R. Hołyst • A. Poniewierski

# TERMODYNAMIKA W ZADANIACH

**R. Hołyst • A. Poniewierski**

# TERMODYNAMIKA W ZADANIACH

Warszawa 2007

# Spis treści

# Przedmowa

Autorzy niniejszego opracowania są pracownikami Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, zajmującymi się zastosowaniami i podstawami fizyki statystycznej. Termodynamikę stosują często w swoich badaniach nad tzw. *miękką materią*, do której zaliczają się m. in. polimery, ciekłe kryształy i żele.

Poniższy zbiór zadań powstał w oparciu o ćwiczenia prowadzone w ramach zajęć z chemii i fizyki dla II roku makrokierunku Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego – Szkoły Nauk Ścisłych – Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego. Idea napisania zbioru zadań z rozwiązaniami, zawierającego niezbędne wprowadzenie do poruszanej tematyki oraz obszerne komentarze i objaśnienia, powstała wraz z „nową" koncepcją nauczania studentów. Kładzie się w niej większy nacisk na samodzielną pracę i własne przemyślenia, dzięki czemu można poświęcić ćwiczenia na analizę tych problemów, które studenci uważają za najtrudniejsze. Tematycznie zbiór zadań jest ściśle związany z materiałem zawartym w I i II części podręcznika *„Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów"* (6). W oparciu o te dwie pozycje można poprowadzić wykład z termodynamiki, wraz z ćwiczeniami, na dosyć elementarnym poziomie. Dołączone rozwiązania ułatwią studentom samodzielne przemyślenie przeczytanego materiału. Wykład i ćwiczenia można w ten sposób przekształcić z suchego sprawozdania wykładowcy w forum wymiany myśli. Przypomnijmy, że taka właśnie idea legła u podstaw założonych przez Napoleona elitarnych

Grandes Écoles we Francji, jako remedium na skostniały system edukacji z czasów królestwa.

Wytłumaczenie czym jest temperatura czy energia jest w gruncie rzeczy równie trudne jak wyjaśnienie pojęcia entropii, entalpii czy potencjału chemicznego. Chociaż z temperaturą stykamy się na codzień, nie oznacza to wcale, że jest ona bardziej elementarnym pojęciem niż potencjał chemiczny czy entropia. Celem tego zbioru zadań jest m. in. pokazanie, jak posługiwać się, liczyć lub wyznaczać eksperymentalnie wymienione wielkości fizyczne. Nie trzeba chyba przekonywać, że bez rozwiązania sporej liczby zadań, a przynajmniej prześledzenia rozwiązań, nie jest możliwe zrozumienie aparatu pojęciowego termodynamiki ani posługiwanie się nim, tak jak do prowadzenia samochodu nie wystarcza sama teoria i znajomość przepisów, gdyż nic nie zastąpi godzin spędzonych „za kółkiem". Staraliśmy się wyłożyć podstawy termodynamiki, wraz z przykładami zastosowań, w możliwie ścisły, a zarazem przystępny sposób. W celu ułatwienia korzystania ze zbioru każdy rodział rozpoczyna się krótkim wstępem, tak by w miarę możliwości nasza książka stanowiła zamkniętą całość. Gorąco zachęcamy do przeczytania tych wstępów przed przystąpieniem do rozwiązywania zadań.

Do napisania tej książki zachęciło nas przychylne przyjęcie wspomnianego wyżej podręcznika (6), wyrażone m. in. przez jego recenzentów [1] – wybitnych uczonych – wykładowców z Polski (z Uniwersytetów: Warszawskiego, Jagiellońskiego, Marii Curie-Skłodowskiej i z Politechniki Poznańskiej), z Anglii (Cambridge), z USA (Northwestern) oraz z Francji (Orsay). W recenzjach znalazły się też sugestie uzupełnienia podręcznika rozwiązaniami zadań. Wychodząc naprzeciw tym oczekiwaniom i uwzględniając dotychczasowe doświadczenia w pracy ze studentami, przygotowaliśmy niniejszy zbiór zadań.

[1] *http://www.ichf.edu.pl/Dep3.html/recenzje.html*

# Rozdział 1

# Ekstensywne parametry stanu: objętość, energia i liczba moli

W termodynamice chemicznej podstawowym pojęciem jest pojęcie równowagi termodynamicznej. Stanem równowagi termodynamicznej nazywamy stan układu (układ to umownie wyodrębniona część świata), którego parametry nie zależą od czasu (stan stacjonarny), i w którym nie występują makroskopowe przepływy.

Podstawowy postulat termodynamiki mówi, że każdy układ izolowany (nie oddziałujący z otoczeniem) osiągnie stan równowagi. Termodynamika zajmuje się tylko stanami równowagi, a nie procesami, które doprowadziły układ do stanu równowagi. Jest to niezwykle ważna obserwacja, gdyż ogranicza nasze rozważania i eliminuje mnóstwo technicznych komplikacji, jakie możemy napotkać przy określaniu warunków, w jakich układ osiągał stan równowagi. Tak więc przedmiotem naszych zainteresowań i rozważań będą parametry opisujące stan równowagi, związki między nimi - zwane równaniami stanu - oraz zmiany tych parametrów przy zmianie stanu równowagi układu. Należy podkreślić, że w termodynamice nie określa się bezwzględnych wielkości, a tylko ich zmiany względem pewnych stanów odniesienia. W ogólności możemy powiedzieć, że termodynamika nie zajmuje się procesami, które doprowadziły do danego stanu równowagi, a tylko stanem początkowym i końcowym procesu (są to stany równowagi z definicji) oraz zmianą parametrów w procesie.

Zacznijmy od ustalenia, jakie parametry są potrzebne, aby w pełni opisać stan równowagi termodynamicznej układu. Określenie jakie parametry i ile parametrów potrzeba do określenia stanu równowagi zajęło naukowcom 300 lat, tj. od czasów Galileusza do czasów Helmholtza. Dzisiaj wiemy, że tylko kilka parametrów określa stan równowagi. Dla czystej substancji są to: objętość, energia wewnętrzna oraz ilość substancji (podawana w molach). Wszystkie inne zmienne opisujące własności układu w stanie równowagi termodynamicznej można wyrazić jako funkcje stanu, tzn. jako funkcje tych trzech parametrów.

Pierwszym parametrem stanu równowagi termodynamicznej, który omówimy, jest objętość, $V$. Jednostką objętości jest $\mathrm{m}^3$. Często podaje się objętość gazów i cieczy w litrach (l): $1\,\mathrm{l} = 1000$ $\mathrm{cm}^3 = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$. Objętość, jak każdy parametr termodynamiczny, może się zmieniać, gdy zmienia się stan równowagi. Załóżmy, że przeprowadziliśmy układ ze stanu równowagi $p$ do stanu $k$; $p$ oznacza stan początkowy, a $k$ końcowy. Objętość pierwszego stanu oznaczymy $V_p$, a drugiego stanu $V_k$. O ile zmieniła się objętość układu? Jest to typowe pytanie, jakie zadajemy w termodynamice, tzn. pytanie o zmianę jakiejś wielkości. Zmianę danej wielkości oznaczamy, dodając przed nazwą tej wielkości grecką literę $\Delta$. I tak z definicji zmiana objętości, $V$, przy przemianie od stanu $p$ do stanu $k$ jest dana przez

$$\Delta V = V_k - V_p,$$

Jeżeli końcowy stan równowagi jest infinitezymalnie blisko (nieskończenie blisko) początkowego stanu równowagi, to wtedy przyrost objętości jest także infinitezymalnie mały, co zapisujemy w następującej postaci:

$$dV = V_k - V_p.$$

W danej objętości możemy zmieścić różne ilości substancji. Dla przykładu 1 mol $C_2H_5OH$ w fazie gazowej pod ciśnieniem 1 atm zajmuje około 22 litry i zawiera w przybliżeniu tę samą ilość materii (liczbę cząsteczek) co ciecz $C_2H_5OH$ w objętości około 50 ml (ml=mililitr=$10^{-3}$ litra). Stąd wynika, że kolejnym niezależnym parametrem charakteryzującym stan równowagi jest ilość materii. Dla określenia ilości materii posługujemy się na codzień masą (a właściwie ciężarem) ciała i w pierwszym przybliżeniu wydawałoby się, że jest to dobrze wybrany parametr. Jednak okazało się, że z punktu widzenia stechiometrii reakcji chemicznych pojęcie masy nie jest wygodnym sposobem określania ilości materii. Już w 1811 roku Amadeo Avogadro podał hipotezę, w myśl której gaz zajmujący określoną objętość w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem zawiera zawsze taką samą ilość materii niezależnie od rodzaju gazu. Ta sama ilość była rozumiana w sensie stechiometrii reakcji chemicznych; dla przykładu jedna porcja $H_2$ i pół porcji $O_2$ dają w wyniku reakcji jedną porcję $H_2O$. W czasach Avogadro porcja była mierzona objętościowo, ale równocześnie ta sama porcja określała liczbę moli. Na początku XIX wieku nie wiedziano, że materia jest ziarnista i składa się z atomów i cząsteczek, stąd też nie wiedziano, że materię można mierzyć w sztukach, np. 100 atomów Ar lub 200 cząsteczek $H_2O$. Pomimo tego udało się wprowadzić pojęcie mola jako ilości substancji, podając de facto liczbę materii w sztukach. Przy tym 1 mol substancji jest to ogromna liczba $6,022 \times 10^{23}$ sztuk najmniejszych elementów tworzących tę substancję (atomów, cząsteczek etc.). Oczywiście wiedza ta nie była dana twórcom pojęcia mola, a wynikała jedynie z analizy stechiometrii reakcji. W pojęciu mola jako ilości substancji jest zawarta informacja o ziarnistości materii. Widać także dlaczego masa nie jest wygodnym parametrem do opisu ilości materii w reakcjach chemicznych; w przypadku reakcji spalania węgla $C + O_2 \rightarrow CO_2$ jedna porcja (mol) węgla i jedna porcja tlenu daje jedną porcję dwutlenku węgla, lub 12 g C i 32 g $O_2$ dają 44 g $CO_2$. W przypadku masy nie zauważamy żadnych prostych proporcji, które widać, gdy ilość materii określamy w molach. Co więcej, w XVIII wieku, gdy tworzyło się pojęcie mola, wielu chemików przeprowadzało reakcje w gazach, przy czym podawało się wtedy objętość użytego gazu w reakcji, a nie jego całkowitą masę.

Jeśli układ zawiera więcej niż jeden pierwiastek lub związek chemiczny, to aby określić skład mieszaniny, należy podać liczby moli wszystkich składników, $n_i$, gdzie $i = 1, 2, 3, \ldots$ numeruje składniki mieszaniny. Zmianę liczby moli $i$-tego składnika oznaczamy przez

$$\Delta n_i = n_{i,k} - n_{i,p},$$

gdzie $n_{i,k}$ jest liczbą moli $i$-tego składnika w końcowym stanie równowagi, a $n_{i,p}$ w początkowym stanie równowagi. $\Delta n_i$ nie zależy od tego, w wyniku jakiego procesu układ przeszedł od stanu początkowego do stanu końcowego. W układzie jednoskładnikowym podajemy zmianę $n$ bez wskaźnika jako $\Delta n$. Jeżeli końcowy stan równowagi jest infinitezymalnie blisko początkowego stanu równowagi, to wtedy przyrost liczby moli jest infinitezymalnie mały, co zapisujemy w następującej postaci:

$$dn_i = n_{i,k} - n_{i,p}.$$

Będziemy rozważali wiele sytuacji, gdy kolejne stany równowagi są infinitezymalnie blisko siebie, tak że można tworzyć ciąg takich stanów równowagi.

Ostatnim parametrem, który charakteryzuje układ, jest jego energia wewnętrzna. Zmianę energii przy przejściu od stanu początkowego do stanu końcowego określamy przez

$$\Delta U = U_k - U_p.$$

Jeżeli końcowy stan równowagi jest infinitezymalnie blisko początkowego stanu równowagi, to przyrost energii jest infinitezymalnie mały, co zapisujemy w następującej postaci:

$$dU = U_k - U_p.$$

Jednostką energii jest dżul (1 J=1 N m). Inną jednostką energii w termodynamice jest kaloria (1 cal=4,184 J). Przy rozpatrywaniu energii i entalpii jonizacji oraz energii wydzielanej w reakcjach jądrowych używa się jednostki eV (elektronowolt). Jest to energia, jaką ma ładunek jednego elektronu, $e$, w polu elektrycznym o potencjale 1 V (1 eV=$1,6 \times 10^{-19}$ J). Pojęcie energii jest pojęciem pierwotnym i ani fizyka, ani chemia nie dają nam odpowiedzi na pytanie czym jest energia, za to pokazują, jak obliczać i mierzyć energię układu. Znamy energię kinetyczną ciał i energię grawitacyjną. Potrafimy obliczać energię ładunków w polu elektrycznym i energię magnesów w polu magnetycznym. W termodynamice również pojawiają się wzory, które pozwalają nam obliczać zmiany energii, np. w wyniku podgrzania układu.

Przykłady wzorów na obliczanie energii, E, podajemy poniżej. Energia kinetyczna ciała o masie $m$ poruszającego się z prędkością $v$ wynosi:

$$E = mv^2/2.$$

Zmiana energii potencjalnej (w polu grawitacyjnym) ciała o masie $m$ po przeniesieniu z poziomu morza ($E_p$) na wysokość $h$ ($E_k$) nad poziom morza wynosi:

$$\Delta E = E_k - E_p = mgh.$$

Energia ciała o masie spoczynkowej $m$ jest dana przez:

$$E = mc^2,$$

gdzie $c$ jest prędkością światła. Jest to wzór Einsteina wyprowadzony przy okazji tworzenia podstaw szczególnej teorii względności i opisujący równoważność masy i energii.

W ogólności energia wewnętrzna układu, $U$, zawiera w sobie energię kinetyczną cząsteczek, energię oddziaływań między nimi (ciepło wydzielane przy skraplaniu gazów), energię wiązań chemicznych w cząsteczkach (ciepło wydzielane lub pochłaniane w reakcjach chemicznych) i energię wiązań elektronów w atomach (energia jonizacji pierwiastków), itd. Energia wewnętrzna układu jest sumą wszystkich rodzajów energii występujących w układzie.

Energia otrzymana ze spalenia substancji nazywa się ciepłem spalania. Ciepło to jest równe energii uwolnionej przy przebudowaniu wiązań chemicznych w cząsteczkach w wyniku reakcji chemicznej spalania. Ciepło spalania podaje się na mol substancji (J/mol) lub na jednostkę masy (np. J/kg).

W procesie parowania średnie odległości między cząsteczkami rosną i odpowiednio zmienia się energia oddziaływania. Ponieważ cząsteczki przyciągają się na odległościach większych niż ich średnica, to aby odparować ciecz w stałej temperaturze, należy dostarczyć ciepła (energii) do układu, tak by przezwyciężyć energię przyciągania i oddalić od siebie cząsteczki. Ciepło parowania wyrażamy najczęściej w J/mol.

Podsumowując: stan równowagi układu jednoskładnikowego (czyli z jednym typem cząsteczek) można opisać trzema parametrami (zmiennymi): energią wewnętrzną, objętością oraz liczbą moli: $U$, $V$, $n$. Parametry te są ekstensywne, co oznacza, że są wprost proporcjonalne do rozmiarów układu. Jeśli mamy $m$ podukładów scharakteryzowanych przez $U^{(i)}$, $V^{(i)}$, $n^{(i)}$, $i = 1, \ldots, m$, to po ich połączeniu całkowita energia wyniesie:

$$U = \sum_{i=1}^{m} U^{(i)},$$

całkowita objętość:

$$V = \sum_{i=1}^{m} V^{(i)},$$

a całkowita liczba moli:

$$n = \sum_{i=1}^{m} n^{(i)}.$$

Poniższe, bardzo proste zadania mają na celu zapoznanie studenta z pojęciem energii oraz z typowymi wartościami energii: od energii kinetycznej po energię wynikającą z anihilacji masy. Oprócz tego są tu proste zadania pokazujące pojęcie zmian parametrów stanu oraz zadania, w których wykorzystujemy pojęcie ekstensywności. Pokażemy też, że termodynamika dostarcza nam informacji na temat mikroskopowych oddziaływań między atomami i cząsteczkami. Nasze doświadczenie pokazuje, że bardzo wielu studentów chemii ma kłopoty już na poziomie zrozumienia pojęcia parametrów stanu, ich zmiany oraz własności ekstensywności. Dlatego też nasze repetytorium zaczynamy od takich najprostszych zadań, tak by każdy student mógł spokojnie oswoić się z podstawowymi pojęciami używanymi w termodynamice.

## 1.1 Zadania

1. Oblicz energię kinetyczną cząsteczek zawartych w 22 l powietrza przy założeniu, że średnia prędkość cząsteczek jest równa prędkości dźwięku, a gęstość powietrza wynosi $10^{-3}$ g/cm$^3$ (pomijamy fakt, że powietrze jest mieszaniną kilku gazów).

2. Oblicz o ile zmieni się energia grawitacyjna 1 mola wody przy przeniesieniu na wysokość $h = 5\,\text{km}$ (połowa wysokości przelotowej samolotu pasażerskiego).

3. Oblicz w przybliżeniu zmianę energii przy odparowaniu 9 g wody. Ciepło parowania to 40 kJ/mol. Porównaj z energią potencjalną z poprzedniego zadania oraz z energią kinetyczną powietrza. Wyciągnij wnioski dotyczące energii oddziaływania cząsteczek wody.

4. Oblicz w przybliżeniu zmianę energii przy odparowaniu 40 g argonu. Ciepło parowania to 6 kJ/mol. Porównaj z energią potrzebną na odparowanie wody. Wyciągnij wnioski doty-

czące energii oddziaływania cząsteczek wody ze sobą i energii oddziaływania atomów argonu ze sobą.

5. Oblicz w przybliżeniu zmianę energii przy spaleniu 12 g węgla, wiedząc, że ciepło spalania wynosi 400 kJ/mol ($1\,\mathrm{kJ} = 10^3\,\mathrm{J}$). Porównaj z energią oddziaływania z poprzedniego zadania. Z porównania energii parowania i energii spalania wyciągnij wnioski dotyczące wiązań chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych.

6. Słońce świeci w wyniku reakcji termojądrowych łączenia jąder lekkich pierwiastków w cięższe. W wyniku kilku reakcji jądrowych cztery jądra wodoru (protony) łączą się w jedno jądro helu (2 protony i dwa neutrony) oraz uwalnia się 26 MeV energii ($1\,\mathrm{MeV}{=}10^6\,\mathrm{eV}$, $1\,\mathrm{eV} = 1,6 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$). Oblicz energię uwalnianą w wyniku reakcji, w której uczestniczy 1 mol wodoru (protonów).

7. W wyniku anihilacji 1 mol węgla zmienił się w energię (w postaci gazu fotonów). Oblicz ile energii się wydzieliło? Porównaj z poprzednimi formami energii.

8. Jeden mol pary wodnej skroplił się. Oblicz zmianę objętości, wiedząc, że gęstość wody wynosi $1\,\mathrm{g/cm^3}$, a pary wodnej $10^{-3}\ \mathrm{g/cm^3}$.

9. W wyniku reakcji tworzenia amoniaku z jednego mola $N_2$ i trzech moli $H_2$ powstały dwa mole $NH_3$. O ile zmieniła się całkowita liczba moli substancji w układzie, o ile zmieniła się liczba moli poszczególnych składników: $N_2$, $H_2$, $NH_3$?

10. Do pary wodnej zajmującej objętość 22 l dodano 1 mol wody o gęstości $1\,\mathrm{g/cm^3}$. Jaka będzie objętość układu w stanie końcowym przy założeniu, że dodana woda nie wyparowała?

11. W naczyniu mamy mieszaninę gazów: 3 mole $H_2$, 4 mole $H_2O$ i 1 mol Ar, które zajmują objętość 100 l. Drugie naczynie zawiera 5 moli $H_2$, 2 mole $H_2O$ i 1 mol Ar, które zajmują

również objętość 100 l. Naczynia łączymy. Podaj liczbę moli składników i objętość połączonych naczyń.

12. Mamy 4 naczynia, każde zawierające gaz o energii $U$, objętości $V$ i liczbie moli $n$. Naczynia łączymy w jedno naczynie. Podaj energię, objętość i liczbę moli gazu w połączonym naczyniu.

13. Człowiek potrzebuje średnio 2000 kcal dziennie, aby poprawnie funkcjonował jego organizm. Oblicz moc zużywaną przez człowieka. Przy okazji warto wspomnieć, że pierwsze badania ciepła wydzielanego przez zwierzęta przeprowadzili Lavoisier i Laplace w XVIII wieku, korzystając z kalorymetrów. I tak termodynamika dała podstawy do określania diety człowieka z energetycznego punktu widzenia.

## 1.2 Rozwiązania

1. Rozwiązanie zadania rozpoczynamy od obliczenia całkowitej masy, $M$, powietrza. Zgodnie z definicją całkowita masa jest równa objętości pomnożonej przez gęstość. Warto zwrócić w tym miejscu uwagę na jednostki: $\mathrm{g/cm^3}$ oraz $1\,\mathrm{l} = 1000\,\mathrm{cm^3}$). Tylko iloczyn takich jednostek da w efekcie jednostkę masy czyli gram.

$$M = V\rho = 22 \times 1000\,\mathrm{cm^3} \times 10^{-3}\,\mathrm{g\,cm^{-3}} = 22\,\mathrm{g} = 0,022\,\mathrm{kg}.$$

Pomijamy fakt, że w przybliżeniu powietrze składa się w 78% z $N_2$ oraz w 22% z $O_2$. Teraz korzystamy ze wzoru na energię kinetyczną. Zakładając, że wszystkie cząsteczki mają średnią prędkość około $v = 300\,\mathrm{m/s}$ (zastanów się skąd mógłbyś znać tę prędkość), odpowiadającą z grubsza prędkości dźwięku w powietrzu, otrzymamy energię kinetyczną:

$$E = Mv^2/2 = 22\,\mathrm{g} \cdot (300)^2\,\mathrm{m^2\,s^{-2}}/2 = 1980\,\mathrm{J}/2 \approx 1\,\mathrm{kJ}.$$

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na sposób obliczania wartości liczbowych. Każdą liczbę możemy przedstawić w postaci $a10^b$, gdzie $a$ jest rzędu 1, a $b$ jest liczbą całkowitą. Jeśli mamy duże liczby ($b$ jest dodatnie) lub bardzo małe liczby ($b$ jest ujemne), to taki sposób zapisu oszczędza nam czas przy rachunkach i poprawia jakość obliczeń, bo mnożenie dwóch liczb można zapisać jako: $a10^b c10^d = ac \times 10^{b+d}$. Z powyższego równania: $0,022 \cdot 90000 = 2,2 \times 10^{-2} \cdot 9 \times 10^4 = 9 \cdot 2,2 \times 10^{-2+4} = 1980$. Jak widać, gdy $a$ i $c$ są małe, rzędu 1, to ten sposób liczenia jest szybki. Druga uwaga dotyczy zaokrąglania. Czasem potrzebujemy bardzo dokładnej liczby, ale najczęściej chcemy tylko dowiedzieć się o rząd wielkości. I dlatego $1980\,\mathrm{J} \approx 2\,\mathrm{kJ}$. Wielkość $2\,\mathrm{kJ}$ jest też łatwiej zapamiętać niż $1980\,\mathrm{J}$, przy czym błąd zaokrąglenia wynosi tylko 1%.

