

Chemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok I stopnia studiów, semestr I
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Termochemia i stany skupienia

Cykl termodynamiczny

- W praktyce ilość energii wydzielanej lub pobieranej w wyniku zachodzenia reakcji oblicza się sumując jej etapy.
- Etapem może być dowolna reakcja/przemiana, nawet fikcyjna, byle znany był jej efekt energetyczny (większość prostych jest stabilizowana).

Np. reakcję $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ można rozbić na:

I etap: $C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}$,

II etap: $C_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

3

Funkcje stanu
- potencjały termodynamiczne

- Są tylko cztery funkcje stanu, zwane również **potencjałami termodynamicznymi** (dwie – energię wewnętrzną i entalpię poznaliśmy na poprzednich wykładach).
- Nie potrafimy obliczyć/zmierzyć bezwzględnych wartości potencjałów termodynamicznych, ale potrafimy mierzyć ich zmiany (przy czym od końcowej wartości funkcji odejmujemy początkową). Stąd w praktyce można posługiwać się tylko zmianami tych funkcji:
 - Energia wewnętrzna (ΔU);
 - Entalpia (ΔH);
 - Entalpia swobodna (ΔG);
 - Energia swobodna (ΔF).

5

Ile ciepła ma w sobie węgiel?

- Kaloryczność węgla (energetycznego) wynosi ok. 22 MJ / kg. Co to oznacza? Pomijając wilgoć i zanieczyszczenia, gdyby węgiel kamienny składał się tylko z atomów węgla, to mielibyśmy do czynienia z reakcją $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (w praktyce do kaloryczności dodaje się również egzotermiczne i endoenergetyczne efekty reakcji spalania zawartych w węglu azotu, siarki, itd.)
- Większość ciepła ze spalania węgla pochodzi właśnie z tej reakcji, a więc jest ona egzotermiczna (układ oddaje do otoczenia energię na sposób ciepła zmniejszając swoją energię wewnętrzną). Efekty cieplne tej samej reakcji mogą być jednak różne zależnie od warunków, w której ona przebiega.
- Szacowaniem efektów cieplnych reakcji zajmuje się termochemia.

2

Cykl termodynamiczny

- Etapy, na które zostanie rozbita reakcja, muszą sumarycznie tworzyć równanie reakcji.
- Rozbicie na etapy musi być takie, aby efektem każdego etapu była zmiana funkcji stanu.
- (przypomnienie) Funkcja stanu to wielkość fizyczna zależna od parametrów stanu (p, V, T, n_i). Przykładem może być energia wewnętrzna (U) lub entalpia (H). Zmiany funkcji stanu są niezależne od drogi przemiany a jedynie od stanu początkowego i końcowego. Stąd można reakcje rozbić na dowolnie dużo etapów (w taki sposób, aby efekt energetyczny każdego był znany).

4

Energia wewnętrzna

$$\Delta U = W + Q$$

(energia wewnętrzna, może zmienić się tylko na sposób ciepła i przez wykonanie pracy; praca może być objętościowa lub nieobjętościowa; na potrzeby tego wykładu, póki nie będzie napisane inaczej, przyjmujemy, że praca jest tylko objętościowa; $W = pV$)

W warunkach izochorycznych:

$$\Delta U = Q \quad (V = \text{const})$$

(praca objętościowa jest równa 0, skoro objętość ma się nie zmieniać), czyli zmiana energii wewnętrznej jest równa efektowi cieplnemu (efekty cieplne mierzy się w szczelnie zamkniętej komorze kalorymetru).

Jednak zwykle reakcje prowadzi się nie w warunkach izochorycznych, tylko izobarycznych (gdzie ciśnienie jest niezmiennie i np. jest równe atmosferycznemu – przypadek reakcji w niezamkniętej kolbie).

6

Entalpia

Dla warunków izobarycznych:

$\Delta U = Q - p\Delta V$ ($p = \text{const}$) (jeśli układ oddaje energię na sposób pracy, to ΔV jest dodatnie, a więc cały człon $-p\Delta V$ jest ujemny – energia jest oddawana do otoczenia; gdy ΔV jest ujemne, układ przyjmuje energię)

$$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV)$$

Człon $U + pV$ jest nazywany inaczej entalpią.

