{ J/K}$.
- 3.20. $-12,5 \text{ kJ}$; $22,9 \text{ kJ}$; $10,4 \text{ kJ}$; $14,5 \text{ kJ}$; $64,8 \text{ J/K}$; $0,18 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- 3.21. $11,5 \text{ J/K}$.

Rozdział 4.

- 4.1. Tak ($-3,0 \text{ kJ/mol}$). 4.2. 367 K . 4.3. Tak (-872 kJ/mol); (-872 kJ/mol).
- 4.4. a) 2873 J/mol ; b) grafit; c) tak (14950 atm). 4.5. tak; tak ($-30,5 \text{ kJ/mol}$).
- 4.6. $14,3 \text{ kJ/mol}$; nie; nie ($14,1 \text{ kJ/mol}$). 4.7. nie ($-97,3 \text{ kJ/mol}$).
- 4.8. $-108,3 \text{ J/mol}$; $-108,3 \text{ J/mol}$. 4.9. 2833 atm . 4.10. $-203,5 \text{ kJ/mol}$
- 4.11. $97,9 \text{ kJ}$. 4.12. (1). 4.13. bardzo słabo ($380 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$) i $386 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$).
- 4.14. tak ($-4,3 \text{ kJ/mol}$). 4.15. tak (-460 kJ/mol); tak (-457 kJ/mol)
- 4.16. -367 kJ . 4.17. $-6,5 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. 4.18. $-2,73 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.
- 4.19. $-128,4 \text{ kJ}$. 4.20. zdenaturowana; natywna

Rozdział 5.

- 5.1. $39,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$. 5.2. $0,965 \text{ g/cm}^3$. 5.3. $30,9 \text{ kJ /mol}$; $68,8^\circ\text{C}$.
- 5.4. $0,0347 \text{ K}$. 5.5. 10995 J /mol . 5.6. 70743 Pa . 5.7. $29,1 \text{ kJ/mol}$.
- 5.8. $28,4 \text{ kJ/mol}$. 5.9. $90,41 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $31,94 \text{ kJ/mol}$.
- 5.10. $0,038 \text{ K/Tr}$; $328,49 \text{ K}$ 5.11. 1228 Pa ; 262 Pa .
- 5.12. $6,1 \text{ kJ}$. 5.13. $432,19 \text{ K}$.

Rozdział 6.

- 6.1. $227,05 \text{ Tr}$; $84,26 \text{ Tr}$; $311,31 \text{ Tr}$. 6.2. $0,196$; $0,293$. 6.3. $23,53 \text{ Tr}$.
- 6.4. $16,84 \text{ Tr}$. 6.5. $226,9 \text{ g/mol}$. 6.6. 9824 J/mol .
- 6.7. $1,857 \text{ (K} \cdot \text{kg) /mol}$ 6.8. $305,75 \text{ g/mol}$ 6.9. $755,55 \text{ Tr}$.

- 6.10. 23,68 Tr. 6.11. $25,5 \cdot 10^5$ Pa. 6.12. 0,31 g; 2,3 g
 6.13. $1,92 \cdot 10^5$ Pa. 6.14. 344,3 g/mol 6.15. 720,4 Pa.
 6.16. -1565 Pa.

Rozdział 7.

- 7.1. 4% CO; 64% H₂O; 16% CO₂; 16% H₂.
 7.2. a) 0,845 mol; b) 0,543 mol; c) 0,667 mol.
 7.3. 17,19% C₂H₅Cl; 60,94% C₂H₄; 21,88% HCl. 7.4. 76,41 g/mol.
 7.5. 1,54; 0,527; 0,662. 7.6. 0,36 atm⁻². 7.7. $4,04 \cdot 10^{-6}$ Pa⁻¹.
 7.8. $5,87 \cdot 10^{-13}$; $1,18 \cdot 10^{-14}$ 7.9. 0,645. 7.10. NH₃, HBr po 50%.
 7.11. 0,0826 bar 7.12. $4,7 \cdot 10^7$ atm. 7.13. $1,39 \cdot 10^{89}$.
 7.14. W prawo (-9589 J/mol). 7.15. 216,66 Tr.
 7.16. 58,0 kJ/mol; 8,6 kJ/mol; 155,3 J/(mol · K). 7.17. 15,9 kJ/mol.
 7.18. $7,4 \cdot 10^{-16}$. 7.19. $\Delta H_T = 36868 - 20,6T + 1,05 \cdot 10^{-3}T^2$;
 $\ln K_p(T) = 22,5 - \frac{4436,6}{T} - 2,48 \ln T + 1,26 \cdot 10^{-4} T$.
 7.20. 0,187 N/m². 7.21. 167,8 kJ/mol; 89°C.
 7.22. 261,7 kJ/mol; 531,7°C. 7.23. 169,2 kJ/mol. 7.24. 153,76 kJ/mol.
 7.25. $2,03 \cdot 10^{-3}$ atm^{1/2} 7.26. 5,17. 7.27. 832,6 J; 0,55 M.