2. Korzystamy ze wzoru na energię potencjalną w polu grawitacyjnym Ziemi obliczoną względem powierzchni Ziemi tj. dla $h$=0. W tym miejscu warto się zatrzymać i powiedzieć słówko o sposobie liczenia wielkość w termodynamice. W większości przypadków nie znamy energii wewnętrznej ciała i jedynie możemy obliczać jej zmiany względem pewnych stanów odniesienia, podobnie jak w przypadku tego zadania, gdzie stan początkowy odpowiada energii $E_p$ dla $h = 0$, a stan końcowy to energia $E_k$ dla $h = 5\,\mathrm{km} = 5000\,\mathrm{m} = 5 \times 10^3\,\mathrm{m}$. Masa, $m$, jednego mola wody ($H_2O$) wynosi 18 g. Zmiana energii potencjalnej, $\Delta E$, wynosi:

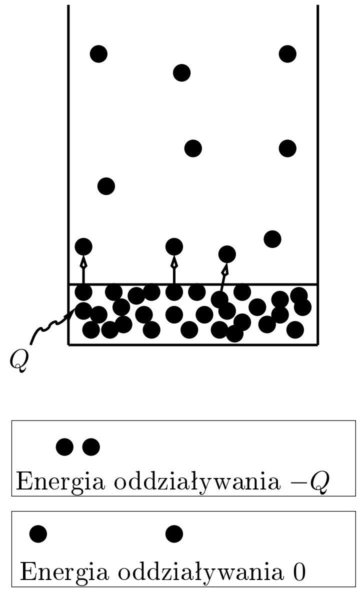
$$\begin{aligned} E_k - E_p = mgh &= 18 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg} \cdot 9,81\,\mathrm{m\,s^{-2}} \cdot 5 \times 10^3\,\mathrm{m} \\ &= 882,9\,\mathrm{J} \approx 0,9\,\mathrm{kJ}. \end{aligned}$$

Warto w tym momencie zadać sobie pytanie: dlaczego różnica energii, $\Delta E$, nie zależy od tego, jak dostaliśmy się na wysokość h=5 km? Tym bardziej, że często słyszymy o alpinistach, którzy weszli na znany szczyt (np. K2) nową i trudniejszą drogą. Jednak niezależnie od drogi jaką wybrali alpiniści i ile wysiłku włożyli w wejście na górę, za każdym razem, gdy weszli na szczyt, ich energia potencjalna zmieniła się dokładnie o tyle samo. Mówimy, że energia potencjalna jest tylko funkcją wysokości nad poziomem morza, a nie drogi, wzdłuż której dostaliśmy sie na daną wysokość. Istota termodynamiki sprowadza się do badania wielkości (np. energii wewnętrznej) zależnych tylko od stanu termodynamicznego, a nie od sposobu osiągnięcia tego stanu. Przy okazji warto zwrócić uwagę, że energia kinetyczna mola powietrza jest porównywalna do zmiany energii potencjalnej przy przeniesieniu ciała kilka kilometrów nad poziom morza. Oznacza to, że w typowym eksperymencie chemicznym w małym naczyniu energia potencjalna jest do pominięcia.

3. Ciepło parowania $40\,\mathrm{kJ/mol}$ oznacza, że aby odparować 1 mol wody, trzeba do układu dostarczyć $40\,\mathrm{kJ}$ ciepła. Oznaczamy to ciepło przez $\Delta H$, ponieważ, jak się okaże, wielkość ta jest równa zmianie funkcji termodynamicznej zwanej entalpią, którą tradycyjnie oznacza się literą $H$. Przy przejściu od stanu początkowego (ciecz) do stanu końcowego (para) otrzymujemy $\Delta H = H_k - H_p$, gdzie $H_k$ jest entalpią pary, a $H_p$ – entalpią cieczy. Masa molowa wody $M = 18\,\mathrm{g/mol}$. Ponieważ masa wody wynosi $m = 9\,\mathrm{g}$, to całkowite ciepło potrzebne do odparowania masy $m$ wody wynosi:

$$Q = \frac{m}{M}\,\Delta H = \frac{9\,\mathrm{g}}{18\,\mathrm{g/mol}}\,40\,\mathrm{kJ/mol} = 20\,\mathrm{kJ}.$$

W wodzie cząsteczki są blisko siebie (gęstość wody to 1 $\mathrm{g/cm^3}$) i silnie ze sobą oddziałują (tworząc m. in. wiązania wodorowe). Gęstość pary wodnej, która wydobywa się z czajnika w kuchni wynosi $10^{-3}\,\mathrm{g\,m^{-3}}$, czyli jest 1000 razy mniejsza niż gęstość wody. Oznacza to, że cząsteczki wody w parze wodnej są od siebie 10 razy dalej niż w ciekłej wodzie (zastanów się jak ze stosunku gęstości wody i pary można to




Rysunek 1.1: Parowanie cieczy. Po dostarczeniu do cieczy ciepła $Q$ następuje proces parowania. Cząsteczki odrywają się od powierzchni rozdzielającej ciecz od pary, co zostało zaznaczone na rysunku strzałkami. Przyrost energii wewnętrznej w procesie parowania jest związany ze zwiększeniem średniej odległości między cząsteczkami, a tym samym, ze zmniejszeniem przyciągania między nimi. Oznacza to, że w przybliżeniu ciepło $Q$ potrzebne na odparowanie mola substancji jest proporcjonalne do całkowitej energii oddziaływania między molem cząsteczek (atomów) tej substancji.

wyliczyć). 1 mol wody zawiera $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ cząsteczek wody, a każda z nich ma 4 sąsiadów (tlen tworzy dwa wiązania wodorowe, a każdy z wodorów uczestniczy w jednym dodatkowym wiązaniu wodorowym). Mierząc ciepło parowania (40 kJ/mol), możemy ocenić energię oddziaływań cząsteczek wody: $40\,\mathrm{kJ}/(4N_A) = 3,2 \times 10^{-20}$ J=0,1 eV (dzielimy przez 4 aby uwzględnić liczbę sąsiadów jednej cząsteczki) (zob. Rys. 1.1). Przy okazji widać, że energia oddziaływania cząsteczek jest dużo większa od energii w polu grawitacyjnym, czy też energii kinetycznej cząsteczek pary wodnej w powietrzu (patrz dwa poprzednie zadania).

4. Jeden mol argonu ma masę $M = 40\,\text{g}$. Oznaczamy $\Delta H = 6\,\text{kJ/mol}$, czyli aby odparować masę $m = 40\,\text{g}$ argonu, potrzebujemy

$$Q = \frac{m}{M}\,\Delta H = \frac{40\,\text{g}}{40\,\text{g/mol}}\,6\,\text{kJ/mol} = 6\,\text{kJ}.$$

A teraz obliczmy, jakie jest oddziaływanie między atomami argonu wynikające z takiej energii. Liczymy jak w poprzednim zadaniu: $6\,\text{kJ}/12N_A = 0,17 \times 10^{-20}\,\text{J} \approx 0,005\,\text{eV}$ (dzielimy przez 12, aby uwzględnić liczbę sąsiadów jednego atomu argonu). Liczba najbliższych sąsiadów, czyli tych atomów, które są na tyle blisko danego atomu, by z nim oddziaływać, wynika z lokalnej struktury substancji i ułożenia atomów lub cząsteczek w przestrzeni. Argon w niskich temperaturach tworzy strukturę krystaliczną, w której znajduje się 12 atomów wokół każdego atomu argonu. Cząsteczki wody oddziałują ze sobą prawie 20 razy silniej niż atomy argonu. Oddziaływania między atomami argonu są słabe i wynikają z oddziaływania dipolowego (indukowanych dipoli).

5. To zadanie pozwoli nam ocenić, jak bardzo energia oddziaływania między cząsteczkami różni się od energii zawartej w wiązaniach chemicznych łączących atomy w cząsteczki. Ciepło spalania na mol dane jest przez $\Delta H = 400\,\text{kJ/mol}$. Masa molowa substancji spalanej $M = 12\,\text{g/mol}$, masa spalana wynosi $m = 12\,\text{g}$, czyli w wyniku spalenia wydzieli się

$$Q = \frac{m}{M}\,\Delta H = \frac{12\,\text{g}}{12\,\text{g/mol}}\,400\,\text{kJ/mol} = 400\,\text{kJ}.$$

Reakcja spalania ma postać:

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2.$$

W wyniku reakcji zrywane są dwa podwójne wiązania między tlenami i tworzone dwa podwójne wiązania między tlenem a węglem. W wyniku przebudowania wiązań chemicznych wydziela się ciepło $\Delta H = 400\,\mathrm{kJ}$ na każdy mol węgla. Z porównania z poprzednim źródłem energii widać, że energia ukryta w wiązaniach chemicznych, czyli w strukturze elektronowej cząsteczek i oddziaływaniu między elektronami a dodatnio naładowanymi jądrami atomów, jest kilkadziesiąt razy większa niż energia oddziaływania między cząsteczkami w cieczy (patrz poprzednie zadania).

6. Protony i neutrony są ze sobą związane w jądrze atomu poprzez oddziaływania zwane jądrowymi lub silnymi. Ta energia jest uwalniana we wnętrzu Słońca w temperaturze milionów stopni Celsjusza. Hans Bethe (1906-2005), wielki fizyk, laureat Nagrody Nobla, jako pierwszy zaproponował te oddziaływania jako źródło energii Słońca. Cykl reakcji jądrowych we wnętrzu Słońca można przedstawić skrótowo w postaci jednej reakcji jądrowej:

$$4\,{}^1\mathrm{H} + 2e \to {}^4\mathrm{He} + 2\nu + 6\gamma.$$

Cztery jądra wodoru (cztery protony) i dwa elektrony dają jedno jądro helu złożone z dwóch protonów i dwóch neutronów, przy czym wydziela się energia w postaci dwóch neutrin $\nu$ oraz 6 fotonów z zakresu promieni gamma. Energia uwolniona w wyniku zajścia tej reakcji jądrowej wynosi około 26 MeV. Czyli na każdy atom wodoru użyty w reakcji wydziela się $26\,\mathrm{MeV}/4 = 6,5\,\mathrm{MeV/atom}$. W wyniku reakcji 1 mola protonów, ${}^1\mathrm{H}$, wydzieli się

$$\begin{aligned}\Delta H &= 6,022 \times 10^{23} \cdot 6,5 \times 10^{6} \cdot 1,6 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}\\ &= 6,26 \times 10^{11}\,\mathrm{kJ/mol}.\end{aligned}$$

W wyniku syntezy termojądrowej wydziela się półtora miliarda razy więcej ciepła niż w wyniku spalania węgla. Zbudowanie urządzeń do kontrolowanej syntezy termojądrowej dałoby ludzkości praktycznie niewyczerpalne źródło energii i pozwoliło osiągnąć kolejny wielki skok cywilizacyjny.

7. Korzystamy ze wzoru Einsteina. Prędkość światła wynosi $c = 300\,000\,\mathrm{km/s}$. Anihilacja powoduje, że cała masa zamienia się w energię niesioną przez fotony. Masa, która ma zamienić się w czystą energię wynosi $m = 12\,\mathrm{g}$. Obliczamy energię zawartą w $12\,\mathrm{g}$ węgla:

$$\begin{aligned} E = mc^2 &= 12 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg} \cdot 9 \times 10^{16}\,\mathrm{m^2\,s^{-2}} \\ &= 1,08 \times 10^{12}\,\mathrm{kJ/mol}. \end{aligned}$$

   Jak widać, w wyniku anihilacji 1 mola węgla otrzymamy prawie 10 miliardów więcej energii niż w wyniku jego spalenia. Możliwość kontrolowania takiego procesu dałaby największy dostęp do energii dla ludzkości.

8. Jak już wcześniej podkreśliliśmy, termodynamika zajmuje się jedynie stanami równowagi, a nie procesami, które doprowadziły do tych stanów. Rozwiązanie zadań z termodynamiki rozpoczynamy od wypisania parametrów początkowego i końcowego stanu równowagi.

   W stanie początkowym 1 mol pary wodnej ($m_p = 18\,\mathrm{g}$) o gęstości $\rho_p = 10^{-3}\,\mathrm{g/cm^3}$ zajmuje objętość $V_p = m/\rho_p = 18 \times 10^3\,\mathrm{cm^3}$.

   W stanie końcowym skroplona woda ma gęstość $\rho_k = 1$ $\mathrm{g/cm^3}$, masę $m = m_p = m_k = 18\,\mathrm{g}$, a stąd objętość końcowa $V_k = m/\rho_k = 18\,\mathrm{g}/1\,\mathrm{g\,cm^{-3}} = 18\,\mathrm{cm^3}$.

   Zmiana objętości wyniesie:

$$\Delta V = V_k - V_p = 18\,\mathrm{cm^3} - 18000\,\mathrm{cm^3} = -17982\,\mathrm{cm^3}.$$

   Zmiana wyszła ujemna, gdyż w stanie końcowym mamy mniejszą objętość niż w stanie początkowym.

9. W stanie początkowym mamy rozdzielone składniki $N_2$ i $H_2$ w następującej ilości: $n_{N_2} = 1$ i $n_{H_2} = 3$. Całkowita liczba moli w stanie początkowym wynosi

$$n_p = n_{H_2} + n_{N_2} = 1 + 3 = 4.$$

W stanie końcowym mamy $NH_3$ ($n_{NH_3} = 2$) i końcowa liczba moli jest równa

$$n_k = n_{NH_3} = 2.$$

Uwaga, w warunkach równowagi mielibyśmy do czynienia z mieszaniną trzech składników w stanie końcowym, ale tu pomijamy ten fakt i zakładamy, że przereagowały wszystkie substraty, dając w efekcie czysty produkt.

Zmiana liczby moli jest dana przez:

$$\Delta n = n_k - n_p = 2 - 4 = -2.$$

Całkowita liczba moli zmniejszyła się o 2. Liczba moli $NH_3$ wzrosła o 2, liczba moli $H_2$ zmniejszyła się o 3, a liczba moli $N_2$ zmniejszyła się o 1.

10. Mamy tutaj przykład infinitezymalnej zmiany objętości.

W stanie początkowym $V_p = 22000\,\mathrm{cm}^3$.

W stanie końcowym $V_k =?$

Zmiana objętości $\Delta V = V_k - V_p = M/\rho = 18\,\mathrm{cm}^3$, gdzie $M = 18\,\mathrm{g}$ jest masą molową wody.

Stąd dostajemy:

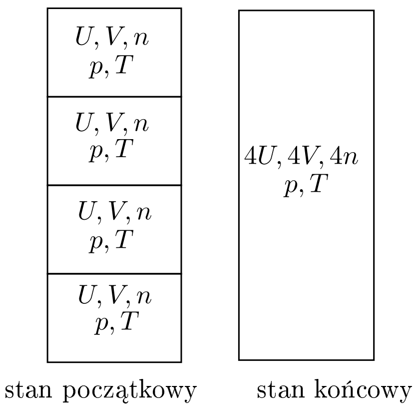
$$V_k = V_p + \Delta V = 22000\,\mathrm{cm}^3 + 18\,\mathrm{cm}^3 = 22018\,\mathrm{cm}^3.$$

Ponieważ $\Delta V \ll V_k$ i $\Delta V \ll V_p$, to z praktycznego punktu widzenia możemy przyjąć, że w tym konkretnym przypadku $18\,\mathrm{cm}^3$ jest tak małym przyrostem objętości, że możemy go oznaczyć jako $dV$. Należy jednak pamiętać, że w matematyce $dV$ jest nieskończenie małe i dlatego dla każdego skończonego przyrostu używa się oznaczenia $\Delta V$. W praktyce infinitezymalnie mały przyrost, $dV$, oznacza taki przyrost, który jest dużo mniejszy niż dana wielkość, tzn. $dV \ll V$.

11. W stanie początkowym mamy $V_{1p}$=100 l (naczynie 1), $V_{2p} =$ 100 l (naczynie 2) oraz $n_{1p} = 3 + 4 + 1 = 8$ moli (naczynie 1), $n_{2p} = 5 + 2 + 1 = 8$ moli (naczynie 2).

    W stanie końcowym mamy połączone naczynia, więc $V_k = V_{1p} + V_{2p} = 200$ l oraz $n_k = n_{1p} + n_{2p} = 16$ moli.

12. Po połączeniu w stanie końcowym mamy następujące parametry stanu: $U_k = 4U$, $V_k = 4V$, $n_k = 4n$ (Rys. 1.2).




Rysunek 1.2: Z czterech identycznych układów tworzymy jeden układ, cztery razy większy. Ciśnienie i temperatura nie zmieniają się (parametry intensywne), a objętość, energia i liczba moli zwiększają się czterokrotnie (parametry ekstensywne).

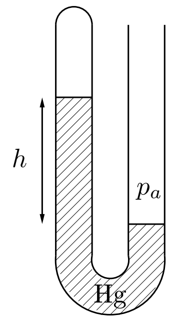
13. Ciepło wydzielane przez człowieka wynosi $Q = 2\,000\,\mathrm{kcal} =$ 8368 kJ. Doba ma $t = 24 \cdot 60 \cdot 60\,\mathrm{s}$. Dzieląc dzienne zużycie energii przez czas, otrzymujemy moc $Q/t = 96{,}85\,\mathrm{J/s} =$

$96,85\,\mathrm{W}$. Oznacza to, że człowiek zużywa mniej więcej tyle energii co $100\,\mathrm{W}$ żarówka. Lavoisier porównywał ciepło spalania węgla do ciepła wydzielanego przez organizmy oraz do ilości produkowanego dwutlenku węgla i wody, i to stało się podstawą do szczegółowego ustalenia bilansu energetycznego naszego organizmu.

# Rozdział 2

# Intensywne parametry stanu: ciśnienie, temperatura i wielkości molowe

Ciśnienie i temperatura są bardzo ważnymi parametrami termodynamicznymi, gdyż decydują o równowadze termodynamicznej. Układy są w stanie równowagi termicznej, jeśli ich temperatury są równe. Układy są w równowadze mechanicznej, jeśli ich ciśnienia są równe. Oznacza to, że jeśli połączymy dwa układy o temperaturach $T_{1p}$ i $T_{2p}$, ciśnieniach $p_{1p}$ i $p_{2p}$, energiach $U_{1p}$ i $U_{2p}$, objętościach $V_{1p}$ i $V_{2p}$, to po dojściu do równowagi termodynamicznej ich ciśnienia, $p = p_{1k} = p_{2k}$, i temperatury, $T = T_{1k} = T_{2k}$, będą równe. Natomiast zmieni się energia i objętość każdego z układów, tak by ciśnienia i temperatury mogły się wyrównać. Energia przepłynie od układu o wyższej temperaturze do tego o niższej. Objętość ciała o wyższym ciśnieniu zwiększy się, a tego o niższym – zmniejszy. Ponieważ oba układy są izolowane od reszty świata, to ich całkowita energia, $U = U_{1p} + U_{2p} = U_{1k} + U_{2k}$ i objętość, $V = V_{1p} + V_{2p} = V_{1k} + V_{2k}$, nie zmienią się. Podsumowując: w stanie równowagi ciśnienie i temperatura obu układów są takie same – są to parametry intensywne, natomiast energia i objętość całości to, odpowiednio, suma energii i suma objętości obu układów – są to wielkości ekstensywne.




Rysunek 2.1: Barometr służący do pomiaru ciśnienia atmosferycznego $p_a$. W zamkniętej części rurki $p \approx 0$. Z równości sił działających na słup rtęci o wysokości $h$ dostaniemy $mg = p_a A$ ($m$ – masa słupa rtęci o wysokości $h$, $A$ – pole powierzchni poprzecznego przekroju rurki), skąd wynika $\rho g h = p_a$, gdzie $g$ – przyspieszenie grawitacyjne, a $\rho$ – gęstość rtęci.

Gaz w naczyniu zamkniętym ruchomym tłokiem działa na tłok siłą (siłę mierzymy np. dynamometrem, wykorzystując prawo Hooka) wprost proporcjonalną do powierzchni tłoka. Ciśnienie definiujemy jako siłę działającą na jednostkę powierzchni. Jednostki, w których podaje się ciśnienie to: 1 pascal=1 Pa=1 $\mathrm{N/m^2}$, 1 bar=$10^5$ Pa, 1 atmosfera=1 atm=101325 Pa=760 mm Hg i wreszcie 1 mm Hg = 1 Tor = 1 Tr = 133,322 Pa. Skala ciśnienia, w której jednostką jest milimetr słupa rtęci (mm Hg), wiąże się ze sposobem pomiaru ciśnienia w oparciu o siłę grawitacji działającą na rtęć w barometrze rtęciowym. W takim barometrze ciśnienie powietrza, $p$, jest równoważone przez ciężar słupa rtęci o wysokości $h$ (rysunek 2.1). Z równowagi tych dwóch sił otrzymujemy następujący wzór:

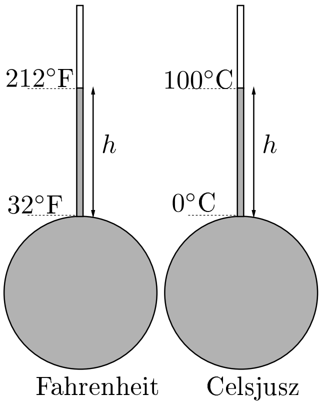
$$p = \frac{mg}{A} = \rho g h,$$

gdzie $m$ jest masą słupa rtęci, $A$ polem jego przekroju, $\rho$ jest gęstością rtęci (13,6 g/cm$^3$), a $g = 9,81\,\mathrm{m/s^2}$ przyspieszeniem grawitacyjnym.