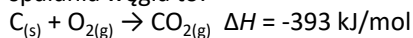
Entalpia jest to energia wymieniona w warunkach izobarycznych na sposób ciepła (energia wymieniona na sposób pracy jest wyłącznie pracą objętościową). Nazywana jest więc też efektem cieplnym reakcji (jest to w praktyce najczęściej stosowany sposób mierzenia efektu energetycznego reakcji).

$$H = U + pV \quad Q = \Delta H$$

7

Entalpia

Na przykład efekt cieplny reakcji spalania węgla to:



(ujemna wartość entalpii wynika z tego, że energia jest oddawana do otoczenia, a więc reakcja jest egzotermiczna)

Przeliczając węgiel jako 12 g/mol, można policzyć, że spalanie kilograma węgla ($1000 / 12 = 83,3$ mol) da efekt ok. 32,7 MJ ($393 \text{ kJ/mol} \cdot 83,3 \text{ mol} = 32737 \text{ kJ}$), co pokrywa się mniej więcej z wynikiem kaloryczności węgla kamiennego (zawierającego ok. 80% czystego pierwiastka, $32,7 \text{ MJ} \cdot 0,8 = 26,2 \text{ MJ}$, w rzeczywistości jest jeszcze niższa w wyniku dodatniej entalpii spalania niektórych innych składników węgla a także energii zużywanej na odparowanie np. wilgoci z węgla)

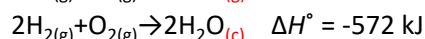
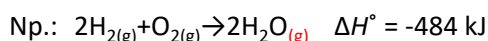
8

Entalpia

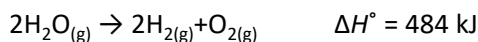
Standardowa entalpia reakcji (ΔH°) to zestandaryzowany efekt cieplny danej reakcji dla ustalonej stechiometrii równania (często minimalnych całkowitych wsp. stechiometrycznych), 100% wydajności reakcji, ciśnienia standardowego (1 bar) i standardowej temperatury (25°C), stanu standardowego substancji czystej, chyba, że reakcja nie zachodzi w temperaturze pokojowej (wówczas podaje się temperaturę, jakiej dotyczy ΔH° , gdyż normalnie entalpia zależy od temperatury).

9

Entalpia



Reakcje odwrotne do podanych mają tę samą entalpię, ale z odwrotnym znakiem:



Do rozłożenia pary wodnej na wodór i tlen trzeba włożyć dużo energii!

10

Entalpia

- Plan liczenia efektu cieplnego reakcji:

Substraty (mieszana reakcyjna przed reakcją w warunkach T, p) $\xrightarrow{\Delta_r H}$ Produkty (mieszana reakcyjna po reakcji w warunkach T, p)

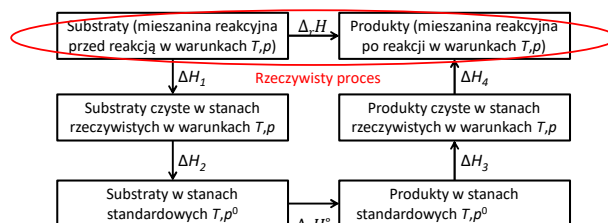
- Niestety takie dane właściwie nigdy nie są stabilizowane. Można jednak to policzyć używając innych danych tablicowych:

Substraty (stan standardowy) $\xrightarrow{\Delta_r H^\circ}$ Produkty (stan standardowy)

- W tablicach podawana jest entalpia dla warunków normalnych i w stanach standardowych. Niestety stan standardowy np. dla wody to ciecz, więc jeśli zachodzi reakcja z parą wodną, to trzeba przeliczyć entalpię na stan rzeczywisty (para wodna), tak samo dla produktu (jeśli produkt w rzeczywistości nie będzie w stanie podstawowym). Na koniec trzeba uwzględnić, że temperatura reakcji rzadko bywa temperaturą pokojową (więc trzeba „podgrzać” reagenty).