Rozdział 8.

- 8.1. $8,4 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹; 8252 s. 8.2. $6,13 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹. 8.3. 0,139 min⁻¹; 5 min.
 8.4. 11,6%; 80,32 dn. 8.5. $7,27 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹; 1260 s.
 8.6. I rząd; $6,84 \cdot 10^{-4}$ min⁻¹; 1013 min. 8.7. 3,13%. 8.8. 1286 s.
 8.9. $1,092 \cdot 10^{-2}$ dm³/(mol·s). 8.10. 10 dm³/(mol·s); 2,5 mol/(dm³·s).
 8.11. 27 min. 8.12. 1; 1; 2; 4; 8 dm⁹/(mol³·s).
 8.13. $1,27 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹; $2,02 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹; 88,5 kJ/mol. 8.14. 52,9 kJ/mol.
 8.15. 90,5 kJ/mol. 8.16. 282,2 K. 8.17. 358,70 K.
 8.18. 7771 dm³/mol; 1629 dm³/mol; 1195 J/mol; 112,86 kJ/mol

8.19. 1,5. **8.20.** 2,7 h. **8.21.** $6,81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $8,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.
8.22. 21,3 h; 0,069 mol. **8.23.** $0,0413 \text{ min}^{-1}$; 1,83; 8 K.
8.24. 24%; $7 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$.

Rozdział 9.

9.1. 0,70; 0,75. **9.2.** 0,87. **9.3.** a) $89,3 \Omega$; b) $331,3 \Omega$; c) $121,2 \Omega$.
9.4. $2,93 \cdot 10^{-4}$; 6,27. **9.5.** $9,12 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$. **9.6.** $2,7105 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
9.7. $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $1,04 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.
9.8. $2,16 \cdot 10^{37}$; $-195,9 \text{ kJ/mol}$; $-94,96 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $-221,82 \text{ kJ/mol}$.
9.9. $-103,37 \text{ kJ/mol}$; $-95,03 \text{ kJ/mol}$.
9.10. $-130,33 \text{ kJ/mol}$; $-167,72 \text{ kJ/mol}$; $-125,45 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.
9.11. $-625,32 \text{ kJ/mol}$. **9.12.** $1,195 \cdot 10^{16}$. **9.13.** 0,45 V.
9.14. $6,53 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$. **9.15.** 0,37 V; $3,37 \cdot 10^8$; $-35,7 \text{ kJ/mol}$; $-31,7 \text{ kJ/mol}$.
9.16. $8,8 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$; $-102,3 \text{ kJ/mol}$, $-90,8 \text{ kJ/mol}$.
9.17. $-71,4 \text{ kJ/mol}$; $-59,9 \text{ kJ/mol}$; $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$.
9.18. 0,23 V; $-44,4 \text{ kJ/mol}$; $-21,0 \text{ kJ/mol}$; $79,1 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. **9.19.** -562 kJ .
9.20. $1,65 \cdot 10^{12}$; $-81,6 \text{ kJ}$. **9.21.** $0,031 \text{ mol/dm}^3$; $3,27 \cdot 10^9$.
9.22. 1,79 g. **9.23.** 3A. **9.24.** a) kadm; b) $10^{-14} \text{ mol/dm}^3$.

Spis rysunków

Rys. 3.1. Graficzna ilustracja obliczania zmiany entropii	63
Rys. 4.1. Zależność entalpii swobodnej (energii Gibbsa) od stosunku substratów i produktów dla łatwo zachodzącej reakcji	87
Rys. 6.1. Zmniejszenie prężności pary wodnej nad roztworem spowodowane obecnością nielotnej substancji rozpuszczonej, zilustrowane dla sytuacji, kiedy ciśnienie zewnętrzne równe jest 1 atm.....	112
Rys. 8.1. Zależność energii swobodnej Gibbsa od postępu reakcji	135
Rys. 8.2. Graficzne wyznaczanie rzędu reakcji na podstawie zależności czasu połowicznej przemiany od stężenia początkowego	146
Rys. 8.3. Graficzny sposób wyznaczania energii aktywacji	147
Rys. 8.4. Przykładowa zależność stężenia produktu (A) i szybkości reakcji enzymatycznej (B) od czasu jej trwania.....	152
Rys. 8.5. Wykres zależności szybkości reakcji od stężenia substratu [S] – stężenie substratu, $V_{\max}$ – maksymalna szybkość reakcji przy maks. stężeniu [S].....	153

Spis tabel

Tabela 1.1. Ciepło molowe wodoru i azotu wyznaczone różnymi metodami.....	21
Tabela 4.1. Funkcje stanu i ich różniczki zupełne.....	82
Tabela 7.1. Analiza równania van't Hoffa.	126
Tabela 8.1. Wzory – kinetyka chemiczna	146