Temperatura jest nam znana z życia codziennego; do jej pomiaru służy termometr rtęciowy. Temperatura jest wielkością intensywną, tzn. nie zależy od wielkości układu będącego w równowadze termodynamicznej i jest taka sama dla każdego innego układu będącego w równowadze z danym układem. Znamy dwie skale temperatur empirycznych używane na codzień: skala Celsjusza w Europie oraz Fahrenheita w Ameryce. Oprócz tych dwóch skal empirycznych jest jeszcze jedna, wyróżniona skala temperatur zwana absolutną lub Kelvina. Ta skala występuje we wszystkich prawach natury. Jeżeli mamy dowolny wzór wiążący ze sobą wielkości termodynamiczne, to temperatura w tym wzorze będzie zawsze podawana w skali Kelvina. Inaczej mówiąc, możemy podawać dane w skali np. Celsjusza, ale wszystkie obliczenia we wzorach musimy robić, korzystając ze skali Kelvina. Przy czym łatwo jest przeliczyć skalę Celsjusza na Kelvina w zakresie od 0 °C do 100 °C. Do temperatury w skali Celsjusza, $t$, dodajemy 273,15 i otrzymujemy temperaturę w skali Kelvina:

$$T[\mathrm{K}] = t[^\circ\mathrm{C}] + 273,15,$$

przy czym [K] i [°C] oznaczają jednostki. Skala Celsjusza została zaproponowana przed skalą Kelvina. Jednostka na skali Celsjusza posłużyła za jednostkę w skali Kelvina (absolutna skala temperatur jest zdefiniowana z dokładnością do jednostki – patrz rozdział o maszynach cieplnych i entropii). Ten wybór spowodował, że temperatura zamarzania wody w skali Kelvina nie jest okrągłą liczbą całkowitą. Celsjusz wybrał dwa zjawiska, które wydawały mu się powtarzalne i występujące zawsze w tej samej temperaturze: wrzenie i zamarzanie wody, i przyjął dla zamarzającej wody temperaturę 0 °C, a dla wrzącej wody temperaturę 100 °C. Następnie podzielił skalę na 100 równych stopni między tymi temperaturami. Fahrenheit zrobił podobnie, tylko że wybrał inne obiekty: temperaturę 0 °F wybrał dla zamarzającej wody zmieszanej z salmiakiem, a dla 100 °F – temperaturę ciała swojej (lekko chorej) żony. Następnie również podzielił skalę na 100 stopni między tymi temperaturami. Porównując te dwie liniowe skale temperatur, dostajemy, że 0 °C odpowiada 32 °F, a 100 °C odpowiada 212 °F. Rysunek 2.2 pokazuje, że nie ma fundamentalnej różnicy między tymi dwiema skalami temperatur.




Rysunek 2.2: Rysunek pokazuje dwa termometry rtęciowe – jeden z naniesioną skalą Fahrenheita, a drugi ze skalą Celsjusza. Wysokość $h$, na jaką podnosi się rtęć w termometrze, daje nam temperaturę. Jeśli włożymy te termometry do gotującej się wody, to oba pokażą tę samą wysokość $h$, niemniej na jednej skali będzie napisane 212 °F, a na drugiej 100 °C.

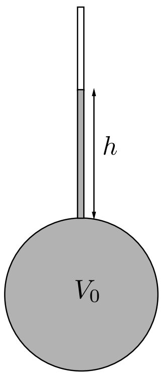
Temperaturę można mierzyć, wykorzystując zjawiska fizyczne, które silnie zależą od temperatury, np.: rozszerzalność termiczną rtęci (jak w domowych termometrach), zmianę oporu platyny z temperaturą (jak w termometrach platynowych), zmianę siły elektromotorycznej między dwoma różnymi metalami połączonymi w zamknięty obwód i utrzymywanymi w różnych temperaturach (jak w termoparze), i wreszcie – zależność rozkładu energii fotonów od temperatury (jak w pirometrach). To ostatnie zjawisko pozwala na pomiar temperatury w przestrzeni kosmicznej i na powierzchniach gwiazd.

Najprostsza zasada działania termometru opiera się na zjawisku rozszerzalności cieczy (Rys. 2.3). Jeżeli w zakresie temperatur od $t$ do $t_0$ objętość cieczy w termometrze, $V$, spełnia równanie

$$V = V_0[1 + \alpha(t - t_0)],$$

gdzie $\alpha$ jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej, a $V_0$ objętością cieczy w temperaturze $t_0$, to z pomiaru wysokości słupa cieczy, $h = (V - V_0)/A$ ($A$ jest polem przekroju cienkiej rurki), otrzymamy różnicę temperatur empirycznych:

$$t - t_0 = \frac{hA}{V_0\alpha}. \tag{2.1}$$




Rysunek 2.3: Prosty termometr rtęciowy. Im większa jest objętość $V_0$ i cieńsza kapilara, tym większa jest czułość termometru.

Innym sposobem pomiaru temperatury jest pomiar oporu platyny, który w zakresie od 0°C do 630°C zmienia się jak

$$R = R_0[1 + a(t - t_0) + b(t - t_0)^2]. \tag{2.2}$$

Stałe $R_0$, $a$ i $b$ wyznaczamy, korzystając z trzech punktów: topnienia lodu, wrzenia wody i wrzenia siarki. Są to tzw. punkty stałe, na których opiera się kalibrację termometrów.

Silnie rozrzedzone gazy dostarczają metody pomiaru temperatury bezwzględnej, ponieważ spełniają następującą zależność:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}. \tag{2.3}$$

W tym przypadku pomiar ciśnienia daje temperaturę bezwzględną, a kalibracji można dokonać, wybierając jeden punkt stały, np. topnienia lodu (tak naprawdę powinien być to punkt potrójny wody, czyli stan termodynamiczny wody, w którym mamy parę wodną, wodę i lód w równowadze termodynamicznej, i któremu przypisuje się $T_0 = 273,16\,\mathrm{K}$). Wybór takiej dziwnej temperatury był związany z wyborem stopnia Celsjusza jako równoważnego stopniu Kelvina.

Temperatura bezwzględna występuje także w równaniu na energię wewnętrzną gazu fotonów. Gaz fotonów w równowadze z ciałem doskonale czarnym o temperaturze $T$ ma całkowitą energię wewnętrzną (prawo Stefana-Boltzmanna)

$$U = \gamma V T^4, \tag{2.4}$$

gdzie $\gamma$ jest stałą. Energię tę można zmierzyć, badając natężenie promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez dane ciało przy założeniu, że jest to ciało doskonale czarne, czyli że pochłania fotony niezależnie od ich energii. W ten sposób możemy też określić temperaturę gwiazdy. Dla przykładu powierzchnia Słońca ma temperaturę $6000\,\mathrm{K}$, a zmierzenie jej polegało na zbadaniu natężenia promieniowania wychodzącego ze Słońca i zastosowaniu wzoru Stefana-Boltzmanna (2.4). Termometry służące do pomiaru temperatury w oparciu o wzór (2.4) nazywamy pirometrami. Prawo (2.4) jest wykorzystywane do pomiaru bardzo wysokich temperatur, przy których topi się większość ciał stałych.

W termoparze mierzymy napięcie między dwoma kawałkami drutu ($\mathcal{E}_1$ i $\mathcal{E}_2$). Napięcie to zależy od różnicy temperatur drutów ($t_1$ i $t_2$):

$$\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = a + b(t_1 - t_2) + c(t_1 - t_2)^2. \tag{2.5}$$

Jeden z drutów można zanurzyć w mieszaninie wody z lodem i wtedy będzie to punkt odniesienia. Pozostałe stałe można wyznaczyć, wykorzystując inne punkty potrójne.

W laboratoriach uzyskujemy zarówno niezwykle wysokie, jak i niezwykle niskie temperatury. Najniższa temperatura osiągnięta na Ziemi wyniosła $10^{-8}$ K (Boulder Colorado, 1995), a najwyższa $10^{12}$ K (CERN, 2000). Niestety, w obu przypadkach ilość materiału, dla którego osiągnięto te rekordowe temperatury, była znikomo mała w porównaiu z molem gazu.

## 2.1 Zadania

1. Dlaczego w barometrze używamy rtęci, a nie np. wody lub oleju? Przelicz jak wysoki musiałby być barometr, gdybyśmy do pomiaru ciśnienia atmosferycznego na powierzchni Ziemi użyli oleju lnianego (o gęstości około 0,94 g/cm$^3$) zamiast rtęci.

2. Czy jedna atmosfera to duże ciśnienie? Jaką siłą działa powietrze na nasze ciało? Co stałoby się z nami, gdyby ciśnienie powietrza zmniejszyło się do 0,000001 atm?

3. Pijesz napój przez rurkę o długości 20 cm. Jak dużą różnicę ciśnień musisz przyłożyć ustami (zasysanie powietrza w rurce to nic innego jak tworzenie podciśnienia nad powierzchnią płynu), aby wypić płyn?

4. Na głębokości 10 m leży łódź podwodna. Marynarz siedzący w łodzi, w której panuje ciśnienie 1 atm, chce podnieść właz, żeby wypuścić nurka do wody. Właz ma pole powierzchni 2 m$^2$. Oblicz siłę, jaką marynarz musiałby przyłożyć do włazu, aby go podnieść? Zastanów się dlaczego, aby wypuścić nurka z łodzi podwodnej, trzeba najpierw zatopić komorę z włazem do wyjścia na zewnątrz?

5. Przelicz 0 °F, 70 °F i 451 °F na stopnie Celsjusza.

6. Czemu odpowiada temperatura $-273,15\,^\circ\mathrm{C}$ w skali Kelvina.

7. Wyraź temperaturę $0\,\mathrm{K}$ w stopniach Fahrenheita.

8. Przelicz $100\,^\circ\mathrm{F}$ na stopnie Celsjusza. Skąd wiadomo, że żona Fahrenheita była chora przy kalibracji termometru? Czy temperatura ciała ludzkiego jest dobra do kalibracji termometru?

9. W jaki sposób wykalibrowałbyś pirometr, wiedząc, że temperatura wody w punkcie potrójnym (woda, para wodna i lód są ze sobą w równowadze) $T = 273,16\,\mathrm{K}$? Masz możliwość mierzenia energii emitowanej przez ciało doskonale czarne w danej temperaturze, a energia $U$ jest proporcjonalna do natężenia promieniowania.

10. Udowodnij, że energia wewnętrzna na mol nie zależy od rozmiarów układu i jest parametrem intensywnym. Załóż, że łączysz ze sobą $m$ identycznych ciał scharakteryzowanych tymi samymi parametrami stanu $U$, $V$, $n$. Oblicz energię na mol dla każdego ciała oraz energię na mol dla połączonych ciał. Porównaj wyniki.

11. Mamy dwa naczynia z wodą o objętości $V_1 = 18\,\mathrm{cm}^3$ i $V_2 = 36\,\mathrm{cm}^3$ w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem. Gęstość wody wynosi $\rho = 1\,\mathrm{g\,cm}^{-3}$. Oblicz liczbę moli wody oraz gęstość molową (liczbę moli na jednostkę objętości) w każdym naczyniu. Naczynia łączymy; oblicz objętość, liczbę moli, gęstość molową po połączeniu. Które z obliczonych parametrów są intensywne, a które ekstensywne? Czy gęstość $\rho$ jest intensywnym parametrem i dlaczego?

12. Znając gęstość wody $\rho = 1\,\mathrm{g\,cm}^{-3}$, liczbę Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ i masę molową wody $M = 18\,\mathrm{g}$, oblicz objętość przypadającą na jedną cząsteczkę wody w ciekłej wodzie.

## 2.2 Rozwiązania

1. Woda zbyt szybko paruje oraz ma zbyt małą gęstość (1 g/cm$^3$), aby być dobrą substancją roboczą w barometrze. Łatwo przeliczyć jak wysoki musiałby być barometr, gdybyśmy do pomiaru ciśnienia atmosferycznego na powierzchni Ziemi użyli oleju lnianego (gęstość około $\rho_{olej} = 0,94\,\mathrm{g/cm^3}$) zamiast rtęci. Gęstość rtęci wynosi $\rho_{\mathrm{Hg}} = 13,6\,\mathrm{g/cm^3}$. Mierzymy ciśnienie atmosferyczne $p$ raz za pomocą manometru z olejem, a raz za pomocą manometru z rtęcią. Ponieważ w każdym jest inna gęstość cieczy, więc i wysokość słupa cieczy w każdym z nich będzie inna. Można to policzyć, wykorzystując wzór na ciśnienie mierzone w manometrze:

$$p = \rho_{olej} g h_{olej} = \rho_{\mathrm{Hg}} g h_{\mathrm{Hg}}.$$

Ponieważ $h_{\mathrm{Hg}} = 760\,\mathrm{mm}$ przy ciśnieniu $1\,\mathrm{atm}$ (proszę to sprawdzić), to

$$h_{olej} = \frac{\rho_{\mathrm{Hg}}}{\rho_{olej}} h_{\mathrm{Hg}} = \frac{13,6}{0,94}\,760\,\mathrm{mm} = 10995,7\,\mathrm{mm} \approx 11\,\mathrm{m}.$$

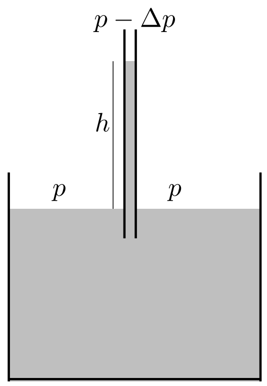
Jak widać, manometr z olejem w środku miałby wysokość $11\,\mathrm{m}$ i niewątpliwie nie byłby praktycznym urządzeniem.

2. W kole samochodowym mamy ciśnienie około $2\,\mathrm{atm}$ i na tych kołach stoi samochód ważący tonę. W rowerze górskim pompujemy koła do $4\,\mathrm{atm}$. Ciśnienie na głębokości $1000\,\mathrm{km}$ wynosi około 250 tys. atm. Jak widać, postawione pytanie nie jest dobre, ponieważ to czy coś jest małe, czy duże zależy od skali porównawczej. Nie istnieje żadna wielkość, o której można powiedzieć, że jest duża sama w sobie, jak by mógł rzec Immanuel Kant.

Zobaczmy jaka siła działa na nasze ciało. Najpierw musimy oszacować pole powierzchni naszego ciała, $A$. Zakładamy, że jest ono równe $2\,\mathrm{m}^2$. Siła z definicji jest równa

$F = pA = 101325\,\mathrm{N/m^2} \cdot 2\,\mathrm{m^2} \approx 200000\,\mathrm{N}$. Oznacza to, że powietrze działa na nasze ciało siłą 20 ton (w przybliżeniu $1\,\mathrm{kG} \approx 10\,\mathrm{N}$ i $1000\,\mathrm{kG} = 1$ tona). Ufff to jest dużo!! Nie odczuwamy tego ciśnienia, gdyż ciśnienie krwi i płynów międzyustrojowych jest dokładnie takie jak ciśnienie powietrza, zgodnie z równowagą mechaniczną: $p_{ciala} = p_{atmosferyczne}$. Gdyby ciśnienie zewnętrzne spadło do zera, to ciśnienie wewnętrzne rozerwałoby nasze ciało, krew by się zagotowała i częściowo odparowała (pod niskim ciśnieniem spada temperatura wrzenia), a pozostała krew i płyny międzyustrojowe zamarzłyby (bo oddałyby ciepło parze i dlatego ich temperatura spadłaby poniżej zera).

3. Płyn musi się unieść na wysokość 20 cm ponad powierzchnię cieczy, tak aby doszedł do naszych ust. Na powierzchni cieczy w szklance działa ciśnienie atmosferyczne, $p$, a nad powierzchnią cieczy w rurce ciśnienie $p_0 < p$. Z równawagi sił wynika, że aby ciecz (woda o gęstości $\rho = 1\,\mathrm{g/cm^3}$) podniosła się w rurce na wysokość h to różnica ciśnień, $\Delta p = p - p_0$,




Rysunek 2.4: Aby pociągnąć płyn przez słomkę, musimy ustami wytworzyć podciśnienie $\Delta p$.

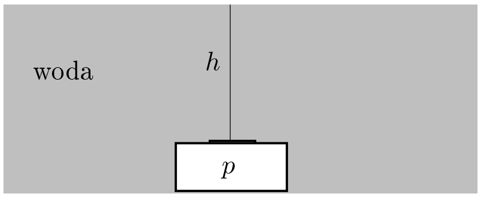
musi być równa (zob. Rys. 2.4):

$$\Delta p = \rho g h = 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}} \cdot 9,81\,\mathrm{m\,s^{-2}} \cdot 20\,\mathrm{cm} = 1960,2\,\mathrm{Pa}.$$

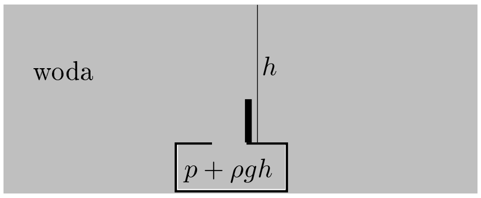
Takie podciśnienie musimy wytworzyć przy zasysaniu powietrza w rurce, aby pociągnąć ciecz do ust przez rurkę. Różnica $\Delta p$ jest 50 razy mniejsza niż $p$ czy $p_0$ i dlatego, z praktycznego punktu widzenia, można ją traktować jako wielkość infinitezymalną. Oczywiście, *sensu stricto*, infinitezymalna różnica dąży do zera.

4. Na właz napiera słup wody o wysokości $h = 10\,\mathrm{m}$ (Rys. 2.5). Obliczmy jakie wywiera ciśnienie:

$$\begin{aligned} p_0 = \rho g h &= 10^3\,\mathrm{kg\ m^{-3}} \cdot 9,81\,\mathrm{m\,s^{-2}} \cdot 10\,\mathrm{m} \\ &= 9,81 \times 10^4\,\mathrm{N\,m^{-2}}. \end{aligned}$$




Rysunek 2.5: Na dnie mamy ciśnienie atmosferyczne powiększone o ciśnienie wywierane przez słup wody o wysokości $h$ na klapę łodzi podwodnej. Marynarz podnosząc klapę, musi unieść cały słup wody nad klapą.




Rysunek 2.6: Gdy komora jest zalana wodą, wtedy ciśnienie nad i pod klapą jest takie samo i równe $p + \rho g h$.

Ponieważ pole powierzchni włazu wynosi $A = 2\,\mathrm{m}^2$, to całkowita siła jest równa:

$$F = p_0 A = 9,81 \times 10^4\,\mathrm{N\,m^{-2}} \cdot 2\,\mathrm{m}^2 = 19,62 \times 10^4\,\mathrm{N}.$$

Taką siłę musi marynarz przyłożyć do włazu, aby go podnieść (pomijamy cieżar samego włazu). Jest to około 20 ton, co nie powinno dziwić, wszak podnosząc właz, marynarz równocześnie podnosi 10-cio metrowy słup wody. Gdy zalejemy wodą całą komorę, to ciśnienie po obu stronach włazu wyrównuje się i wtedy siła potrzebna do podniesienia włazu będzie równa cieżarowi włazu minus siła wyporu czyli około 10–20 kG. Dlatego też zalewa się komory nurków przed otwarciem włazu (Rys. 2.6).

5. Obie skale temperatur są liniowe, czyli związek między nimi też jest liniowy (Rys. 2.2). Niech $x$ oznacza temperaturę w stopniach Celsjusza, a $y$ w stopniach Fahrenheita. Zapiszmy to następująco:

$$y = ax + b.$$

Mamy dwa punkty przez które przechodzi ta prosta: $(x, y) = (0\,^\circ\mathrm{C}, 32\,^\circ\mathrm{F})$ oraz $(x, y) = (100\,^\circ\mathrm{C}, 212\,^\circ\mathrm{F})$. Podstawiając te punkty do równania prostej, znajdziemy:

$$y = \frac{9\,^\circ\mathrm{F}}{5\,^\circ\mathrm{C}}\,x + 32\,^\circ\mathrm{F},$$

a po odwróceniu tej zależności:

$$x = \frac{5\,^\circ\mathrm{C}}{9\,^\circ\mathrm{F}}\,(y - 32\,^\circ\mathrm{F}).$$

Dla $y = 0\,^\circ\mathrm{F}$ mamy $x = -18\,^\circ\mathrm{C}$ (najniższa temperatura przechłodzonej wody otrzymana w laboratorium Fahrenheita), dla $y = 70\,^\circ\mathrm{F}$ mamy $x = 21,1\,^\circ\mathrm{C}$ (temperatura pokojowa), oraz dla $y = 451\,^\circ\mathrm{F}$ mamy $x = 232,8\,^\circ\mathrm{C}$ (temperatura zapłonu papieru i tytuł sławnej powieści s.f. Raya Bradbury).

6. Skala Celsjusza i Kelvina są powiązane zależnością:

$$T[K] = t[^\circ\mathrm{C}] + 273,15\,,$$

czyli $t = -273,15\,^\circ\mathrm{C}$ odpowiada $T = 0\,\mathrm{K}$. Jest to temperatura zera bezwzględnego, nieosiągalna na drodze termodynamicznej.

7. Wiemy, że $0\,\mathrm{K}$ odpowiada $-273,15\,^\circ\mathrm{C}$. Przeliczając na Fahrenheity, dostajemy $-459,67\,^\circ\mathrm{F}$.

8. Korzystamy ze wzoru

$$x = \frac{5\,^\circ\mathrm{C}}{9\,^\circ\mathrm{F}}\,(y - 32\,^\circ\mathrm{F})$$

i znajdujemy $x = 37,8\,^\circ\mathrm{C}$. Temperatura zdrowego człowieka wynosi $36,6\,^\circ\mathrm{C}$, tak więc Fahrenheit kalibrował swój termometr w oparciu o temperaturę ciała chorej osoby. Wybór żywego organizmu do kalibracji termometru nie jest jak widać dobrym pomysłem, ponieważ temperatura, np. człowieka, może się zmieniać nawet o kilka stopni w zależności od stanu organizmu. Oznacza to, że kalibrując termometr jednego dnia, można dostać wynik o kilka stopni różniący się od kalibracji wykonanej innego dnia. Dlatego też kalibrację termometru opiera się na takich zjawiskach, które zachodzą zawsze w tej samej temperaturze, jak np. współistnienie pary, cieczy i ciała stałego w czystej substancji w punkcie potrójnym. Punktowi potrójnemu wody (para wodna, ciecz i lód w równowadze) odpowiada zawsze temperatura 273,16 K ($0,01\,^\circ\mathrm{C}$) oraz ciśnienie 611 Pa (4,6 Tr).