11

Entalpia dla procesu izotermicznego



ΔH_2 i ΔH_3 – efekty cieplne wynikające z różnic ciśnienia i przemian do doprowadzenia reagentów ze stanu standardowego do rzeczywistego;

ΔH_2 i ΔH_4 – entalpia mieszania (reagenty czyste vs mieszana reakcyjna, a więc roztwory kilku substancji naraz);

Ponadto należy uwzględnić zmiany temperatury potrzebne do uzyskania odpowiednich warunków kinetycznych (optymalnej równowagi) – tym jednak się zajmiemy przy okazji procesów przemysłowych.

12

Entalpia

- Jeśli podczas reakcji w warunkach izobarycznych zmienia się ilość reagentów gazowych (inna ilość moli substratów gazowych i produktów gazowych), to powinno się uwzględnić również tę pracę objętościową (na 1 mol różnicy między produktami a substratami gazowymi przypada ok. 2,3 kJ/mol różnicy). Zmienia ona energię wewnętrzną układu.
- W przypadku reakcji izochorycznej (szczelnie zamknięty reaktor) nie dochodzi do pracy objętościowej, tylko cały ten wkład wlicza się do entalpii (zwiększenie ciśnienia powoduje efekt cieplny).

13

Entalpia swobodna

- **Entalpia swobodna (G)** – przy stałych T i p to maksymalna ilość energii wymienionej na sposób pracy nieobjętościowej (np. elektrycznej), którą można uzyskać w przemianie.
- Entalpia swobodna jest stosowana w stosunku do reakcji chemicznych i przemian fazowych (stała temperatura – termostatowanie lub utrzymywanie rozpuszczalnika w stanie wrzenia, stałe ciśnienie – np. atmosferyczne, ale objętość może się zmieniać – np. niezamknięta kolba, a entropia oczywiście rośnie).
- Reakcja zachodzi samorzutnie przy danych T i p , jeśli $G_{\text{substr}} > G_{\text{prod}}$ w tych warunkach ($dG < 0$).

14

Entalpia swobodna

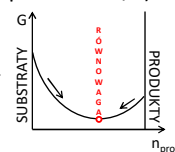
- Kryterium entalpii swobodnej jest często wykorzystywane do ustalania kierunku reakcji (ustalania miejsca równowagi reakcji chemicznej). Inaczej mówiąc, czy proces przy danych warunkach początkowych będzie zachodził spontanicznie. Może być do tego użyty którykolwiek z potencjałów termodynamicznych (zależnie od wieżów, czyli od tego, które parametry są stałe).
- Substraty dążą do zamiany w produkty aby obniżyć własną energię (pomijając wzrost entropii). Aby zaszła reakcja, musi spaść sumaryczna energia reagentów (pomijając chwilowy wzrost energii potrzebnej do rozpoczęcia reakcji).
- Funkcja ΔG ma swoje minimum i właśnie w tym miejscu znajduje się równowaga (znana nam już z kinetyki). Kierunek reakcji zależy od stanu początkowego (w którym kierunku układ musi dążyć do minimum funkcji).

15

Entalpia swobodna

- Entalpia reakcji spontanicznej w warunkach stałych T i p będzie spadała aż do osiągnięcia minimum, kiedy to reakcja się zatrzyma (osiągnie równowagę).
- Z ogólnego warunku spontaniczności (wzrost entropii musi być szybszy od tempa wymiany ciepła $dS \geq dQ/T$):

$$\begin{aligned}dS - (dU - dW)/T &\geq 0 \\TdS - dU + dW &\geq 0 \quad (\text{dla stałego } T > 0) \\TdS - dU + d(pV) &\geq 0 \quad (\text{dla nieelektrochem. układu } W = pV) \\TdS - d(U + pV) &\geq 0 \\dH - TdS &\leq 0 \quad (H = U + pV) \\d(H - TS) &\leq 0\end{aligned}$$



Entalpia swobodna zdefiniowana jest jako $G = H - TS$, więc warunkiem spontaniczności w warunkach izotermiczno-izobarycznych jest $dG \leq 0$ (póki G może spadać, to proces jest spontaniczny i może przebiegać dalej)

16

Energia swobodna

- **Energia swobodna (F)** - Część energii wewnętrznej, która przy stałych T i V może być uwolniona poza układ na sposób zarówno ciepła jak i pracy (objętościowej i nieobjętościowej).
- Zmianę energii swobodnej można łatwo wyznaczyć, gdyż zależy od T , V i n . Kryterium energii swobodnej używa się niekiedy przy reakcjach prowadzonych w zmieniających się warunkach lub w elektrochemii.