9. Bierzemy ciało o charakterystyce odpowiadającej ciału doskonale czarnemu i wstawiamy je do mieszaniny lodu wody i pary wodnej (punkt potrójny wody). Następnie mierzymy emitowane promieniowanie elektromagnetyczne i wykorzystujemy wzór

$$U = \gamma V T^4,$$

pamietając, że natężenie promieniowania jest proporcjonalne do energii. W ten sposób wyznaczamy $U_0 = U(T_0 = 273,16\,\mathrm{K})$. Aby dostać inną temperaturę, wystarczy przekształcić powyższy wzór, pamiętając, że dla temperatury $T$ mierzymy $U$, a dla temperatury $T_0 = 273,16\,\mathrm{K}$ mierzymy $U_0$:

$$T = 273,16\,\mathrm{K}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{1/4}.$$

10. Energia na mol dla ciała o energii $U$ i liczbie moli $n$ jest dana przez:

$$u = \frac{U}{n}.$$

Jeśli połączymy $m$ identycznych podukładów, każdy o energii $U$ i liczbie moli $n$, to otrzymamy układ o energii $mU$ (bo $U$ jest ekstensywne) oraz o liczbie moli $mn$ (bo $n$ jest ekstensywne). Taki układ będzie miał energię na mol równą $u_c$, gdzie

$$u_c = \frac{mU}{mn} = \frac{U}{n} = u.$$

Jak widać, energia na mol nie zależy od rozmiarów układu i jest taka sama dla całości złożonej z $m$ podukładów, jak i dla każdego z tych podukładów.

11. Masa molowa wody wynosi $M = 18\,\mathrm{g}$. W objętości $V_1 = 18\,\mathrm{cm}^3$ znajduje się masa

$$m_1 = V_1\rho = 18\,\mathrm{cm}^3 \cdot 1\,\mathrm{g\,cm}^{-3} = 18\,\mathrm{g},$$

stąd liczba moli

$$n_1 = \frac{m_1}{M} = 1.$$

Dla drugiego naczynia znajdujemy $m = 36\,\mathrm{g}$ i $n_2 = 2$. Oba naczynia mają tę samą gęstość molową:

$$\rho_n = \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} = \frac{1\,\mathrm{mol}}{18\,\mathrm{cm}^3}.$$

Po połączeniu otrzymujemy całkowitą objętość

$$V = V_1 + V_2 = 54\,\mathrm{cm}^3$$

oraz całkowitą liczbę moli

$$n = n_1 + n_2 = 3,$$

a stąd gęstość molową

$$\rho_n = \frac{n}{V} = \frac{1\,\mathrm{mol}}{18\,\mathrm{cm}^3}.$$

Gęstość molowa jest wielkością intensywną, bo nie zależy od rozmiarów układu. Objętość i liczba moli są ekstensywne. Gęstość masy jest wielkością intensywną, ponieważ

$$\rho = M\rho_n,$$

gdzie $M$ jest masą molową.

12. Gdy mamy $N_A$ cząsteczek, a każda zajmuje objętość $v$, wtedy całkowita objętość zajmowana przez 1 mol cząsteczek wynosi

$$V = N_A v.$$

Z drugiej strony, 1 mol wody zajmuje objętość

$$V = \frac{M}{\rho} = 18\,\mathrm{cm}^3.$$

Przyrównując obie wielkości, dostaniemy

$$v = \frac{M}{N_A \rho} = 3 \times 10^{-23}\,\mathrm{cm}^3.$$

Możemy przeliczyć tę objętość na jednostkę $1\,\text{Å} = 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, która odpowiada z grubsza rozmiarowi atomu. Otrzymamy $v = 30\,\text{Å}^3$. Można oszacować rozmiar liniowy cząsteczki, $l$, zakładając, że $v = l^3$. Dostajemy $l \approx 3\,\text{Å}$. W rzeczywistości rozmiar cząsteczki wody to $2,76\,\text{Å}$. Ciecze są bardzo gęste i przypominają stopniem zatłoczenia metro w Tokyo w godzinach szczytu, gdy człowiek siedzi na człowieku. W cieczach cząsteczka styka się z cząsteczką i wszystkie razem dość szczelnie wypełniają przestrzeń.

# Rozdział 3

# Funkcje stanu i równania stanu na przykładzie gazu doskonałego, gazu fotonów i gazu van der Waalsa

Kiedy określimy wszystkie wielkości termodynamiczne w stanie równowagi: $T$, $V$, $p$, $U$, $n$ itd., to stwierdzimy, że niektóre z nich są zależne od innych. Wiemy już, że parametry stanu powinny być takie, aby każdy z nich można było zmieniać niezależnie od innych (zmienne niezależne), tak by inne wielkości termodynamiczne można było zapisać jako ich funkcje. Korzystając ze związków między wielkościami termodynamicznymi, możemy wyliczać energię na podstawie pomiaru temperatury, liczby moli i objętości lub określać liczbę moli na podstawie ciśnienia, objętości i temperatury. Ponieważ w ten sposób wielkości termodynamiczne stają się funkcjami termodynamicznymi, to możemy stosować do nich cały aparat matematyczny, jaki stosuje się do funkcji, i który poznaliśmy na wykładach z analizy matematycznej. Możemy je różniczkować, całkować, brać granice itd. Poniższe ćwiczenia mają na celu pokazanie jak to robimy w praktyce.

Silnie rozrzedzony gaz spełnia z dobrym przybliżeniem następujące równania, zwane równaniami stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT \tag{3.1}$$

oraz

$$U = \frac{3}{2}nRT, \tag{3.2}$$

gdzie $R = 8,314\,\mathrm{J/(K\,mol)}$ jest stałą gazową, taką samą dla wszystkich rozrzedzonych gazów. Równania stanu są spełnione tylko wtedy, gdy układ jest w stanie równowagi. Oznaczają przy tym, że zmienne: $U$, $V$, $n$, $T$, $p$ są ze sobą powiązane, więc nie można ich zmieniać w dowolny sposób. Jeżeli

$$T = 298\,\mathrm{K}, \quad p = 1\,\mathrm{atm}, \quad n = 1\,\mathrm{mol},$$

to wstawiając te dane do równania stanu gazu doskonałego, dostaniemy

$$V = 0,024441\,\mathrm{m}^3, \quad U = 3710,1\,\mathrm{J}.$$

Jeżeli zmienimy liczbę moli na $n = 2$, a nie zmienimy $T$ i $p$, to objętość i energia zmienią się też dwukrotnie do $V = 0,048882\,\mathrm{m}^3$ i do $U = 7420,2\,\mathrm{J}$.

Równania stanu można przekształcać; na przykład za pomocą zmiennych $U$, $V$ i $n$ możemy wyznaczyć $p$ i $T$. Inaczej mówiąc, $p = p(U, V, n)$ i $T = T(U, V, n)$ są funkcjami $U$, $V$, $n$ i wyrażają się wzorami:

$$p = p(U, V, n) = \frac{2U}{3V},$$

$$T = T(U, V, n) = \frac{2U}{3nR}.$$

Można też spojrzeć na równanie (3.1) i równanie (3.2) w następujący sposób:

$$p = p(T, V, n) = \frac{nRT}{V},$$

$$U = U(T, V, n) = \frac{3}{2} nRT,$$

co oznacza, że $p$ i $U$ możemy zapisać jako funkcje $T$, $V$ i $n$.

Wreszcie można wybrać na parametry stanu $T$, $p$ i $n$, i wtedy wyrazić $U$ oraz $V$ jako funkcje tych zmiennych:

$$V = V(T, p, n) = \frac{nRT}{p},$$

$$U = U(T, p, n) = \frac{3}{2} nRT.$$

Gdy gaz nie jest rozrzedzony, wtedy atomy zaczynają ze sobą oddziaływać i ciśnienie, jak również energia wewnętrzna, nie zachowują się zgodnie z równaniami stanu gazu doskonałego (3.1) i (3.2). Przybliżone równanie opisujące gaz w całym zakresie gęstości (a nie tylko w zakresie silnie rozrzedzonym) jest znane jako równanie stanu van der Waalsa:

$$p(T, V, n) = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}. \tag{3.3}$$

Na energię $U$ dla gazu jednoatomowego przyjmuje się:

$$U(T, V, n) = \frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}, \tag{3.4}$$

a dla cząsteczek dwuatomowych

$$U(T, V, n) = \frac{5}{2} nRT - \frac{an^2}{V}, \tag{3.5}$$

gdzie $a$ i $b$ są stałymi, które należy wyznaczyć doświadczalnie dla danej substancji. Równanie stanu van der Waalsa ma charakter empiryczny, ale można je również uzasadnić, odwołując się do molekularnego opisu materii. Zauważmy, że równania (3.3) i (3.4) redukują się do równania stanu gazu doskonałego, gdy $a = 0$ oraz $b = 0$. Ponieważ model gazu doskonałego opiera się na założeniu, że cząsteczki nie oddziałują ze sobą, więc stałe $a$

i $b$ muszą być związane z oddziaływaniami. Stała $b$ jest proporcjonalna do objętości cząsteczek, a stała $a$ wiąże się z przyciąganiem między cząsteczkami. Na przykład dla azotu $N_2$ mamy $a = 0,1358\,\mathrm{J\,m^3\,mol^{-2}}$ i $b = 3,85 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$. Wartość $b = 3\times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$ dla większości prostych substancji. Natomiast $a$ może się zmieniać od $0,003\,\mathrm{J\,m^3\,mol^{-2}}$ dla He do $a = 1\,\mathrm{J\,m^3\,mol^{-2}}$ dla freonu.

Podobnie jak poprzednio, możemy opisać gaz fotonów (kwanty promieniowania elektromagnetycznego), podając równania stanu wiążące ciśnienie fotonów i energię wewnętrzną fotonów z temperaturą i objętością:

$$p = p(T, V, n) = \frac{1}{3}\gamma T^4,$$

$$U = U(T, V, n) = \gamma V T^4.$$

Dla gazu fotonów żadna wielkość termodynamiczna nie zależy od liczby moli, $n$. Stała $\gamma = 7,56 \times 10^{-16}\,\mathrm{J\,m^{-3}\,K^{-4}}$. Łatwo wyrazić $p$ i $T$ jako funkcje $U$ i $V$:

$$p = p(U, V) = \frac{U}{3V},$$

$$T = T(U, V) = \left(\frac{U}{\gamma V}\right)^{1/4}.$$

Liczba moli nie jest parametrem termodynamicznym dla gazu fotonów. Stan gazu fotonów opisujemy za pomocą $U$ i $V$ lub $T$ i $V$. Można też podać $U$ i $p$ jako parametry stanu gazu fotonów.

W ogólności różne substancje i układy w danym zakresie temperatur i ciśnień mogą, i najczęściej mają, różne równania stanu, które są specyficzne dla danej substancji. W tym rozdziale pokazaliśmy trzy układy różniące się równaniami stanu. To co jest wspólne dla wszystkich układów, to parametry stanu $U$, $V$, $n$ lub $T$, $V$, $n$ lub $T$, $p$, $n$. Gaz fotonów nie ma zależności od $n$, ale jest to raczej wyjątek niż reguła.

Z definicji $p$ i $T$ są zmiennymi intensywnymi, a więc nie mogą zależeć od rozmiarów układu. Natomiast $U$, $V$ i $n$ są wprost proporcjonalne do rozmiarów układu. Jeśli połączymy $m$ układów, będących w równowadze ze sobą, o energii $U$, objętości $V$, i liczbie moli $n$ każdy, to dla połączonego układu otrzymamy

$$p(U, V, n) = p(mU, mV, mn) \tag{3.6}$$

oraz

$$U(T, mV, mn) = mU(T, V, n). \tag{3.7}$$

Z ostatniego równania wynika, że jednej zmiennej termodynamicznej można zawsze łatwo się pozbyć, ponieważ kładąc $m = 1/n$ (możemy zmniejszyć układ $n$ razy), otrzymamy

$$nu(T, v) = U(T, V, n), \tag{3.8}$$

gdzie $v = V/n$ jest objętością molową, a $u = U/n$ jest energią na mol. Otrzymana wielkość intensywna, $u(T, v)$, jest funkcją tylko dwóch zmiennych intensywnych. Jeśli zapisujemy $U(T, v, n)$ jako funkcję dwóch zmiennych intensywnych $(T, v)$ oraz jednej ekstensywnej, $n$, to $U$ musi być liniową funkcją $n$. Uwaga, związki (3.6), (3.7) i (3.8) są ścisłe i stosują się do dowolnego układu jednoskładnikowego.

Na koniec zobaczmy co się stanie z funkcjami stanu, gdy zmienimy infinitezymalnie parametry termodynamiczne, np. $U$ o $dU$. Oznacza to, że przeszliśmy z jednego stanu równowagi $(U_p, V_p, n_p)$ do drugiego $(U_k, V_k, n_k)$, przy czym ten drugi jest infinitezymalnie blisko tego pierwszego, co podkreślamy, zapisując $U_k - U_p = dU$. Zobaczymy jak zmieni się ciśnienie $p(U, V, n)$ dla gazu doskonałego i gazu van der Waalsa, gdy energia zmienia się o $dU$ ($V$ i $n$ będą stałe):

$$dp = p(U + dU, V, n) - p(U, V, n) = \frac{2(U + dU)}{3V} - \frac{2U}{3V} = \frac{2dU}{3V},$$

co można zapisać, zgodnie z rachunkiem różniczkowym, jako:

$$\frac{dp}{dU} = \frac{2}{3V}.$$

Ponieważ przy obliczaniu przyrostu $dp$ założyliśmy, że $V$ jest stałe, to pochodną $dp/dU$ zapisujemy w postaci:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V = \frac{2}{3V},$$

przy czym indeks $V$ na dole wskazuje, że różniczkujemy funkcję przy stałym $V$. Podobnie, jeżeli $V$ zmienia się od $V$ do $V + \Delta V$, a $U$ jest stałe, wtedy

$$\begin{aligned}\Delta p = p(U, V + \Delta V, n) - p(U, V, n) &= \frac{2U}{3(V + \Delta V)} - \frac{2U}{3V} \\ = -\frac{2U\Delta V}{3V(V + \Delta V)}.\end{aligned}$$

Skąd w granicy infinitezymalnych przyrostów, $dp$ i $dV$, otrzymujemy:

$$dp = -\frac{2U dV}{3V^2}.$$

Zgodnie z definicją pochodna ciśnienia po objętości przy stałej energii wewnętrznej jest równa:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = -\frac{2U}{3V^2}.$$

Jeśli zmieniamy równocześnie i $U$, i $V$, wtedy

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U dV = \frac{2}{3V} dU - \frac{2U}{3V^2} dV.$$

Oznacza to, że gdy przejdziemy do stanu równowagi blisko stanu wyjściowego i zmienimy $U$ o $dU$, a $V$ o $dV$, to wtedy ciśnienie zmieni się według powyższego wzoru, ponieważ $p(U, V, n)$ jest funkcją $U$ i $V$.

W rachunku różniczkowym zapisujemy przyrost funkcji wedug wzoru:

$$df = \frac{df}{dx} dx,$$

gdzie $df/dx$ jest pochodną funkcji $f$ po zmiennej $x$. Gdy funkcja zależy od większej liczby zmiennych, np. od dwóch, co zapisujemy jako $f(x,y)$, wtedy

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy,$$

gdzie

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

jest pochodną funkcji $f$ po $x$ (przy stałym $y$), a

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

jest pochodną funkcji $f$ po $y$ (przy stałym $x$).

## 3.1 Zadania

1. Oblicz przyrost objętości, $dV$, gdy zwiększymy temperaturę o $dT$, ciśnienie o $dp$, a liczba moli, $n$, pozostanie stała. Obliczenia wykonaj dla gazu doskonałego.

2. Oblicz przyrost energii, $dU$, gdy zwiększymy temperaturę o $dT$, objętość o $dV$, a liczba moli, $n$, pozostanie stała. Obliczenia wykonaj dla gazu van der Waalsa.

3. Oblicz przyrost ciśnienia, $dp$, dla gazu fotonów, gdy zwiększymy temperaturę o $dT$.

4. Układ zawierający 5 moli gazu w naczyniu o objętości $V = 120\,\mathrm{l}$ w temperaturze $25\,^\circ\mathrm{C}$ jest w stanie równowagi. W pewnym momencie wypuściliśmy część gazu z naczynia. Ciśnienie gazu w nowym stanie równowagi wynosi $p = 0,5\,\mathrm{atm}$. Ile gazu wypuściliśmy z naczynia?

5. W naczyniu o objętości 0,1 l znajduje się 1 mol $N_2$ w temperaturze $T = 298\,\mathrm{K}$. Zastosuj równanie gazu doskonałego. Oblicz ciśnienie. Oblicz energię gazu.

6. W naczyniu o objętości 0,1 l znajduje się 1 mol $N_2$ w temperaturze $T = 298\,\mathrm{K}$. Oblicz ciśnienie i energię wewnętrzną. Zastosuj równanie van der Waalsa ($a = 0,1358\,\mathrm{J\,m^3\,mol^{-2}}$ i $b = 3,85 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$). Porównaj z obliczeniami z poprzedniego zadania.

7. W naczyniu o objętości 1000 l znajduje się 1 mol $N_2$ w temperaturze $T = 298\,\mathrm{K}$. Oblicz ciśnienie i energię wewnętrzną. Zastosuj równanie van der Waalsa ($a = 0,1358\,\mathrm{J\,m^3\,mol^{-2}}$ i $b = 3,85 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$) i równanie stanu gazu doskonałego. Porównaj z obliczeniami z dwóch poprzednich zadań.

8. Oblicz energię gazu fotonów w objętości $1\,\mathrm{m^3}$ w temperaturze 298 K i w temperaturze 400 K. Oblicz ciśnienie, jakie fotony wywierają na ścianki naczynia.

9. Sprawdź równania (3.6), (3.7) oraz (3.8) dla gazów: doskonałego, van der Waalsa oraz fotonów.

10. Oblicz wyrażenie
$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}$$
dla gazu doskonaełgo i gazu van der Waalsa. Czy takie wyrażenie ma sens dla gazu fotonów? Oblicz takie wyrażenie dla gazu fotonów, ale przy stałej energii U (a nie temperaturze).

11. Oblicz wyrażenie
$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$$

dla gazu doskonałego, a dla gazu fotonów oblicz

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{p,n}.$$

12. Oblicz wyrażenie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}$$

dla gazu doskonałego, gazu van der Waalsa i dla gazu fotonów.

13. Wiedząc, że większość powietrza znajduje się w cienkiej warstwie wokół Ziemi (10 km), ciśnienie wynosi 1 atm, a średnia temperatura 14 °C, oblicz liczbę moli gazu w ziemskiej atmosferze. Wiedząc, że tlen stanowi 20% mieszaniny, oblicz ilość tlenu. Rocznie żywe organizmy „zużywają” $0,5 \times 10^{16}$ moli tlenu. Gdyby zapasy tlenu nie były odnawiane w procesie fotosyntezy, to jak szybko zabrakłoby go w atmosferze?

14. Temperatura powierzchni Słońca wynosi około 6000 K. Na jednostkę czasu i na jednostkę powierzchni Słońce wypromieniowuje w postaci fotonów energię:

$$\frac{uc}{4},$$

gdzie $u$ jest energią gazu fotonów na jednostkę objętości, $c = 3 \times 10^8$ m/s jest prędkością światła. Promień Słońca wynosi 700 000 km. Oblicz energię $E$, jaką Słońce wypromieniowuje w czasie sekundy.

## 3.2 Rozwiązania

1. Zapisujemy $V$ jako funkcję $T$, $p$ i $n$:

$$V(T,p,n) = \frac{nRT}{p}. \tag{3.9}$$

Zgodnie z definicją przyrost objętości, $\Delta V$, zależy od zmian $\Delta p$ i $\Delta T$ w następujący sposób:

$$\Delta V = V(T + \Delta T, p + \Delta p, n) - V(T, p, n). \tag{3.10}$$

Po podstawieniu (3.9) do (3.10) otrzymamy

$$\Delta V = \frac{nR(T + \Delta T)}{p + \Delta p} - \frac{nRT}{p} = \frac{nR\Delta T}{p + \Delta p} - \frac{nRT\Delta p}{p(p + \Delta p)}. \tag{3.11}$$

Następnie przechodzimy od skończonych do infinitezymalnych przyrostów, biorąc granicę $\Delta T \to 0$ i $\Delta p \to 0$, co pozwala zaniedbać $\Delta p$ w mianowniku, Dostajemy stąd różniczkową postać wyrażenia (3.11):

$$dV = \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp, \tag{3.12}$$

w której skończone przyrosty: $\Delta V$, $\Delta T$ i $\Delta p$ zostały zastąpione przyrostami infinitezymalnymi, czyli różniczkami: $dV$, $dT$ i $dp$. Oznacza to, że zmiana parametrów termodynamicznych jest infinitezymalnie mała, a tym samym, że stany równowagi przed i po zmianie temperatury i ciśnienia są infinitezymalnie blisko siebie.

2. Zapisujemy $U$ jako funkcję $T$, $V$ i $n$:

$$U(T, V, n) = \frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}. \tag{3.13}$$

Zgodnie z definicją przyrost energii, $\Delta U$, jest równy:

$$\Delta U = U(T + \Delta T, V + \Delta V, n) - U(T, V, n). \tag{3.14}$$

Po podstawieniu (3.13) do (3.14) otrzymamy

$$\begin{aligned} \Delta U = &\left[\frac{3}{2} nR(T + \Delta T) - \frac{an^2}{V + \Delta V}\right] \\ &- \left(\frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}\right) = \frac{3}{2} nR\Delta T + \frac{an^2 \Delta V}{V(V + \Delta V)}. \end{aligned} \tag{3.15}$$

Postępując analogicznie jak w poprzednim zadaniu, tj. przechodząc w (3.15) od skończonych przyrostów: $\Delta U$, $\Delta T$ i $\Delta V$ do różniczek: $dU$, $dT$ i $dV$, dostajemy

$$dU(T,V,n) = \frac{3}{2}nRdT + \frac{an^2dV}{V^2}.$$

Jeżeli różnica energii stanu końcowego i początkowego wyrażona jest różniczką energii, $dU$, to oznacza, że stan końcowy jest nieskończenie blisko stanu początkowego.

3. Wiemy jak wygląda związek między ciśnieniem i temperaturą dla gazu fotonów:

$$p = \frac{1}{3}\gamma T^4. \tag{3.16}$$

Zapiszmy przyrost ciśnienia, $\Delta p$:

$$\Delta p = p(T+\Delta T) - p(T) = \frac{1}{3}\gamma(T+\Delta T)^4 - \frac{1}{3}\gamma T^4. \tag{3.17}$$

Ponieważ na końcu zastąpimy skończony przyrost temperatury, $\Delta T$, przyrostem infinitezymalnym, $dT$, więc w wyrażeniu $(T+\Delta T)^4$, możemy pominąć wszystkie wyrazy wyższego rzędu niż $\Delta T$, czyli zawierające $(\Delta T)^2$, $(\Delta T)^3$ i $(\Delta T)^4$:

$$(T+\Delta T)^4 \approx T^4 + 4T^3\Delta T. \tag{3.18}$$

Wstawiając (3.18) do wyrażenia (3.17) i przechodząc od $\Delta T$ do $dT$, otrzymujemy różniczkę ciśnienia

$$dp = \frac{4}{3}\gamma T^3 dT. \tag{3.19}$$

4. Korzystamy z równania stanu gazu doskonałego. W ogólności powinniśmy skorzystać z równania stanu, które lepiej opisuje gazy, np. równanie van der Waalsa. Jednak gdybyśmy mieli skorzystać z równania stanu gazu van der Waalsa,

musielibyśmy wiedzieć jaki to jest gaz i z tablic odczytać parametry van der Waalsa $a$ i $b$, charakterystyczne dla danego gazu. Ponieważ w treści zadania nie ma tej informacji, korzystamy z równania stanu niezależnego od rodzaju gazu, czyli dla gazu doskonałego.

Stan początkowy gazu: $V_p = 120\,\mathrm{l}$, $T_p = (273,15 + 25)\,\mathrm{K} = 298,15\,\mathrm{K}$, $n_p = 5$ moli.

Stan końcowy gazu: $V_k = 120\,\mathrm{l} = 120 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$, $T_k = 298,15\,\mathrm{K}$, $n_k = ?$, $p_k = 0,5\,\mathrm{atm}$.

W stanie początkowym i w stanie końcowym mamy spełnione równanie:

$$pV = nRT. \tag{3.20}$$

Podstawiając dane stanu końcowego do równania (3.20), dostajemy wartość $n_k$:

$$n_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{0,5 \times 101325\,\mathrm{N\,m^{-2}} \cdot 120 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}^3}{8,3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298,15\,\mathrm{K}},$$

czyli

$$\Delta n = n_k - n_p = 2,457 - 5 = -2,543\,\mathrm{mol}.$$

$\Delta n$ jest ujemne, ponieważ liczba moli w układzie zmniejszyła się. Wypuściliśmy z naczynia 2,543 moli gazu.

5. Korzystając z równania stanu gazu doskonałego, dostajemy:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\,\mathrm{mol} \cdot 8,3\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{10^{-4}\,\mathrm{m}^3} = 2473,4 \times 10^4\,\mathrm{Pa}$$

oraz dla gazu dwuatomowego mamy

$$U = \frac{5}{2}nRT = 2,5 \times 1\,\mathrm{mol} \cdot 8,3\,\mathrm{mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K} = 6183,5\,\mathrm{J}.$$

6. Równanie stanu van der Waalsa lepiej opisuje azot w naczyniu niż równanie stanu gazu doskonałego. Robiąc obliczenia dla obu równań, będziemy mogli powiedzieć, jak dobrze gaz doskonały opisuje gaz rzeczywisty.

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{8,3\,\mathrm{J\,K^{-1}} \cdot 298\,\mathrm{K}}{10^{-4}\,\mathrm{m}^3 - 3,85\times 10^{-5}\,\mathrm{m}^3} - \frac{0,1358\,\mathrm{J\,m}^3}{10^{-8}\,\mathrm{m}^6}, \end{aligned} \tag{3.21}$$

skąd dostajemy:

$$\begin{aligned} p &= 3957,44\times 10^4\,\mathrm{Pa} - 1358\times 10^4\,\mathrm{Pa} \\ &= 2599,44\times 10^4\,\mathrm{Pa}. \end{aligned} \tag{3.22}$$

Ciśnienie otrzymane z równania stanu gazu doskonałego różni się o kilka procent od ciśnienia z równania stanu gazu van der Waalsa, ale proszę zwrócić uwagę, że tak duża zgodność jest przypadkowa. Wynika ona z częściowego kasowania się dwóch dużych wyrazów w równaniu van der Waalsa (3.22). Zauważmy, że gdy gęstość molowa staje się duża ($v = V/n$ jest porównywalne z $b$), to wtedy pierwszy wyraz w równaniu (3.21) robi się duży i dominuje w wyrażeniu na ciśnienie. Teraz policzymy energię wewnętrzną:

$$\begin{aligned} U &= \frac{5}{2}nRT - \frac{an^2}{V} \\ &= 6183,5\,\mathrm{J} - 0,1358\times 10^4\,\mathrm{J} = 4825\,\mathrm{J}. \end{aligned} \tag{3.23}$$

Pierwszy wyraz jest taki sam jak dla gazu doskonałego. Ta część energii wewnętrznej pochodzi z energii kinetycznej cząsteczek $N_2$. Drugi wyraz opisuje oddziaływania (energia potencjalna). Ta ostatnia forma energii dominuje przy dużych gęstościach i prowadzi do kondensacji gazu.

7. Gdy w układzie mamy małą gęstość, jak w tym przypadku, to otrzymujemy ten sam wynik na ciśnienie i energię dla

równania stanu gazu doskonałego i dla równania stanu gazu van der Waalsa. W poprzednim zadaniu objętość $V = 0,1\,\mathrm{l}$, a więc gęstość wynosiła 10 moli na litr. Teraz gęstość wynosi 0,001 mola na litr. Policzmy energię:

$$U = \frac{5}{2}nRT - \frac{an^2}{V} = 6183,5\,\mathrm{J} - 0,1358\,\mathrm{J} = 6183,4\,\mathrm{J}. \quad (3.24)$$

Pierwszy wyraz odpowiada energii gazu doskonałego, a drugi jest poprawką wynikającą z oddziaływań. Jak widać, w przypadku małej gęstości ta poprawka jest zaniedbywalna.

8. Korzystamy ze wzoru na energię:

$$\begin{aligned} U = \gamma V T^4 &= 7,56 \times 10^{-16}\,\mathrm{J\,m^{-3}\,K^{-4}} \cdot 1\,\mathrm{m}^3 \cdot 298^4\,\mathrm{K}^4 \\ &\approx 6 \times 10^{-5}\,\mathrm{J} \end{aligned}$$

w temperaturze 298 K oraz $U \approx 2 \times 10^{-4}\,\mathrm{J}$ w temperaturze 400 K. Jak widać, energia promieniowania zawarta w gazie fotonów jest mała w porównaniu z energią gazu doskonałego. Gaz fotonów może być użyty do szybkiego przekazania energii (lasery). Wyobraźmy sobie, że energia $E = 10^{-5}\,\mathrm{J}$ zostaje przekazana w czasie 1 femtosekundy (lasery femtosekundowe) $t = 1\,\mathrm{fs} = 10^{-15}\,\mathrm{s}$. Moc takiego przekazu energii wynosi $P = E/t = 10^{10}\,\mathrm{W}$ (10 GW). Taka moc odpowiada dużej elektrowni, np. Elektrownia Bełchatów ma moc 4 GW i jest największą elektrownią konwencjonalną w Europie (opalaną węglem brunatnym). Największe elektrownie wodne w Brazylii lub USA mają moc około 10 GW. Jak widać, aby mieć dużą moc przy małej energii, trzeba ją dostarczyć w bardzo krótkim czasie.

9. Dla gazu doskonałego otrzymujemy

$$p(U,V,n) = \frac{2U}{3V} = \frac{2mU}{3mV} = p(mU, mV, mn), \quad (3.25)$$

$$U(T,mV,mn) = \frac{3}{2}mnRT = m\frac{3}{2}nRT = mU(T,V,n). \tag{3.26}$$

Ponieważ energia nie zależy od objętości, to

$$U(T,V,n) = \frac{3}{2}nRT = n\frac{3}{2}RT = nu(T), \tag{3.27}$$

gdzie $u(T)$ jest energią wewnętrzną na mol. Dla gazu van der Waalsa, korzystając ze wzoru na energię $U = U(T,V,n)$, możemy wyznaczyć $T = T(U,V,n)$:

$$T(U,V,n) = \left(U + \frac{an^2}{V}\right)\frac{2}{3nR},$$

i wstawić do wzoru na ciśnienie, $p = p(T,V,n)$, otrzymując w wyniku:

$$\begin{aligned} p(U,V,n) &= \frac{2U}{3(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2an^2}{3V(V-nb)} \\ &= p(mU,mV,mn). \end{aligned} \tag{3.28}$$

Dla energii dostajemy

$$\begin{aligned} U(T,mV,mn) &= \frac{3}{2}mnRT - \frac{a(mn)^2}{mV} \\ &= m\left(\frac{3}{2}nRT - \frac{an^2}{V}\right) = mU(T,V,n), \end{aligned} \tag{3.29}$$

a także

$$U(T,V,n) = \frac{3}{2}nRT - \frac{an^2}{V} = n\left(\frac{3}{2}RT - \frac{a}{v}\right) = nu(T,v), \tag{3.30}$$

gdzie $V = nv$. Dla gazu fotonów otrzymujemy

$$p(U,V,n) = \frac{U}{3V} = \frac{mU}{3mV} = p(mU,mV,mn), \tag{3.31}$$

$$U(T, mV, mn) = \gamma m V T^4 = m \gamma V T^4 = mU(T, V, n). \tag{3.32}$$

Ponieważ $U$ nie zależy of $n$, mamy

$$U(T, V, n) = U(T, V) = Vu(T) = V\gamma T^4. \tag{3.33}$$

10. Dla gazu doskonałego $V(T, p, n) = nRT/p$, więc wyrażenie

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}$$

jest równe:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{nRT}{Vp^2} = \frac{1}{p}.$$

Dla gazu fotonów ta wielkość nie jest dobrze określona, gdyż nie możemy zapisać $V(T, p, n)$. Za to możemy zapisać $V$ jako funkcje $U$ i $p$, $V(U, p)$, i obliczyć pochodną $V$ po $p$ przy stałej energii $U$:

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{U,n} = \frac{U}{3p^2} = \frac{1}{p}.$$

Dla gazu van der Waalsa relacja $V = V(T, p, n)$ wymagałaby podania pierwiastków równania trzeciego stopnia, za to łatwo jest zapisać $p = p(T, V, n)$. Obliczamy $dp$ przy założeniu, że $n$ i $T$ są stałe:

$$dp = \left[-\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}\right] dV.$$

Stąd wynika

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = \left[\frac{nRTV}{(V - nb)^2} - \frac{2an^2}{V^2}\right]^{-1}.$$

11. Dla gazu doskonałego

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}.$$

Dla gazu fotonów takie wyrażenie nie istnieje, tak samo jak nie istnieje równanie wiążące objętość z temperaturą i ciśnieniem. Za to można obliczyć

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{p,n} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{3Vp} = \frac{1}{U}.$$

12. Dla gazu doskonałego dostajemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{3}{2}nR.$$

Dla gazu fotonów dostajemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = 4\gamma V T^3,$$

a dla gazu van der Waalsa, dla którego $c_v = 3R/2$, dostajemy:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{3}{2}nR.$$

13. Musimy na początku założyć, że atmosfera jest w stanie równowagi termodynamicznej. Jest to założenie nie do końca prawdziwe, gdyż ani temperatura atmosfery nie jest stała, ani jej ciśnienie, oraz istnieją makroskopowe ruchy powietrza. Niemniej dla celów oszacowania ilości tlenu jest to założenie wystarczająco dobre. Obliczamy objętość, $V$, zajmowaną przez gaz. Jest to objętość zawarta między sferą o promieniu $R = 6500\,\mathrm{km}$ i promieniu $R + h$ ($h = 10\,\mathrm{km}$). Temperatura wynosi $T = 273,15 + 14\,\mathrm{K}$, a ciśnienie $p = 1\,\mathrm{atm}$. Obliczmy

$$V = \frac{4}{3}\pi(R+h)^3 - \frac{4}{3}\pi R^3 \approx 4\pi R^2 h.$$

Liczbę moli gazu otrzymamy z równania

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325\,\mathrm{Pa} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (6 \times 10^6)^2 \cdot 10^4\,\mathrm{m}^3}{8,3\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot (273,15 + 14)\,\mathrm{K}}$$
$$\approx 2 \times 10^{20}\,\mathrm{mol}.$$

Ponieważ 20% z tego stanowi tlen, więc $n_{O_2} = 0,2n = 0,4 \times 10^{20}$ moli. Rocznie ubywa $n_t = 0,5 \times 10^{16}$ moli tlenu, czyli gdyby nawet zapasy tlenu nie były odnawiane, to zniknęłyby z atmosfery dopiero po mniej więcej $n_{O_2}/n_t = 8000$ lat. Oczywiście, gdyby stężenie tlenu spadło dużo poniżej 20%, mielibyśmy poważne problemy z oddychaniem. Zapewne już po kilkuset latach odczulibyśmy brak tlenu w atmosferze.

14. Dane: $R = 700\,000\,\mathrm{km}$, $T = 6000\,\mathrm{K}$, $c = 3 \times 10^8\,\mathrm{m/s}$, a $\gamma = 7,56 \times 10^{-16}\,\mathrm{J\,K^{-4}\,m^{-3}}$. Korzystając ze wzoru, obliczamy moc na jednostkę powierzchni:

$$I = \frac{uc}{4} = \frac{\gamma T^4 c}{4}.$$

Stąd

$$4I = 7,56 \times 10^{-16}\,\mathrm{J\,K^{-4}\,m^{-3}} \cdot 3 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}} \left(6 \times 10^3\,\mathrm{K}\right)^4$$
$$\approx 3 \times 10^{12}\,\mathrm{J\,m^{-2}\,s^{-1}}.$$

Całkowita energia wypromieniowywana z całej powierzchni $A = 4\pi R^2$ wynosi

$$E = AI = 3 \times 10^{12}\,\mathrm{J\,m^{-2}\,s^{-1}} \cdot \pi \left(7 \times 10^8\,\mathrm{m}\right)^2$$
$$= 4,62 \times 10^{30}\,\mathrm{J/s}.$$

Jest to niewyobrażalnie duża liczba. Na całym świecie zużyto w 2002 roku około $5 \times 10^{20}$ J energii, co oznacza, że energia wypromieniowywana przez Słońce w ciągu 1 sekundy starczyłaby nam na 46 miliardów lat (gdybyśmy oczywiście tyle istnieli). Niestety wiadomo, że za 4 miliardy lat nasze Słońce „wypali paliwo wodorowe", nastąpi wybuch gwiazdy (supernowa) i zniszczenie życia na Ziemi.

# Rozdział 4

# Obliczanie zmian energii wewnętrznej

Energia jest wielkością zachowaną. Na podstawie termodynamiki Helmholtz sformułował zasadę zachowania energii jako fundamentalną zasadę, którą rządzi się natura. Jego publikacja na ten temat pozwoliła mu na opuszczenie armii pruskiej, gdzie Helmholtz służył jako lekarz, odpracowując stypendium studenckie otrzymane od rządu pruskiego. Dowództwo armii doszło do wniosku, że tak wybitny człowiek lepiej przysłuży się państwu, pracując na Uniwersytecie, a nie służąc w armii.

Pierwsza zasada termodynamiki wprowadza energię wewnętrzną jako funkcję stanu. Określa także sposoby zmiany energii wewnętrznej. Energia w układzie zmienia się w wyniku przepływu ciepła, Q, wykonania pracy, W, lub przepływu materii, Z:

$$\Delta U \equiv U_k - U_p = Q + W + Z, \tag{4.1}$$

gdzie $U_k$ jest energią wewnętrzną w stanie końcowym, a $U_p$ w stanie początkowym. Ponieważ energia jest funkcją stanu, to $\Delta U = U_k - U_p = U(T_k, V_k, n_k) - U(T_p, V_p, n_p)$ ma dobrze określoną wartość, która nie zależy od tego, w jaki sposób przeszliśmy od stanu początkowego, określonego przez $(T_p, V_p, n_p)$, do stanu końcowego, określonego przez $(T_k, V_k, n_k)$. Dla przykładu nasz układ zwiększył temperaturę, $T_k > T_p$, i zmniejszył objętość, $V_k < V_p$. Takie zmiany możemy uzyskać poprzez ściskanie adiabatyczne lub poprzez ściskanie izotermicznie (w stałej temperaturze) plus podgrzewanie izochoryczne (w stałej objętości). W obu procesach uzyskamy to samo $\Delta U$. W pierwszym przypadku $\Delta U = W_1$, ponieważ tylko praca jest wykonywana (przemiana adiabatyczna jest bez dopływu ciepła), zaś w drugim przypadku $\Delta U = W_2 + Q_2$, bo mamy przepływ ciepła i wykonaną pracę. Ponieważ możemy zmieniać sposoby dostarczania lub odbierania energii z układu, tym samym ani ciepło, ani praca, ani energia związana z przepływem materii nie są wielkościami zachowanymi i funkcjami stanu. Jest to jeden z większych problemów w termodynamice, bo chcemy znać ciepło i pracę, a mierzymy zmianę energii.

Pojęcia pracy i ciepła pojawiły się w nauce przed energią i entalpią. Potem ustalono pewne modelowe procesy, w których zmiana energii wewnętrznej jest tylko związana z ciepłem,

$$\Delta U = Q,$$

oraz, gdy tylko praca jest wykonywana,

$$\Delta U = W.$$

W ten sposób w termodynamice nauczyliśmy się określać, jak mierzyć ciepło i pracę w pewnych procesach.

Procesy, w trakcie których ciśnienie zewnętrzne, $p_z$, działające na ciało jest dobrze określone, pozwalają obliczyć pracę wykonaną przy infinitezymalnej zmianie objętości ciała. Wtedy praca jest dana przez

$$W_{el} = -p_z dV. \tag{4.2}$$

Uwaga, znak minus jest związany z faktem, że $W_{el}$ opisuje zmiany energii, $\Delta U$; gdy układ wykonuje pracę kosztem $U$, to $dV > 0$, a wtedy $\Delta U < 0$. Ponieważ $dV$ jest infinitezymalnie małe, to $W_{el}$ oznacza elementarną (infinitezymalnie małą) pracę. Sumowanie takich elementarnych prac pozwala obliczyć pracę całkowitą. Gdy $p_z$ jest stałe, wtedy otrzymujemy:

$$W = \sum_{p}^{k} W_{el} = -p_z(V_k - V_p) = -p_z \Delta V.$$

Jeżeli stan końcowy $(k)$ jest osiągnięty ze stanu początkowego $(p)$ tak, że układ przechodzi tylko przez stany równowagi położone blisko siebie (proces odwracalny), wtedy możemy łatwo obliczać zmiany wielkości termodynamicznych. Pomiędzy stanem $(k)$ a stanem $(p)$ mamy ciąg stanów równowagi infinitezymalnie blisko siebie; np. objętość dla tych stanów: $V_p, V_1, V_2, V_3, \ldots, V_k$ jest taka, że $V_i - V_{i-1} = dV$. Pytanie: jaka praca zostanie wykonana, gdy przejdziemy między tymi stanami przy założeniu, że ciśnienie zewnętrzne, $p_z$, jest zawsze takie samo jak cisnienie w układzie, $p = p_z$? Równość ciśnień jest warunkiem równowagi mechanicznej w układzie. Wstawiając tę zależność do równania (4.2), otrzymujemy

$$W_{el} = -pdV \tag{4.3}$$

oraz

$$W = \sum_{p}^{k} W_{el} = -\int_{V_p}^{V_k} pdV, \tag{4.4}$$

przy czym $p$ należy zapisać jako funkcję stanu $p(T, V, n)$ albo $p(U, V, n)$, aby móc wykonać całkę (sumę infinitezymalnych przyrostów, $W_{el}$), ponieważ konstrukcja zakłada przejście przez ciąg stanów równowagi.

W przypadku ciepła sprawa jest także prosta. Mamy stałą objętość i zwiększamy temperaturę. Wtedy

$$Q_{el} = nc_v dT. \tag{4.5}$$

Ponieważ $dU = Q_{el}$, gdy $V = const$, więc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = nc_v,$$

gdzie $c_v$ jest molowym ciepłem właściwym przy stałej objętości (jednostka J/(mol K)). Dla jednoatomowego gazu doskonałego wyznaczono $c_v = 3R/2$, niezależnie od temperatury. Jednak w większości układów rzeczywistych $c_v$ jest w ogólności funkcją temperatury. Pojemność cieplna (wielkość ekstensywna), jak i ciepło właściwe na mol, czy na jednostkę masy, nie są na ogół funkcjami stanu, podobnie jak ciepło nie jest funkcją stanu. Niemniej ciepło właściwe przy stałej objętości lub ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu są funkcjami stanu. Zastanówmy się od czego zależy $c_v$. Stan układu określamy przez $T$, $V$ i $n$ . Ponieważ $c_v$ jest to wielkość intensywna, czyli nie zależy od rozmiarów układu, więc $c_v(T,V,n) = c_v(T,v)$. Jeśli $V/n$ jest stałe, to pozostaje tylko zależność od temperatury, $c_v(T)$. Jeśli dla układu w stałej objętości i o znanej liczbie moli $n$, mamy wyznaczone ciepło właściwe $c_v(T)$ jako funkcję temperatury, to przy podgrzaniu układu od temperatury $T_p$ do temperatury $T_k$ energia wewnętrzna zmieni sie o

$$\Delta U = Q = \int_{T_p}^{T_k} nc_v(T)dT$$

i tyle samo ciepła zostanie dostarczone do układu. Uwaga: całkowanie oznacza, że przechodzimy przez ciąg stanów równowagi o temperaturach $T_p, T_1, T_2, T_3, \ldots, T_k$ takich, że $T_i - T_{i-1} = dT$ (temperatury kolejnych stanów różnią się infinitezymalnie). Podobnie jak w poprzednim przykładzie z pracą, tu także wykorzystujemy proces odwracalny do obliczenia zmian energii wewnętrznej. Dzięki konstrukcji procesu odwracalnego jako ciągu stanów równowagi infinitezymalnie bliskich siebie, możemy łatwo obliczyć zmiany wielkości termodynamicznych, gdyż w każdym punkcie procesu wszystkie wielkości termodynamiczne są dobrze określone.