17

Energia swobodna

Z ogólnego warunku spontaniczności

$$\begin{aligned}dS - (dU - dW)/T &\geq 0 \\TdS - dU + dW &\geq 0 \\d(U - TS) &\leq dW\end{aligned}$$

Energię swobodną definiujemy jako $F = U - TS$

$$\begin{aligned}dF &\leq dW \\dF &\leq -pdV \quad (\text{jeśli rozpatrujemy tylko pracę objętościową}) \\dF &\leq 0\end{aligned}$$

Czyli warunkiem spontaniczności procesu przy stałych T i V jest spadek energii swobodnej.

18

Spontaniczność procesów

Podsumowując warunki spontaniczności zależne od więzów:

$$V = \text{const}, S = \text{const} \quad dU \leq 0$$

$$S = \text{const}, p = \text{const} \quad dH \leq 0$$

$$p = \text{const}, T = \text{const} \quad dG \leq 0$$

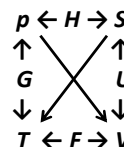
$$T = \text{const}, V = \text{const} \quad dF \leq 0$$

Można z tego utworzyć łatwą do zapamiętania konstrukcję.

19

Potencjały termodynamiczne

Kwadrat potencjałów termodynamicznych (oznaczanych ogólnie Y) na krawędziach ma potencjały termodynamiczne, w wierzchołkach więzy (parametry stanu), przy których te potencjały są funkcją optymalizującą (dla nich warunek spontaniczności to $dY \leq 0$).



Aby łatwo zapamiętać układ kwadratu istnieje zdanie (zaczynające się od prawego dolnego rogu i idzie w ruchu przeciwnym do wskazówek zegara): **V**icekonsul **U**rugwaju **S**tary **H**rabia **P**afnucy **G**ryź **T**warde **F**istaszki.

20

Potencjały termodynamiczne

Kwadrat umożliwia łatwe zapamiętanie różniczek zupełnych tych potencjałów:

$$dU = TdS - pdV \quad dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad dF = -SdT - pdV$$

Oraz pochodne cząstkowe tych potencjałów:

$(\partial U/\partial V)_S = -p$	$(\partial U/\partial S)_V = T$	
$(\partial H/\partial S)_p = T$	$(\partial H/\partial p)_S = V$	
$(\partial G/\partial p)_T = V$	$(\partial G/\partial T)_p = -S$	
$(\partial F/\partial T)_V = -S$	$(\partial F/\partial V)_T = -p$	

21

Spontaniczność a szybkość

Spontaniczność i kierunek reakcji/procesu można przewidzieć na podstawie warunków początkowych i znajomości efektów cieplnych reakcji. Termodynamika odpowiada jednak na inne pytania niż kinetyka. Dane termodynamiczne pozwalają określić „czy”, ale nie pozwalają określić „jak szybko” (tym zajmuje się kinetyka). W rzeczywistości może się zdarzyć, że termodynamicznie spontaniczna reakcja nie zachodzi – tzn. zachodzi, ale tak wolno, że nie ma to praktycznego znaczenia.

22

Stany metastabilne

- Stan ustalony, który się nie zmienia (w praktyce) ze względu na zbyt małą szybkość procesu to stan metastabilny.
- Popularnym przykładem są diamenty (ale i kilka innych minerałów), które zostały utworzone pod wpływem ogromnych ciśnień i temperatur. W warunkach pokojowych (T, p) to grafit jest stabilną formą węgla a diamenty są metastabilne. Przemiana diament-grafit w warunkach pokojowych trwa miliardy lat. W wysokich temperaturach szybkość tej przemiany może jednak znacząco wzrosnąć.

23

Stany metastabilne

- Innym rodzajem metastabilności są cieczy przechłodzone/przegrzane. Do krystalizacji lub wrzenia (np. wody) potrzebny jest bodziec pozwalający na zarodkowanie kryształka lodu (lub pęcherzyka gazu).
- Funkcję tego bodźca pełni zwykle zanieczyszczenie lub inna nieidealność (np. nierówność ścianek naczynia, drgania, itd.). Jeśli jednak weźmie się odpowiednio czystą ciecz (np. redestylowaną) w bardzo gładkim naczyniu (w sensie mikroskopowym) a następnie bardzo powoli będzie się zmieniało temperaturę (dodatkowo trzeba unikać drgań naczynia, nierównego rozchodzenia się ciepła, itd.), można uzyskać wodę ciekłą o temperaturze poniżej 0°C lub powyżej 100°C .