Podsumowując: kluczową informacją dla obliczania ciepła dostarczonego lub odebranego z układu jest funkcja $c_v(T)$ oraz temperatury $T_k$ i $T_p$. Aby liczyć pracę, należy znać ciśnienie zewnętrzne w trakcie procesu, $p_z$, oraz zmiany objętości $V_k$ i $V_p$. Należy pamiętać, że energia jest ekstensywna. Również przy rozwiązywaniu zadań należy pamiętać, że równowaga termodynamiczna wymaga, by ciśnienia oraz temperatury układów w równowadze były równe. Wreszcie należy umiejętnie posługiwać się równaniem stanu $U(T, V, n)$. Jeśli znamy równanie stanu i końcowe temperatury, objętości oraz liczbę moli, to zawsze łatwo znajdziemy zmianę energii, $\Delta U = Q + W = U(T_k, V_k, n_k) - U(T_p, V_p, n_p)$, co często pomaga przy obliczaniu $Q$, gdy znamy $W$, lub $W$, gdy znamy $Q$.

## 4.1 Zadania

1. Jeden mol jednoatomowego gazu doskonałego jest utrzymywany pod stałym ciśnieniem 1 bar. Ile ciepła trzeba dostarczyć do układu, aby zwiększyć jego objętość z 20 l do 50 l?

2. 5 moli gazu doskonałego ulega ekspansji przeciwko stałemu ciśnieniu zewnętrznemu 1 atm. Ciśnienie początkowe gazu wynosi 2 atm, temperatura początkowa 25 °C, a temperatura końcowa 20 °C. Jaka praca została wykonana? Ile wynosi zmiana energii wewnętrznej? Ile ciepła przepłynęło z otoczenia do układu?

3. Oblicz pracę wykonaną przez $n$ moli gazu doskonałego, gdy na początku i na końcu mamy ustaloną temperaturę, $T_0$, a ciśnienie zmienia się od $p_1$ do $p_2$. Proces jest odwracalny.

4. Układ (jednoatomowy gaz doskonały) utrzymywany w stałej temperaturze 0 °C (w stanie równowagi termodynamicznej) jest przedzielony ruchomym tłokiem na dwa podukłady o objętościach 10 l i 2 l. W pierwszym podukładzie mamy $n = 10$ moli gazu. Zwiększamy objętość naczynia dwukrotnie w sposób odwracalny. Oblicz zmianę energii wewnętrznej każdego podukładu oraz wykonaną pracę w każdym podukładzie? Jakie ciepło dopłynęło do całego naczynia? Stała

gazowa jest równa 8,3 J/(mol K).

5. Mamy trzy komory z gazem doskonałym przedzielone dwoma ruchomymi tłokami. Objętości początkowe komór wynoszą: $V_{1p}$, $V_{2p}$, $V_{3p}$. Ciśnienie wynosi $p_p$ w każdej z komór, a temperatura $T_p$ (równość temperatur i ciśnień to warunek równowagi termodynamicznej). Zmieniliśmy temperaturę do $T_k$. Oblicz zmianę energii wewnętrznej w każdej z komór. Oblicz zmianę objętości każdej z komór. Oblicz ciepło dostarczone do układu i wykonaną pracę. Całkowita objętość jest stała.

6. Mamy trzy układy o objętościach: 1 l, 5 l i 10 l, połączone ruchomymi ściankami i utrzymywane pod stałym ciśnieniem $p = 1\,\mathrm{atm}$. Układy są w równowadze w stałej temperaturze 0 °C. Zmieniamy temperaturę tak, że ścianki zostają przesunięte w sposób odwracalny. Końcowa objętość pierwszego układu wynosi 4 l. Wiedząc, że pozostałe układy są w stanie równowagi z pierwszym układem, oblicz jaka praca została wykonana i jaka była zmiana energii wewnętrznej. Stała gazowa jest równa 8,3 J/(mol K).

7. Jeden mol gazu doskonałego został poddany następującym przemianom: izochorycznemu (w stałej objętości) zwiększaniu ciśnienia od $p_1$ do $p_2$, następnie izobarycznemu rozprężaniu od objętości $V_1$ do objętości $V_2$, izochorycznemu zmniejszaniu ciśnienia od $p_2$ do $p_1$ i na końcu izobarycznemu sprężaniu od $V_2$ do $V_1$. Jaka praca została wykonana w całym procesie i w każdym etapie procesu? O ile zmieniła się energia wewnętrzna w każdym etapie procesu i w całym procesie? Ile ciepła dopłynęło do układu w każdym etapie procesu i w całym procesie? Proszę zauważyć, że stan końcowy całego procesu jest taki sam jak stan początkowy.

8. Gaz spełniający równanie stanu van der Waalsa:

$$p = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$$

oraz

$$U = 3nRT/2 - an^2/V,$$

gdzie $a$ i $b$ są dodatnimi stałymi, $n$ jest liczbą moli, $V$ jest objętością, p jest ciśnieniem, a $U$ energią wewnętrzną, rozpręża się adiabatycznie przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu $p_z = 0$ od początkowej objętości $V = V_p$ do objętości końcowej $V_k = \infty$. Liczba moli jest stała i wynosi $n_0$. Jaką pracę wykona gaz? Ile ciepła przepłynie do układu? Jaka będzie zmiana energii wewnętrznej? Czy i jaka będzie zmiana temperatury, $\Delta T$?

9. 1 mol gazu doskonałego rozpręża się adiabatycznie przeciwko stałemu ciśnieniu $p_z$. Zmiana temperatury wynosi $\Delta T$. Oblicz pracę i zmianę objętości.

10. Gaz doskonały w ilości $n$ moli rozprężył się adiabatycznie w procesie odwracalnym. Temperatura początkowa wynosiła $T_p$. Temperatura zmniejszyła się 4-krotnie w tym procesie. Oblicz pracę i zmianę objętości.

11. Oblicz jakie ciśnienie osiągnie gaz doskonały na końcu procesu odwracalnego rozprężania adiabatycznego, jeśli ciśnienie początkowe $p = 1\,\text{bar}$, objętość początkowa $V_p = 500$ cm$^3$, a końcowa $V_k = 2000\,\text{cm}^3$. Znajdź równanie wiążące ciśnienie i objętość w stanach termodynamicznych odpowiadających odwracalnemu procesowi adiabatycznemu.

12. Obliczyć zmianę energii wewnętrznej przy przemianie jednego mola $H_2O$ w parę wodną pod ciśnieniem 1 atm. Ciepło parowania wynosi 40670 J/mol. Objętość 1 mola pary wodnej wynosi 22,4 l.

13. Reakcję powstawania 2 moli amoniaku z trzech moli wodoru i jednego mola azotu zapisujemy następująco:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

Oblicz zmianę energii wewnętrznej w tej reakcji, jeżeli wiadomo, że w procesie wydzieliło się $Q = -92\,\mathrm{kJ}$, a reakcja przebiegała pod stałym zewnętrznym ciśnieniem $p = 1\,\mathrm{atm}$. Potraktuj wszystkie gazy jak gazy doskonałe w celu obliczenia wykonanej pracy. Temperatura na początku i końcu wynosi 298 K.

14. Dwa izolowane układy, (1) i (2), o całkowitej energii $U^{(1)} + U^{(2)} = 30\,\mathrm{kJ}$ łączymy ścianką diatermiczną. Energia wewnętrzna układu (1) wynosi:

$$U^{(1)}(T, V, n) = \frac{3}{2}nRT,$$

a układu (2):

$$U^{(2)}(T, V, n) = \frac{5}{2}nRT.$$

Jaka będzie końcowa temperatura i końcowe energie po połączeniu? Liczba moli w naczyniach wynosi $n^{(1)} = 2$ i $n^{(2)} = 3$.

15. Dwa układy są izolowane od otoczenia. W każdym znajduje się gaz fotonów o energii $U(V, T) = aVT^4$. Temperatura początkowa w jednym naczyniu wynosi $T_1$, a w drugim $T_2$. Objętość w obu naczyniach jest taka sama i wynosi $V$. Naczynia łączymy ścianką diatermiczną. Jaka będzie końcowa temperatura?

16. Blok metalu o masie 1 kg ogrzano do temperatury 400 K i wrzucono do 0,3 kg wody. Temperatura wody wzrosła z 294 K do 300 K. Obliczyć stosunek ciepła właściwego (na kg) wody i metalu, zakładając, że nie zależą one od temperatury. Na podstawie wyników zadania zastanów się, jakie własności materiału decydują o tym, czy jest to dobry materiał do chłodzenia (odbierania ciepła)?

17. $U = ATV^3$ dla $n = 4$ mole ($A = 10\,\mathrm{J/(K\,cm^9)}$). Wypisać równanie na energię wewnętrzną dla dowolnego $n$.

18. $U = aVT^4$ dla $n = 2$ mole i $a = 10\,\mathrm{J}/(\mathrm{K}^4\,\mathrm{cm}^3)$. Wypisz $U$ dla dowolnego $n$.

19. Przez spiralę oporową podłączoną do zasilania 12 V przepłynął prąd 1 A w czasie 3000 s. W oporniku cała praca sił elektrycznych została zamieniona na ciepło i posłużyła do podgrzania substancji o 5,5 K. Jaka jest pojemność cieplna tej substancji?

20. Wirialne równanie stanu dla $n$ moli substancji jest dane przez:

$$pV/nRT = 1 + nB/V.$$

Oblicz pracę wykonaną przez gaz w trakcie rozprężania izotermicznego (odwracalnego) i porównaj z pracą, jaką wykonałby gaz doskonały w tej samej temperaturze. $B$ jest funkcją temperatury: dodatnią w wysokich temperaturach i ujemną w niskich.

21. Równanie stanu gazu van der Waalsa jest następujące:

$$p = nRT/(V - nb) - an^2/V^2.$$

Oblicz pracę w odwracalnym procesie izotermicznym i porównaj z pracą gazu doskonałego. Jak $a$ i $b$ wpływają na ciśnienie i na pracę: zwiększają je w porównaniu z gazem doskonałym, czy zmniejszają? Rozwiń $1/(V - nb)$ w szereg Taylora wokół $b = 0$ i porównaj z wirialnym równaniem stanu z poprzedniego zadania.

22. Molowa pojemność cieplna dana jest równaniem

$$c_v = A,$$

gdzie $A$ jest stałe. Oblicz zmianę energii wewnętrznej przy ogrzaniu 1 mola substancji od $T_p$ do $T_k$.

23. Molowa pojemność cieplna zmienia się jak

$$c_v = A + BT,$$

gdzie $A$ i $B$ są stałe. Oblicz zmianę energii wewnętrznej przy ogrzaniu 1 mola substancji od $T_p$ do $T_k$.

24. Molowa pojemność cieplna zmienia się jak

$$c_v = A + BT - CT^{-2},$$

gdzie $A$, $B$ i $C$ są stałe. Oblicz zmianę energii wewnętrznej przy ogrzaniu 1 mola substancji od $T_p$ do $T_k$.

25. Pojemność cieplna na jednostkę objętości dla gazu fotonów zmienia się jak

$$c_v = 4\gamma T^3,$$

gdzie $\gamma$ jest stałe. Oblicz zmianę energii wewnętrznej przy ogrzaniu objętości $V$ gazu fotonów od $T_p$ do $T_k$.

26. W zbiorniku o objętości $V$ jest dwuatomowy gaz o ciśnieniu $p_p$ i temperaturze $T_p$. Oblicz ile ciepła można dostarczyć do zbiornika bez ryzyka jego uszkodzenia, jeśli wytrzymałość ścianek zbiornika wynosi $p_1$. Podstaw liczby: $V = 24\,\mathrm{l}$, $p_p = 1\,\mathrm{atm}$, $T_p = 298\,\mathrm{K}$, $p_1 = 100\,\mathrm{atm}$. Jeżeli mamy w butli wodór $H_2$, to uszkodzenie butli może mieć tragiczne następstwa, gdyż reakcja $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O$ jest wybuchowa, tj. zachodzi bardzo szybko z wydzieleniem dużej ilości ciepła.

27. W naczyniu o stałej objętości mamy gaz doskonały jednoatomowy w stałej temperaturze $T$. Z naczynia wypuściliśmy $\Delta n$ moli gazu. Oblicz zmianę energii wewnętrznej.

28. W naczyniu pod stałym ciśnieniem mamy gaz doskonały jednoatomowy w stałej temperaturze $T$. Z naczynia wypuściliśmy $\Delta n$ moli gazu. Oblicz zmianę energii wewnętrznej, wykonaną pracę oraz ciepło dostarczone do układu lub odebrane z układu.

## 4.2 Rozwiązania

1. Schemat rozwiązania zadania wygląda następująco: $\Delta U$ łatwo obliczyć ze znajomości temperatur w stanie początkowym i w stanie końcowym. Znając ciśnienie zewnętrzne, możemy obliczyć pracę $W$. Z zasady zachowania energii (czyli I zasady termodynamiki) obliczymy ciepło, $Q = \Delta U - W$.

   Stan początkowy gazu: $p_p = p = 1\,\mathrm{bar}$, $n_p = n = 1\,\mathrm{mol}$, $V_p = 20\,\mathrm{l}$.

   Stan końcowy gazu: $p_k = p = 1\,\mathrm{bar}$, $n_k = n = 1\,\mathrm{mol}$, $V_k = 50\,\mathrm{l}$.

   Korzystając z równania stanu gazu doskonałego, które jest spełnione w stanie równowagi, otrzymujemy temperaturę początkową:
$$T_p = \frac{p_p V_p}{n_p R}$$
   oraz końcową:
$$T_k = \frac{p_k V_k}{n_k R}.$$
   Ponieważ $U = 3nRT/2$, to
$$\Delta U = \frac{3}{2} nR(T_k - T_p) = \frac{3}{2} p(V_k - V_p).$$
   Ciśnienie zewnętrzne było stałe i wynosiło $p_z$, czyli praca wykonana pod stałym ciśnieniem wyniosła
$$W = -p_z(V_k - V_p).$$
   Korzystając z I zasady termodynamiki, dostajemy ciepło Q:
$$Q = \Delta U - W = \frac{5}{2} p_z(V_k - V_p).$$
   Znajdujemy $Q = 2,5 \times 10^5\,\mathrm{N\,m^{-1}} \cdot 30 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 = 7500\,\mathrm{J}$.

2. Zadanie rozwiązujemy podobnie jak poprzednie. Stan początkowy: $T_p = (25 + 273,15)\,\mathrm{K} = 298,15\,\mathrm{K}$, $n_p = n = 5$ moli, $p_p = 2\,\mathrm{atm}$, $V_p = nRT_p/p_p$ oraz $U_p = (3/2)nRT_p$. Nie obliczamy wartości $V_p$ i $U_p$, ponieważ, jak się później okaże, nie będzie to konieczne.

   Stan końcowy: $T_k = (20 + 273,15)\,\mathrm{K} = 293,15\,\mathrm{K}$, $n_p = n = 5$ moli, $p_k = p = 1\,\mathrm{atm}$ (układ dochodzi do stanu równowagi i musi mieć takie samo ciśnienie jak ciśnienie zewnętrzne), $V_k = nRT_k/p_k$ oraz $U_k = 3nRT_k$.

$$W = -p(V_k - V_p) = -pnR\left(\frac{T_k}{p_k} - \frac{T_p}{p_p}\right),$$

   a ponieważ $p = p_k$, to

$$W = -nR\left(T_k - \frac{T_p p}{p_p}\right) \approx -6287\,\mathrm{J}.$$

   Praca ma znak minus, co oznacza, że układ wykonał pracę nad otoczeniem, zmniejszając swoją energię wewnętrzną:

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_k - T_p) \approx -311\,\mathrm{J}.$$

   Energia wewnętrzna trochę się zmniejszyła. Ciepło $Q = \Delta U - W = -311\,\mathrm{J} + 6287\,\mathrm{J} = 5976\,\mathrm{J}$ ma znak dodatni, co oznacza, że ciepło przepłynęło z otoczenia do układu.

3. Stan początkowy: $T_p = T_0$, $p_p = p_1$, $n_p = n$, $V_p = nRT_0/p_1$.

   Stan końcowy: $T_k = T_0$, $p_k = p_2$, $n_k = n$, $V_k = nRT_0/p_2$.

   $\Delta U = 0$, ponieważ gaz jest doskonały, a temperatura się nie zmienia. Obliczenie pracy zgodnie z definicją polega na zsumowaniu małych przyrostów,

$$W_{el} = -pdV, \tag{4.6}$$

przy czym ciśnienie zmienia się w trakcie procesu, bo gdy przechodzimy przez kolejne stany równowagi, zmieniając objętość $V$, to ciśnienie

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

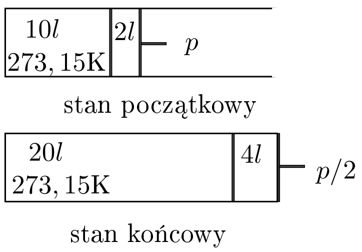
też musi się zmieniać. Całkując (4.6), mamy

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_p}^{V_k} p dV = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \ln \frac{V_k}{V_p} \\ &= -nRT_0 \ln \frac{p_1}{p_2} . \end{aligned}$$

4. Podobnie jak w poprzednim zadaniu, nasz układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi przy podwajaniu objętości w stałej temperaturze (Rys. 4.1).

   Stan początkowy podukładu (1): $T_{1p} = T = 273,15\,\mathrm{K}$, $V_{1p} = 10\,\mathrm{l}$, $n_{1p} = 10$ moli, a podukładu (2): $T_{2p} = T = 273,15\,\mathrm{K}$, $V_{2p} = 2\,\mathrm{l}$. Znając początkową liczbę moli w pierwszym podukładzie, wyznaczamy liczbę moli w drugim z warunku równowagi. Z równania stanu $pV = nRT$ oraz z równości ciśnień i temperatur w podukładach mamy

$$\frac{n_{1p}}{V_{1p}} = \frac{n_{2p}}{V_{2p}}.$$




Rysunek 4.1: Podwoiliśmy w stałej temperaturze objętość naczynia. Tym samym ciśnienie zmniejszyło się dwukrotnie.

Stąd otrzymujemy $n_{2p} = 2\,\mathrm{mole}$. Ponieważ zwiększyliśmy dwukrotnie objętość całości, to stan końcowy podukładu (1): $T_{1k} = T = 273,15\,\mathrm{K}$, $V_{1k} = 2V_{1p} = 20\,\mathrm{l}$, a podukładu (2): $T_{2k} = T = 273,15\,\mathrm{K}$, $V_{2k} = 2V_{2p} = 4\,\mathrm{l}$. Z poprzedniego zadania bierzemy wzór na pracę. Praca wykonana przez pierwszy podukład,

$$W_1 = -n_1 RT \ln \frac{V_{1k}}{V_{1p}} = -15715\,\mathrm{J},$$

a przez drugi podukład,

$$W_2 = -n_2 RT \ln \frac{V_{2k}}{V_{2p}} = -3143\,\mathrm{J}.$$

Ponieważ mamy do czynienia z gazem doskonałym w stałej temperaturze, to $\Delta U = 0$ zarówno dla całego układu, jak i dla każdego z podukładów z osobna. Z I zasady termodynamiki wynika, że $\Delta U = W + Q = 0$. Stąd całkowite ciepło, które dopłynęło do układu, wyniesie

$$Q = -W = -W_1 - W_2 = 18858\,\mathrm{J}.$$

5. Stan początkowy (Rys. 4.2): $V_{1p} = V_1$, $V_{2p} = V_2$, $V_{3p} = V_3$, $p_{1p} = p_{2p} = p_{3p} = p_p$ (warunek równowagi mechanicznej) oraz $T_{1p} = T_{2p} = T_{3p} = T_p$ (warunek równowagi termicznej). Korzystając z równania stanu, dostaniemy liczbę moli w każdej komorze: $n_1 = p_p V_1/RT_p$, $n_2 = p_p V_2/RT_p$, $n_3 = p_p V_3/RT_p$. Liczba moli nie zmienia się w procesie. Gęstość molowa jest taka sama w każdej komorze:

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} = \frac{n_3}{V_3} = \frac{p_p}{RT_p}. \tag{4.7}$$

Ponieważ całkowita objętość jest stała, $V = V_1 + V_2 + V_3$, to zwiększenie objętości którejkolwiek z komór musi oznaczać zmniejszenie objętości jakiejś innej komory. Ponieważ jednak w stanie końcowym musimy mieć te same temperatury i te same ciśnienia, a liczba moli się nie zmienia, więc nie może się zmienić objętość żadnej z komór, gdyż

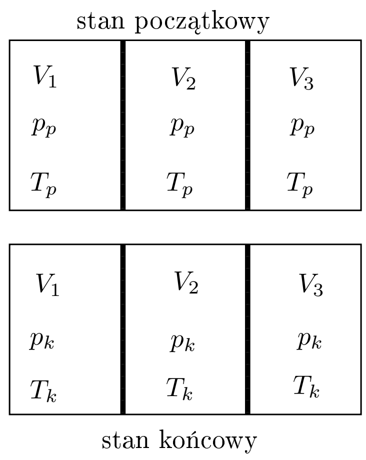
$$\frac{p_p}{RT_p} = \frac{p_k}{RT_k}.$$

Stan końcowy: $T_{1k} = T_{2k} = T_{3k} = T_k$, $V_{1k} = V_1$, $V_{2k} = V_2$ i $V_{3k} = V_3$. Ponieważ zmiana objętości w każdej z komór jest zero, $\Delta V_1 = \Delta V_2 = \Delta V_3 = 0$, to również i praca $W = 0$, a zmiana energii wewnętrznej wynosi:

$$\Delta U_1 = \frac{3}{2} n_1 R(T_k - T_p) = \frac{3 p_p V_1}{2T_p}\left(T_k - T_p\right),$$

$$\Delta U_2 = \frac{3}{2} n_2 R(T_k - T_p) = \frac{3 p_p V_2}{2T_p}\left(T_k - T_p\right),$$

$$\Delta U_3 = \frac{3}{2} n_3 R(T_k - T_p) = \frac{3 p_p V_3}{2T_p}\left(T_k - T_p\right).$$




Rysunek 4.2: Podnieśliśmy temperaturę trzech naczyń. Ponieważ ciśnienia i temperatury muszą być równe w każdym naczyniu w stanie równowagi (początkowym i końcowym), tym samym podniesienie temperatury nie spowoduje zmiany objętości, a tylko zmieni ciśnienie końcowe w układzie.

Ciepło całkowite, zgodnie z I zasadą termodynamiki, jest równe:

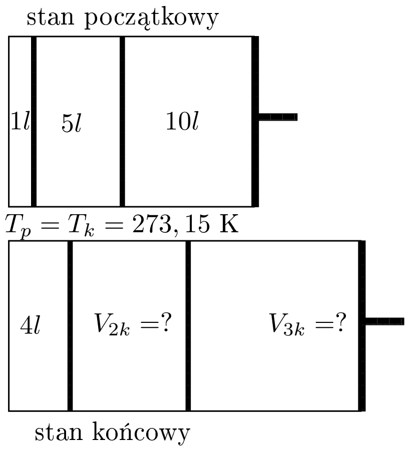
$$Q = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = \frac{3p_p(V_1 + V_2 + V_3)}{2RT_p}(T_k - T_p)\,.$$

Jak widać w zadaniu nie miało znaczenia, czy podgrzewamy rozdzielone podukłady o objętościach $V_1$, $V_2$, $V_3$, czy też jeden układ o objętości $V_1 + V_2 + V_3$.

6. Mamy następujące objętości początkowe (Rys. 4.3): $V_{1p} = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$, $V_{2p} = 0{,}005\,\mathrm{m}^3$ oraz $V_{3p} = 10^{-2}\,\mathrm{m}^3$. Znając ciśnienie (z równowagi mechanicznej), $p_{1p} = p_{2p} = p_{3p} = p = 1\,\mathrm{atm}$ oraz temperaturę (z równowagi termicznej), $T_{1p} = T_{2p} = T_{3p} = T = 273{,}15\,\mathrm{K}$, możemy obliczyć $n = pV/RT$, czyli liczbę moli w każdym układzie. Znajdujemy:

$$n_1 = 101325 \times 10^{-3}/(8{,}3 \cdot 273{,}15)\,\mathrm{mol} \approx 0{,}045\,\mathrm{mol},$$

$$n_2 = 101325 \times 0.005/(8{,}3 \cdot 273{,}15)\,\mathrm{mol} \approx 0{,}22\,\mathrm{mol}.$$




Rysunek 4.3: Zwiększając objętość każdego z układów 1, 2, 3, wykonujemy pracę $W = W_1 + W_2 + W_3$. Aby obliczyć te prace, musimy ustalić końcowe objętości każdego z trzech układów.

$$n_3 = 101325 \times 0.01/(8,3 \cdot 273,15)\,\mathrm{mol} \approx 0,45\,\mathrm{mol}.$$

Liczba moli nie zmienia się w procesie i jest taka sama w początkowym i w końcowym stanie równowagi.

W stanie końcowym temperatura jest taka sama jak w początkowym i wynosi $T = 273,15\,\mathrm{K}$. Ciśnienie końcowe wyliczamy z danych dla pierwszego układu. Ponieważ nie zmieniła się temperatura ani liczba moli, a objętość wzrosła 4-krotnie z 1 litra do 4 litrów, to ciśnienie zmalało 4-krotnie do wartości $p_k = 0,25\,\mathrm{atm}$. Tym samym objętości pozostałych układów wzrosły 4-krotnie zgodnie z równaniem stanu gazu doskonałego i równością ciśnień. W stanie końcowym mamy: $V_{1k}/V_{1p} = V_{2k}/V_{2p} = V_{3k}/V_{3p} = 4$. Pracę obliczamy dla każdego układu osobno, a następnie dodajemy. Całkując (4.6), mamy dla i=1,2,3:

$$W_i = -n_i RT \ln \frac{V_{ik}}{V_{ip}}.$$

Całkowita praca wynosi

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -(n_1 + n_2 + n_3)RT \ln 4 \approx 2247\,\mathrm{J}.$$

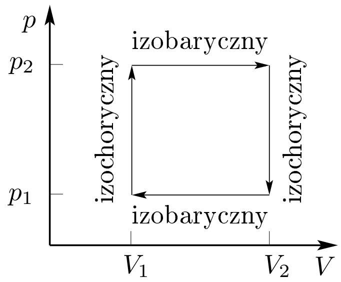
Ponieważ temperatura jest stała, a gaz jest doskonały, to zmiana energii wewnętrznej $\Delta U = 0$.

7. W pierwszym etapie objętość jest stała, równa $V_1$ (Rys. 4.4). Stąd wynika, że praca

$$W_1 = 0.$$

Energia zmienia się, ponieważ ciśnienie może się zmienić o $\Delta p = p_2 - p_1$ tylko wtedy, gdy temperatura zmieni się o $\Delta T_1 = (p_2 - p_1)V/R = V\Delta p/R$, więc

$$\Delta U_1 = \frac{3}{2}R\Delta T_1 = \frac{3}{2}V_1(p_2 - p_1).$$




Rysunek 4.4: Cykl izochoryczno-izobaryczny. Z definicji stan końcowy cyklu odpowiada stanowi początkowemu. Strzałki wskazują kierunki procesów. Ponieważ procesy są odwracalne, w każdej chwili procesu jego parametry intensywne (np. temperatura) i ekstensywne (np. objętość) są dobrze określone i mogą być przedstawione jako punkt na wykresie. W przypadku procesu nieodwracalnego nie byłoby to możliwe.

Ciepło jest równe

$$Q_1 = \Delta U_1 = \frac{3}{2} V_1 (p_2 - p_1)$$

zgodnie z I zasadą termodynamiki.

W drugim etapie ciśnienie jest stałe i wynosi $p_2$. Praca wynosi:

$$W_2 = -p_2(V_2 - V_1).$$

Zmiana energii wewnętrznej wynosi

$$\Delta U_2 = \frac{3}{2} R \Delta T_2 = \frac{3}{2} p_2 (V_2 - V_1),$$

a ciepło jest równe

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = \frac{5}{2} p_2 (V_2 - V_1).$$

W trzecim etapie objętość jest stała i wynosi $V_2$. Liczymy jak w pierwszym etapie i otrzymujemy:

$$W_3 = 0,$$

$$\Delta U_3 = \frac{3}{2} R \Delta T_3 = \frac{3}{2} V_2 (p_1 - p_2),$$

$$Q_3 = \Delta U_3 = \frac{3}{2} V_2 (p_1 - p_2).$$

W czwartym etapie liczymy podobnie jak w drugim etapie, gdyż ciśnienie jest stałe i wynosi $p_1$, więc

$$W_4 = -p_1 (V_1 - V_2).$$

Zmiana energii wewnętrznej jest równa

$$\Delta U_4 = \frac{3}{2} R \Delta T_4 = \frac{3}{2} p_1 (V_1 - V_2),$$

a ciepło jest równe

$$Q_4 = \Delta U_4 - W_4 = \frac{5}{2} p_1 (V_1 - V_2).$$

Sumarycznie zmiana energii wewnętrznej to

$$\Delta U = U_k - U_p = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0,$$

ponieważ stan końcowy jest taki sam jak początkowy, czyli: $U_k = U_p$. Całkowita praca wyniesie:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -(p_1 - p_2)(V_1 - V_2).$$

Stąd dostajemy ciepło

$$Q = \Delta U - W = (p_1 - p_2)(V_1 - V_2).$$

8. Ponieważ gaz rozprężał się przeciwko $p_z = 0$ to żadna praca nie została wykonana, gdyż z definicji $W = -p_z \Delta V \equiv 0$. Ponieważ układ był izolowany termicznie (proces adiabatyczny), to i ciepło $Q = 0$. Stąd zmiana energii ciała $\Delta U = Q + W = 0$. Aby obliczyć zmianę temperatury, korzystamy ze związku

$$\Delta U = U_k - U_p = 0,$$

a stąd (dla gazu van der Waalsa):

$$U_k = \frac{3}{2}n_0RT_k - \frac{an_0^2}{V_k} = \frac{3}{2}n_0RT_p - \frac{an_0^2}{V_p} = U_p$$

i ponieważ $V_k = \infty$, to z powyższej równości dostajemy

$$\Delta T = T_k - T_p = -\frac{2an_0}{3RV_p}.$$

Temperatura maleje, gdy gaz van der Waalsa się rozszerza, nawet jeśli nie wykonuje żadnej pracy. Dlaczego? Odpowiedź znajdziecie, analizując ruch cząstki w polu sił przyciągających. Oddziaływanie przyciągające wyhamowuje cząsteczki, które się od siebie oddalają. Ponieważ maleje prędkość cząsteczek, to maleje również ich temperatura, która jest wprost proporcjonalna do energii kinetycznej cząsteczek.

9. Praca wykonana przeciwko stałemu ciśnieniu zewnętrznemu $p_z$ wynosi $W = -p_z\Delta V$, zaś $Q = 0$; stąd zmiana energii wyniesie $\Delta U = W = -p_z\Delta V$. Ponieważ gaz jest doskonały, to z równania stanu wynika, że $\Delta U = 3R\Delta T/2$. Porównując oba wyrażenia na $\Delta U$, dostajemy zmianę objętości

$$\Delta V = -\frac{3R\Delta T}{2p_z}$$

i pracę

$$W = \frac{3}{2}R\Delta T.$$

10. Stan początkowy: $n$ moli gazu w objętości $V = V_p =?$ o temperaturze $T = T_p$, a stan końcowy: $n$ moli gazu w objętości $V = V_k =?$ i temperaturze $T = T_k$. Wiadomo, że w stanie końcowym mamy 4 razy niższą temperaturę, $T_p/T_k = 4$. Wiemy też, że ciepło nie dopłynęło do układu ($Q = 0$), więc $\Delta U = W$.

Aby dalej rozwiązywać zadanie, musimy wykorzystać fakt, że proces jest odwracalny. Ponieważ proces jest odwracalny, to układ przechodzi przez ciąg stanów równowagi, które są infinitezymalnie blisko siebie. Korzystając z tej obserwacji i z I zasady termodynamiki, możemy zapisać, że w każdym punkcie procesu mamy infinitezymalne przyrosty energii, $dU$, powiązane z elementarną pracą, $W_{el}$:

$$dU = Q_{el} + W_{el} = W_{el}.$$

Proces jest adiabatyczny i stąd $Q_{el} = 0$. Z definicji pracy elementarnej, $W_{el} = -pdV$, i z równania stanu gazu doskonałego, $dU = -3RndT/2$, otrzymujemy

$$\frac{3}{2}nRdT = -pdV.$$

Ponieważ gaz przechodzi przez ciąg stanów równowagi, to ciśnienie $p(T, V, n) = nRT/V$, skąd

$$\frac{3}{2}nRdT = -\frac{nRT}{V}dV.$$

Dzieląc stronami przez $T$ i całkując od stanu początkowego do końcowego, dostajemy

$$\int_{T_p}^{T_k} \frac{3dT}{2T} = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V},$$

skąd po scałkowaniu

$$\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_k}{T_p}\right) = -\ln\left(\frac{V_k}{V_p}\right).$$

W końcu otrzymujemy

$$\left(\frac{T_k}{T_p}\right)^{3/2} = \left(\frac{V_k}{V_p}\right)^{-1}. \qquad (4.8)$$

Wyliczamy stąd objętość końcową: ponieważ $T_p/T_k = 4$, to $V_k/V_p = 8$. W tym procesie objętość wzrosła 8-mio krotnie.

Pracę wykonaną obliczamy, korzystając z zależności (4.8) dla dowolnego $T$ i $V$:

$$W = -\int_{V_p}^{V_k} pdV = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{nRT}{V} dV$$
$$= -\int_{V_p}^{V_k} \frac{nRT_p}{V} \left(\frac{V_p}{V}\right)^{2/3} dV,$$

skąd po scałkowaniu

$$W = -\frac{3}{2} nRT_p \left[1 - \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^{2/3}\right] = -\frac{9}{8} nRT_p.$$

Jak należy rozumieć zależność temperatury od objętości w związku (4.8)? Otóż równanie $pV = nRT$ jest spełnione dla gazu doskonałego w każdym stanie termodynamicznym. Natomiast związek (4.8) stosuje się tylko do pewnego ciągu stanów równowagi, przez który przechodzi układ w odwracalnym procesie adiabatycznego rozprężania.

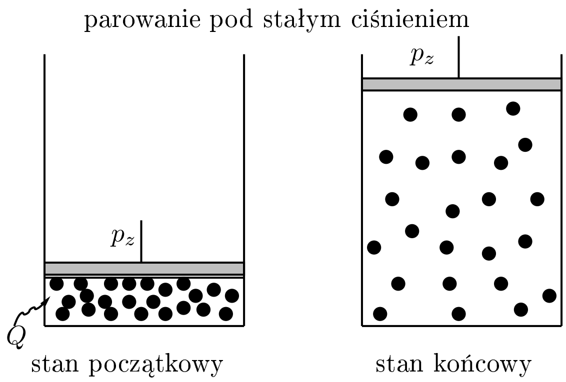
11. Korzystamy z wyników poprzedniego zadania. Wstawiając równanie gazu doskonałego $pV/nR = T$ do równości (4.8), otrzymujemy

$$\left(\frac{p_k V_k}{p_p V_p}\right)^{3/2} = \left(\frac{V_k}{V_p}\right)^{-1},$$

skąd po prostych przekształceniach dostajemy:

$$\left(\frac{p_k}{p_p}\right) = \left(\frac{V_p}{V_k}\right)^{5/3}.$$

Podstawiając dane: $V_p = 500\,\mathrm{cm}^3$, $p_p = 1\,\mathrm{bar}$ oraz $V_k = 2000\,\mathrm{cm}^3$, otrzymujemy $p_k \approx 0,1\,\mathrm{bar}$.




Rysunek 4.5: Parowanie cieczy pod ciśnieniem $p_z$. Po dostarczeniu do cieczy ciepła $Q$ następuje proces parowania. Cząsteczki odrywają się od powierzchni rozdzielającej ciecz od pary. Opuszczając ciecz, muszą wykonać pracę $W$. Przyrost energii wewnętrznej w procesie parowania jest związany ze zwiększeniem średniej odległości między cząsteczkami, a tym samym, ze zmniejszeniem przyciągania między nimi.

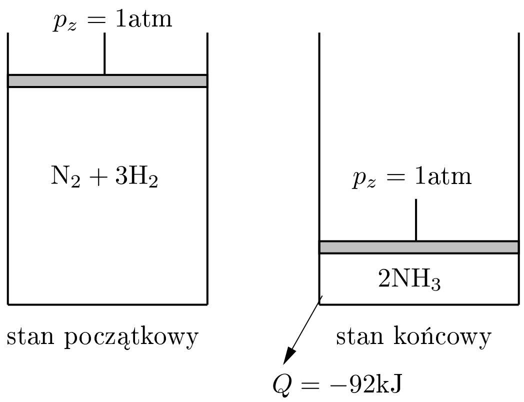
12. W stanie początkowym woda zajmuje objętość (Rys. 4.5) $18\,\mathrm{cm}^3$ (gęstość wody wynosi około $1\,\mathrm{g/cm}^3$, a masa 1 mola to 18 g). Ciśnienie początkowe wynosi $p_p = 1\,\mathrm{atm}$. W stanie końcowym para wodna zajmuje objętość $V_k = 22400\,\mathrm{cm}^3$. Ciśnienie końcowe wynosi $p_k = 1\,\mathrm{atm}$. Aby 1 mol wody przeszedł w stan pary, należy do układu dostarczyć ciepło $Q = 40670\,\mathrm{J}$. Oprócz tego woda parując, musi wykonać pracę przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu $p_z = 1\,\mathrm{atm}$. Z I zasady termodynamiki obliczamy $\Delta U$:

$$\Delta U = Q + W = Q - p_z(V_k - V_p),$$

skąd

$$\begin{aligned}\Delta U &= 40670\,\mathrm{J} - 101325\,\mathrm{N/m^2}\,(22400 - 18) \times 10^{-6}\,\mathrm{m}^3 \\ &\approx 38402\,\mathrm{J}.\end{aligned}$$

Jak widać, praca jest dużo mniejsza od dostarczonego ciepła.

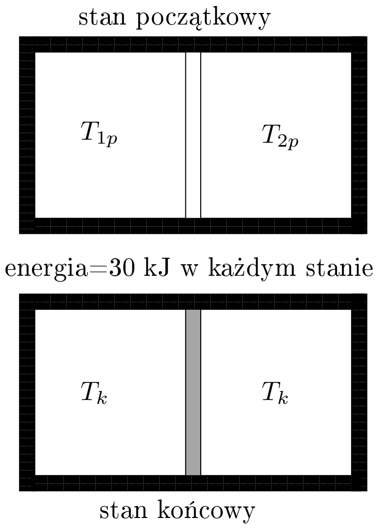



Rysunek 4.6: Reakcja chemiczna zachodzi pod ciśnieniem $p_z = 1\,\text{atm}$. W wyniku reakcji $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ wydziela się 92 kJ ciepła. Ponieważ w wyniku reakcji maleje liczba moli w układzie (przy stałym ciśnieniu i temperaturze), to prowadzi ona do zmniejszenia objętości.

13. Ciepło, które wydziela się w tej reakcji, pochodzi z wiązań chemicznych. Zrywamy potrójne wiązanie między atomami azotu oraz trzy pojedyncze wiązania między atomami wodoru. W tym procesie musimy dostarczyć energię do układu. Następnie tworzymy 6 wiązań pojedynczych między atomem azotu i wodoru. W tym procesie wydziela się energia. To czy dana reakcja jest egzotermiczna, czy endotermiczna zależy od bilansu energii związanej z pochłanianiem energii, gdy zrywamy wiązania w substratach, i wydzieleniem energii, gdy tworzymy wiązania w produktach. Bilans końcowy (Rys. 4.6) to wydzielone 92 kJ ciepła przy powstaniu 2 moli amoniaku ($Q = -92\,\text{kJ}$). Oprócz energii pochodzącej z wiązań chemicznych mamy jeszcze wykonaną pracę. Ta część energii występuje w równaniu stanu gazu. W naszym przypadku traktujemy wszystkie składniki jak gazy doskonałe.

    Stan początkowy: $n_p = 4$ mole gazu (3 mole $H_2$ i 1 mol $N_2$), temperatura $T = T_p = 298\,\text{K}$ i ciśnienie $p_p = 1\,\text{atm}$. Stan końcowy procesu: $n_k = 2$ mole amoniaku w temperaturze $T = T_k = 298\,\mathrm{K}$ i pod ciśnieniem $p_k = 1\,\mathrm{atm}$. W procesie wydzieliło się ciepło $Q = -92\,\mathrm{kJ}$. Zmiana energii wewnętrznej wynosi $U_k - U_p = Q + W$. Praca wykonana pod stałym ciśnieniem $p_z = p_p = p_k = 1\,\mathrm{atm}$ wynosi $W = -p_z(V_k - V_p)$, a korzystając z równania stanu gazu doskonałego w stanie początkowym i końcowym procesu, dostajemy $W = -RT(n_k - n_p)$. Ponieważ układ był utrzymywany pod stałym ciśnieniem, to zmniejszenie liczby moli gazu spowoduje zmniejszenie objętości. Stąd

$$\Delta U = U_k - U_p = Q - RT\,(n_k - n_p) \approx -92\,\mathrm{kJ} + 5\,\mathrm{kJ}$$
$$= -87\,\mathrm{kJ}.$$




Rysunek 4.7: W stanie początkowym dwa układy są izolowane od siebie i mają różne temperatury. W stanie końcowym oba układy są ze sobą w kontakcie cieplnym. Stan równowagi oznacza, że ich temperatury w stanie końcowym są równe. Energia jest wielkością zachowaną i jest taka sama w stanie początkowym co w stanie końcowym, ponieważ oba układy są izolowane od reszty świata (otoczenia).

14. W stanie początkowym mamy dwa izolowane układy o całkowitej energii (Rys. 4.7) $U_p^{(1)} + U_p^{(2)} = 30\,\mathrm{kJ}$. Liczba moli wynosi $n_p^{(1)} = 2$, $n_p^{(2)} = 3$. W stanie końcowym liczba moli jest taka sama jak w stanie początkowym, $n_k^{(1)} = 2$, $n_k^{(2)} = 3$. Ponieważ energia jest zachowana, a oba układy są izolowane, to energia na końcu będzie także wynosić $U_k^{(1)} + U_k^{(2)} = 30\,\mathrm{kJ}$. Ponieważ oba układy są w równowadze termicznej, to temperatury na końcu muszą być sobie równe (warunek równowagi), $T_k^{(1)} = T_k^{(2)} = T_k$. Możemy teraz wykorzystać zależność $U(T, V, n)$ dla każdego układu:

$$U_k^{(1)} + U_k^{(2)} = \left(\frac{3}{2}n^{(1)} + \frac{5}{2}n^{(2)}\right) RT_k,$$

skąd wyliczamy temperaturę końcową

$$\frac{2\left(U_k^{(1)} + U_k^{(2)}\right)}{3n_k^{(1)}R + 5n_k^{(2)}R} = T_k$$

oraz energie w każdym z układów:

$$U_k^{(1)} = \frac{3}{2}n_k^{(1)}RT_k,$$

$$U_k^{(2)} = \frac{5}{2}n_k^{(2)}RT_k.$$

W stanie końcowym otrzymujemy $T_k \approx 344\,\mathrm{K}$, $U_k^{(1)} = 8,6$ kJ i $U_k^{(2)} = 21,4\,\mathrm{kJ}$.

15. Energia w stanie początkowym jest równa energii w stanie końcowym:

$$U_p = aV(T_1^4 + T_2^4) = U_k = 2aVT_k^4.$$

Stąd dostajemy końcową temperaturę

$$\left(\frac{T_1^4 + T_2^4}{2}\right)^{1/4} = T_k.$$

16. W stanie początkowym mamy dwa podukłady izolowane od reszty świata: pierwszy – blok metalu o masie $m_1 = 1\,\mathrm{kg}$ i temperaturze $T_{1p} = 400\,\mathrm{K}$, drugi – woda o masie $m_2 = 0,3$ kg i temperaturze $T_{2p} = 294\,\mathrm{K}$. Po połączeniu podukładów ustala się równowaga termodynamiczna między nimi. Temperatury wyrównują się. W stanie końcowym mamy temperaturę $T_{1k} = T_{2k} = T_k = 300\,\mathrm{K}$ w każdym układzie.