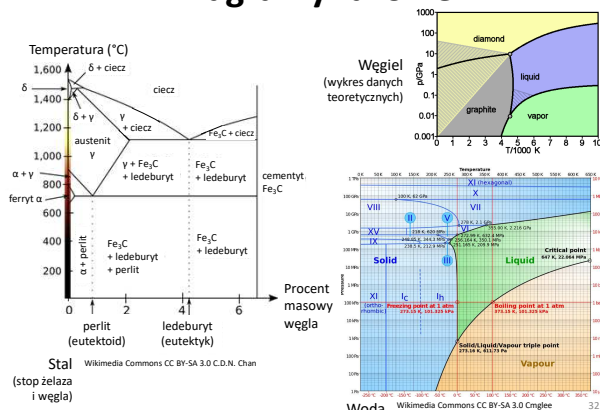
24

Diagramy fazowe

- Oprócz diagramów fazowych substancji czystych (pierwiastków, związków) istnieją także diagramy mieszanin (np. stopów), gdzie dodatkową zmienną jest skład (udział jednego ze składników).
- Ze względu na trudności z odczytem i zapisywaniem przestrzennych wykresów (zwłaszcza powyżej trzech wymiarów) wybiera się zwykle dwa najważniejsze parametry przy stałym trzecim (ew. seria wykresów przy różnych wartościach trzeciego). Jeśli składników jest więcej, można użyć wykresu trójkątnego lub rzutu izometrycznego na wykres przestrzenny.

31

Diagramy fazowe



Woda
Wikimedia Commons CC BY-SA 3.0 Cmglee 32

Parowanie

Każda ciecz posiada nad swoją powierzchnią swoje opary. Przy danej temperaturze będzie dążyła do stałej wartości ciśnienia (ciśnienie jednego ze składników gazowych nazywamy **prężnością** lub **ciśnieniem cząstkowym**, prężności się dodają do sumarycznego ciśnienia mieszaniny gazowej) tej pary - tzw. **prężności pary nasyconej**. Oczywiście aby uzyskać to ciśnienie potrzebna jest stała objętość. Jeśli mamy szklanę z wodą na powietrzu, to ruch powietrza/wiatr „wywiewa” parę wodną znad wody. Woda nie jest w stanie uzyskać ciśnienia, więc cały czas odparowuje, aż w końcu odparuje cała. Jeśli jednak woda znajduje się w butelce, to woda osiągnie po jakimś czasie prężność par w danej temperaturze i przestanie dalej odparowywać.

33

Wrzenie

Wrzenie ma miejsce, gdy ciśnienie atmosfery jest mniejsze niż prężność par cieczy w danej temperaturze. Można to osiągnąć poprzez zwiększanie temperatury (prężność par zwiększa się z temperaturą) tak długo, aż prężność par w danej temperaturze przekroczy ciśnienie atmosfery (dla wody w $T = 100^{\circ}\text{C}$ prężność par wody to $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ hPa}$).

Druga możliwość to obniżanie ciśnienia (np. w wysokich górach ciśnienie atmosferyczne jest niższe, więc woda gotuje się w niższej temperaturze), co jest wykorzystywane w suszarkach próżniowych. Oczywiście obie metody można łączyć.

34

Wrzenie

- Obniżanie ciśnienia i podwyższanie temperatury to podstawa działania **suszarek próżniowych** (przy użyciu **pompy rotacyjnej** $p < 10 \text{ Pa}$) i **wyparek rotacyjnych** (przy użyciu **pompki wodnej** $p \approx 2000 \text{ Pa}$).
- Pozwala to **suszyć materiał** (rozdzielać ciecz od ciała stałego) bez użycia wysokich temperatur (aby nie rozłożyć lub nie stopić ciała stałego).
- Aby oszacować spadek temperatury wrzenia przy zmniejszonym ciśnieniu, używa się reguły Troutona.

35

Reguła Troutona

- Wzór służący do obliczania temperatury wrzenia cieczy pod zadanym ciśnieniem:
$$T = T_{\text{wrz}} \frac{X}{X - \ln\left(\frac{p}{p_{\text{atm}}}\right)}$$
 - Wzór służący do obliczania prężności pary nasyconej pod zadaną temperaturą:
$$\ln\left(\frac{p}{p_{\text{atm}}}\right) = -X \left(\frac{T_{\text{wrz}} - T}{T}\right)$$
- p_{atm} – ciśnienie atmosferyczne (101325 Pa);
 T_{wrz} – temperatura wrzenia cieczy pod p_{atm} ;
 T – temperatura zadana/szukana; p – ciśnienie zadane/szukane;
 X – współczynnik ($\Delta_p S/R$) wynikający z Reguły Troutona.
- Reguła Troutona mówi, że dla większości cieczy ten **wsp. wynosi 10,3** (nieliczącymi wyjątkami spośród często występujących cieczy są woda: 13,1; metanol: 12,6; kwas octowy: 7,4).

36

Reguła Troutona

I Przykład: Do jakiej temperatury spadnie T_{wrz} wody pod ciśnieniem 2000 Pa (osiągalne za pomocą zwykłej pompki wodnej)?

$$T = T_{\text{wrz}} \cdot X / (X - \ln(P/P_{\text{atm}})) = 373 \cdot 13,1 / (13,1 - \ln(2/101)) = 373 \cdot 13,1 / (13,1 + 3,9) = 373 \cdot 0,77 = 287 \text{ [K]} \text{ (czyli ok. } 14^\circ\text{C)}$$

II Przykład: Mamy roztwór związku ABC w cykloheksanie (np. przesącz po oczyszczeniu po reakcji). Związek ABC jest nietrwały w temperaturach powyżej 50°C . Jakie musi być

minimalne ciśnienie, żeby suszyć związek ABC (doprowadzić cykloheksan do wrzenia) z zachowaniem marginesu względem ABC, $T = 40^\circ\text{C} = 313 \text{ K}$, $T_{\text{wrz(cykloheksan)}} = 81^\circ\text{C} = 354 \text{ K}$?

$$\ln(p/p_{\text{atm}}) = -10,3 \cdot (354 - 313) / 313 = -10,3 \cdot 0,13 = -1,35$$

$$p/p_{\text{atm}} = \exp(-1,35) = 0,259 \quad p \approx 25900 \text{ Pa} = 259 \text{ mbar}$$

37

Ściskanie ciał stałych i cieczy

Diagramy fazowe pokazują efekty ściskania ciał stałych. Wprawdzie efekt jest ten znacznie mniejszy od tego dla gazów, jednak jest on mierzalny. Rozróżniamy trzy współczynniki termoeelastyczne:

- **Izobaryczny współczynnik rozszerzalności cieplnej (α)**
(najbardziej znany ze względu na praktyczne wykorzystanie w budownictwie, rozwieszaniu kabli energetycznych i kolejowych przewodów trakcyjnych)
 $\alpha(T-T_0) = \ln(V/V_0)$;
- **Izotermiczny współczynnik ściśliwości (κ)**
 $\kappa(p-p_0) = -\ln(V/V_0)$;
- **Izochoryczny współczynnik prężności (β)**
 $\beta = \alpha/\kappa$.
(T_0 – temperatura 25C; p_0 – ciśnienie atmosferyczne = 1 atm)

38

Ściskanie ciał stałych i cieczy

Dane dla miedzi (kable – należy uwzględnić rozszerzanie i kurczenie się dając odpowiedni zapas):

$$\alpha = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 7,8 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$$

Dane dla rtęci (stare termometry, względnie stały względem temperatury współczynnik rozszerzalności cieplnej wykorzystuje się do mierzenia temperatury):

$$\alpha = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

Dane dla wody:

$$\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \kappa = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

Inne konsekwencje: w przypadku przedmiotów mających wytrzymać szok termiczny należy dobrać materiały o jak najmniejszym α (np. szkło żaroodporne). Wymagany bufor pozostawiony w szczelnie zamkniętych pojemnikach zawierających ciecz (np. akumulatory).

39