    Ciepło właściwe jest podane w jednostkach J/(kg K). Ciepło to mówi, ile należy dostarczyć energii do danego ciała, aby każdy kilogram tego ciała ogrzać o jeden Kelvin. Zmiana energii dla pierwszego ciała wynosi $\Delta U_1 = C_1 m_1 (T_{1k} - T_{1p})$, a dla drugiego $\Delta U_2 = C_2 m_2 (T_{2k} - T_{2p})$. Ponieważ układy są izolowane, to całkowita zmiana energii jest zero: $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$. Stąd otrzymujemy stosunek ciepeł właściwych obu ciał:

$$x = \frac{C_2}{C_1} = -\frac{m_1(T_k - T_{1p})}{m_2(T_k - T_{2p})}.$$

    Po podstawieniu danych $x = 100/(0,3 \cdot 6) = 55,6$. Ciepło właściwe na jednostkę masy dla wody jest 55,6 razy większe niż dla metalu. Do chłodzenia potrzebujemy zawsze substancji, które mają w danym zakresie temperatur duże ciepło właściwe, co oznacza, że trudno jest je podgrzać. Często też wykorzystuje się zjawisko parowania do chłodzenia substancji. W tym przypadku wybieramy substancję o dużym cieple parowania.

17. $U$ musi być ekstensywne. Oznacza to, że jeśli zmienimy $V$ na $mV$ i $n$ na $mn$, to $U$ też musi się zwiększyć $m$ razy. Zapisujemy:

$$U(T, mV, mn) = mU(T, V, n).$$

    Jeśli $m = 1/n$, to

$$nu(T, V/n) = nBT\frac{V^3}{n^3} = U(T, V, n), \qquad (4.9)$$

gdzie $B$ jest nieznaną stałą. Podstawiając do równania (4.9) $n = 4$ i porównując z $U = ATV^3$, dostajemy $B/n^2 = B/(16\,\mathrm{mol}^2) = A$, stąd $B = 160\,\mathrm{J\,mol^2/(K\,cm^9)}$.

18. Jak widać ze wzoru $U = aVT^4$, $U$ jest liniową funkcją $V$ i nie zależy od $n$. Sprawdzamy, podstawiając $mV$ do wzoru, i otrzymujemy $mU = amVT^4$ zgodnie z postulatem ekstensywności energii wewnętrznej.

19. Całkowita energia przekazana w formie ciepła do układu wynosi $Q = 12\,\mathrm{V} \cdot 1\,\mathrm{A} \cdot 3000\,\mathrm{s} = 3,6\,\mathrm{kJ}$. Zmiana temperatury wynosi $\Delta T = 5,5\,\mathrm{K}$. Stąd pojemność cieplna substancji wynosi $C = Q/\Delta T \approx 655\,\mathrm{J/K}$.

20. Praca wykonana przez gaz wynosi $W = -\int p dV$, czyli

$$W = -\int_{V_p}^{V_k} \left( \frac{nRT}{V} + \frac{n^2BRT}{V^2} \right) dV = -nRT \ln \frac{V_k}{V_p} + n^2BRT \left( \frac{1}{V_k} - \frac{1}{V_p} \right).$$

Praca wykonana przez gaz doskonały wyniosłaby

$$W = -RT \ln(V_k/V_p).$$

W wysokich temperaturach, gdy $B > 0$, praca gazu rzeczywistego jest większa niż gazu doskonałego.

21. Praca wykonana przez gaz van der Waalsa jest następująca:

$$W = -\int_{V_p}^{V_k} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV,$$

co po scałkowaniu daje

$$W = -nRT \ln \left( \frac{V_k - nb}{V_p - nb} \right) - an^2 \left( \frac{1}{V_k} - \frac{1}{V_p} \right).$$

Wielkości $a$ i $b$ są dodatnie. Dla Ar $a = 1,34\,\mathrm{l}^2\,\mathrm{atm/mol}^2$ i $b = 0,0322\,\mathrm{l/mol}$, dla $CO_2$ $a = 3,59\,\mathrm{l}^2\,\mathrm{atm/mol}^2$ i $b = 0,04\,\mathrm{l/mol}$, a dla $(CH_3)_2O$ (aceton) $a = 17,42\,\mathrm{l}^2\,\mathrm{atm/mol}^2$ i $b = 0,134\,\mathrm{l/mol}$. Stała $b$ jest związana z objętością zajmowaną przez cząsteczki i rośnie z rozmiarem cząsteczek. Stała $a$ odpowiada za przyciąganie między cząsteczkami. Przy takiej interpretacji $a$ i $b$ jest oczywiste, że $a$ zmniejsza ciśnienie w porównaniu do ciśnienia wywieranego w tej samej objętości i temperaturze przez gaz doskonały, za to $b$ zwiększa to ciśnienie. Podobnie jest z pracą: $a$ zmniejsza, a $b$ zwiększa pracę w porównaniu z pracą wykonaną przez gaz doskonały.

Rozwijając $1/(V - nb)$ wokół $nb = 0$, dostajemy

$$\frac{1}{V - nb} = \frac{1}{V} + \frac{nb}{V^2} + \cdots .$$

Wstawiając to przybliżenie do równania stanu gazu van der Waalsa, otrzymujemy

$$B = \frac{bRT - a}{R}.$$

Stąd wniosek, że rozwinięcie wirialne jest przybliżeniem dla gazu van der Waalsa, słusznym przy małych gęstościach $n/V$. Widać też, że w niskich temperaturach dominuje $a$, i $B < 0$, a w wysokich dominuje $bRT$, i $B > 0$.

22. Ponieważ energia wewnętrzna zależy tylko od stanu początkowego i końcowego, to możemy obliczyć energię, korzystając z zależności $dU = nc_v dT$ i całkując ją od stanu początkowego do końcowego (czyli łącząc te dwa stany ciągiem stanów równowagi). Dla $n = 1$ otrzymujemy

$$\Delta U = U_k - U_p = \int_{T_p}^{T_k} c_v dT = A(T_k - T_p).$$

23. Tak jak w poprzednim zadaniu:

$$\Delta U = U_k - U_p = \int_{T_p}^{T_k} c_v dT = A(T_k - T_p) + \frac{1}{2}B(T_k^2 - T_p^2).$$

24. Obliczamy całkę

$$\Delta U = U_k - U_p = \int_{T_p}^{T_k} c_v dT = A(T_k - T_p) + \frac{1}{2}B(T_k^2 - T_p^2) + C\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_p}\right).$$

25. Całkując zależność $dU = c_v dT$, dostajemy

$$\Delta U = U_k - U_p = V \int_{T_p}^{T_k} c_v dT = V\gamma(T_k^4 - T_p^4).$$

26. Aby butla nie uległa przebiciu, to maksymalne ciśnienie po podgrzaniu musi być mniejsze niż 100 atm, $p_k < 100\,\mathrm{atm}$. Temperatura gazu wynosi $T_p = 298\,\mathrm{K}$, objętość $V = 24\,\mathrm{l}$, a ciśnienie $p_p = 1\,\mathrm{atm}$. Z równania stanu gazu doskonałego wynika:

$$\frac{p_p}{T_p} = \frac{p_k}{T_k}.$$

Po podstawieniu danych dostajemy, że maksymalna temperatura końcowa nie może przekroczyć $T_k = 29800\,\mathrm{K}$. Ponieważ ciepło właściwe przy stałej objętości wynosi $5R/2$, a liczba moli $n = p_p V / R T_p$, otrzymujemy wzór na ciepło dostarczone, które wystarczy do podgrzania gazu do takiej temperatury:

$$Q = \frac{5}{2} nR(T_k - T_p) = \frac{5}{2} p_p V \left(\frac{T_k}{T_p} - 1\right) = 6018,7\,\mathrm{kJ}.$$

Z tym, że maksymalna temperatura końcowa przewyższa temperaturę topnienia dowolnego materiału na Ziemi i dlatego można uznać, że podgrzanie gazu w butli, tak by osiągnął ciśnienie 100 atm nie jest możliwe.

27. Zgodnie z I zasadą termodynamiki możemy zmienić energię wewnętrzną na trzy sposoby: dostarczając lub odbierając ciepło, $Q$, wykonując pracę, $W$, lub zmieniając ilość materii, $Z$, tzn. $\Delta U = U_k - U_p = Q + W + Z$. W stanie początkowym $U_p = 3n_pRT/2$, gdzie $n_p$ jest początkową liczbą moli. W stanie końcowym $U_k = 3n_kRT/2$, gdzie $n_k = n_p + \Delta n$ jest końcową liczbą moli. Zmiana energii wewnętrznej jest dana wzorem ($Q = 0$ i $W = 0$):

$$\Delta U = Z = \frac{3}{2}\Delta nRT.$$

Ponieważ objętość jest stała, to $W = 0$, jak również ciepło nie dopływa do układu, bo temperatura gazu nie zmieniła się.

28. Korzystając z wyników poprzedniego zadania (zmiana $n_k - n_p = \Delta n$ oraz $T$ jest stałe), otrzymujemy:

$$\Delta U = Q + W + Z = \frac{3}{2}\Delta nRT.$$

Ponieważ

$$Z = \frac{3}{2}\Delta nRT,$$

to $Q = -W$. Praca $W = -p(V_k - V_p) = -RT(n_k - n_p) = -RT\Delta n$, a ciepło $Q = RT\Delta n$.

# Rozdział 5

# Entropia, temperatura i maszyny cieplne

Druga zasada termodynamiki wprowadza prawo wzrostu entropii, dzięki któremu można przewidzieć, jakie procesy (reakcje chemiczne, przepływy gazów i cieczy, rozszerzanie ciał stałych, przejścia fazowe itd.) zachodzą spontanicznie. Definiuje się w tym celu ekstensywną funkcję stanu zwaną entropią, $S(U, V, n)$. Dany proces może zajść spontanicznie (samorzutnie) w układzie izolowanym, jeśli entropia stanu końcowego będzie większa od entropii stanu początkowego. Jak widać, termodynamika nie odpowiada na pytanie, jak zajdzie dany proces, ale może powiedzieć, gdy znany jest stan początkowy i stan końcowy układu, czy dany proces zajdzie. Problem obliczania entropii można sprowadzić prawie zawsze do dwóch układów, (1) i (2), izolowanych od siebie nawzajem (stan początkowy). Tak możemy potraktować badany układ i resztę świata zwaną otoczeniem. Następnie łączymy je ze sobą. Okazuje się, że po połączeniu suma zmian entropii (1) i (2) zwiększy się lub nie zmieni, gdy spontanicznie osiągniemy stan końcowy,

$$\Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} \geq 0. \tag{5.1}$$

Znak równości, czyli brak zmian całkowitej entropii, oznacza, że przeszliśmy od stanu początkowego przez ciąg stanów równowagi do stanu końcowego, czyli że proces był odwracalny. Wzrost entropii oznacza, że nastąpiły nieodwracalne zmiany w układzie lub otoczeniu, które można zmienić tylko poprzez dostarczenie energii do układu lub otoczenia.

Jeżeli (1) i (2) były połączone ścianką diatermiczną (przepuszczającą ciepło), to w procesie ciepło przepływa od ciała cieplejszego do ciała zimniejszego, aż do wyrównania się temperatur, $T(U,V,n)$, zdefiniowanych jako:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T(U,V,n)}. \tag{5.2}$$

Temperatura bezwzględna wiąże się z entropią taką zależnością funkcyjną. Jak widać, zarówno entropia, $S(U,V,n)$, jak i temperatura, $T(U,V,n)$, są funkcją energii, objętości i liczby moli. Podstawową relację, która pozwala na obliczanie entropii, otrzymujemy ze związku

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \tag{5.3}$$

Pierwszy wyraz wynika z równania (5.2). Podniesienie stronami (5.2) do potęgi $(-1)$ daje bowiem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T. \tag{5.4}$$

Ten wyraz opisuje ciepło elementarne, $Q_{el} = TdS$, przekazane do układu w procesie odwracalnym. Drugi wyraz, $W_{el} = -pdV$, opisuje pracę elementarną, skąd wynika

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p. \tag{5.5}$$

Ostatni wyraz stanowi definicję potencjału chemicznego i opisuje zmiany energii wewnętrznej związane z przepływem materii

$(Z_{el} = \mu dn)$, przy czym

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu. \tag{5.6}$$

Tę ostatnią zależność możemy traktować jako definicję potencjału chemicznego, $\mu$. Mówi nam ona, że jeśli do układu o stałej objętości dostarczymy bez dostępu ciepła niewielką ilość substancji, to zmiana energii wewnętrznej będzie proporcjonalna do potencjału chemicznego.

Równanie (5.3) opisuje zmianę energii, podobnie jak równanie (4.1), w którym zawarta jest I zasada termodynamiki. Natomiast w pierwszym wyrazie po prawej stronie równości (5.3), czyli $TdS$, zawarta jest II zasada termodynamiki.

Omówimy teraz najważniejsze wzory, jakie stosuje się do obliczania zmian entropii. Określanie zmian entropii za pomocą termodynamiki wiąże się z ciepłem właściwym. Jeżeli zmiany zachodzą w stałej objętości, to przy odwracalnym dostarczeniu infinitezymalnie małego ciepła, $Q_{el}$, przy zmianie temperatury $T$ o $dT$ dostaniemy następującą zmianę entropii, $dS$:

$$Q_{el} = nc_v(T)dT = TdS. \tag{5.7}$$

Z tego równania wynika:

$$\Delta S = S_k(T_k, V, n) - S_p(T_p, V, n) = n \int_{T_p}^{T_k} \frac{c_v}{T} dT. \tag{5.8}$$

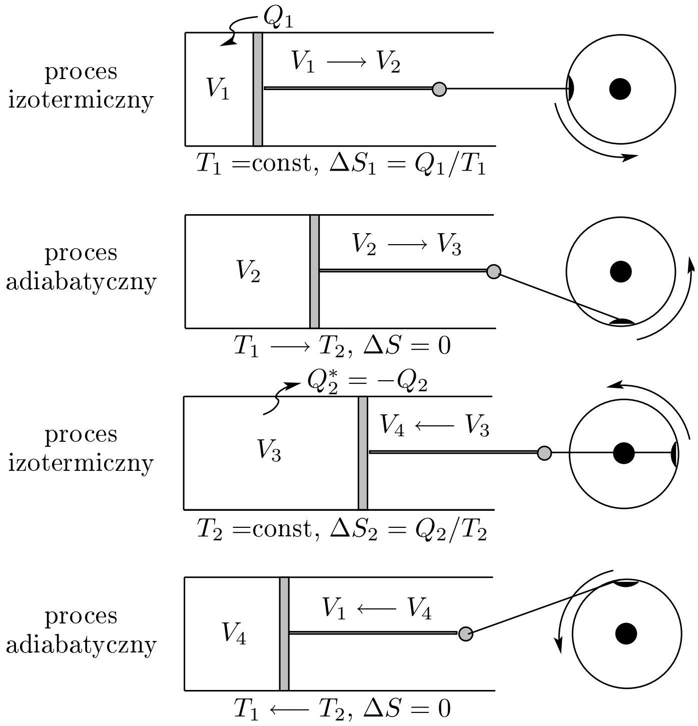
Zazwyczaj mamy do czynienia z procesami zachodzącymi przy stałym ciśnieniu, $p$. Wtedy

$$\Delta S = S_k(T_k, p, n) - S_p(T_p, p, n) = n \int_{T_p}^{T_k} \frac{c_p}{T} dT, \tag{5.9}$$

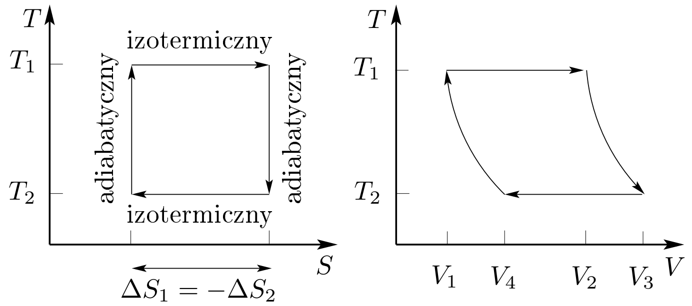
gdzie $c_p(T)$ jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu. Jeżeli ciepło $Q_0$ jest dostarczane w stałej temperaturze $T_0$, to całkując równanie (5.7), otrzymamy jeden z ważniejszych wzorów używanych do obliczania zmian entropii:

$$\Delta S = S_k - S_p = \frac{Q_0}{T_0}. \tag{5.10}$$

**Równania (5.8), (5.9) i (5.10) są podstawą wyznaczania zmian entropii w procesach termodynamicznych**.

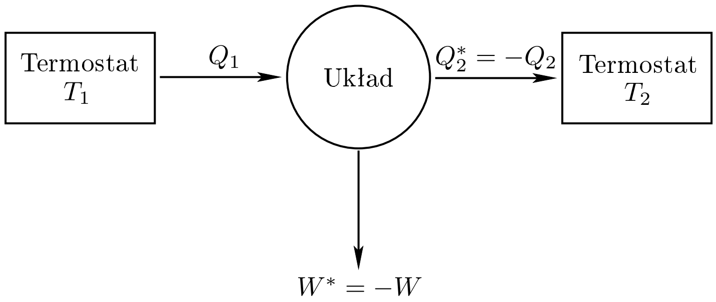



Rysunek 5.1: Silnik Carnota – rysunek poglądowy, bez zaznaczonych termostatów (patrz Rys. 5.3 oraz Rys. 5.2). Na rysunku pokazano cztery pozycje tłoka w trakcie cyklu. Ponieważ układ wraca do stanu wyjściowego, to zmiana jego energii i entropii (obie są funkcjami stanu) wynosi zero, czyli: $\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$ oraz $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$. Praca $W$ jest wykonana wskutek pełnego obrotu koła zamachowego.




Rysunek 5.2: Cykl Carnota na wykresie temperatury $T$ i entropii $S$ oraz na wykresie temperatury $T$ i objętości $V$ (patrz Rys. 5.1 ). Strzałki wskazują kierunki procesów. Ponieważ procesy są odwracalne, w każdej chwili procesu jego parametry intensywne (np. temperatura) i ekstensywne (np. objętość czy entropia) są dobrze określone i mogą być przedstawione jako punkt na wykresie. W przypadku procesu nieodwracalnego nie byłoby to możliwe. Dwa etapy procesu odwracalnego są adiabatyczne i dlatego entropia jest w ich trakcie stała, zgodnie z II zasadą termodynamiki.

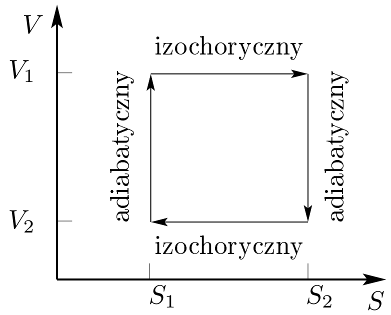
Entropia, a wraz z nią temperatura bezwględna, została wprowadzona w oparciu o analizę silników cieplnych przeprowadzoną przez Sadi Carnota. Silnik pracuje w cyklu. Cykl to taki proces, w którym stan początkowy i końcowy są takie same (Rys. 4.4). Wynika stąd, że w cyklu $\Delta U = U_k - U_p = 0$ i $\Delta S = S_k - S_p = 0$. Cykl Carnota składa się z 4 odwracalnych procesów (Rys. 5.1 i 5.2). W pierwszym procesie gaz rozpręża się izotermicznie w wysokiej temperaturze $T_1$ od małej objętości $V_1$ do objętości $V_2$. W tym procesie pobiera ciepło $Q_1$ ze zbiornika ciepła. Następnie gaz rozpręża się adiabatycznie do objętości $V_3$. W tym procesie temperatura maleje do $T_2$, bo praca wykonana jest kosztem energii wewnętrznej. W trzecim etapie gaz spręża się izotermicznie w temperaturze $T_2$ do objętości $V_4$, oddając ciepło $Q_2$ do chłodnicy. Analizując ten proces przy wykorzystaniu I i II zasady termodynamiki, dostajemy dwa równania. Z równania $\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$ dostaniemy (Rys. 5.3) pracę $W$, a z równania $\Delta S = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ otrzymamy $Q_2$, tj. ciepło bezpowrotnie tracone w silniku, niewykorzystane do wytworzenia użytecznej pracy $W$. Sprawność silnika mierzymy stosunkiem pracy do pobranego ciepła, $\eta = W/Q_1$; im większa praca i mniejsze pobrane ciepło tym większa sprawność. Łatwo jest podać inne cykle, które omówimy w zadaniach.



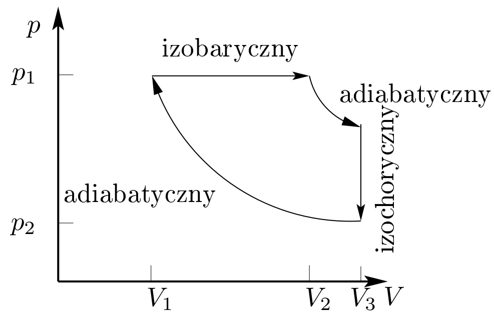

Rysunek 5.3: Schematycznie przedstawiona zasada działania silnika Carnota, z termostatami ($T_1 > T_2$), przekazywanym ciepłem i wykonywaną pracą (patrz też Rys. 5.1 oraz 5.2).

Warto zapamiętać, że jeden z elementów projektu silnika musi uwzględniać projekt cyklu termodynamicznego, który zachodzi w silniku (zazwyczaj w gazie znajdującym się w cylindrach silnika). W typowym silniku po wtrysku paliwa do cylindrów w postaci małych kropelek następuje ich odparowanie. Następnie pod wpływem iskry (świece w silniku) paliwo ulega zapłonowi, spala się w tlenie i wydziela się ciepło. Pod wpływem ciepła dostarczonego ze spalania gaz się rozpręża i przesuwa tłoki. Potem tłoki wracają do swego stanu wyjściowego i cały cykl się powtarza. Rozprężanie może następować adiabatycznie. Jeżeli spalanie paliwa jest bardzo szybkie, to ciśnienie w cylindrach rośnie w stałej objętości. Cykl określający silnik czterosuwowy to jest cykl Otto: adiabatyczno-izochoryczny, pokazany na Rys. 5.4. Oprócz niego istnieje także cykl Diesla: abiabatyczno-izobaryczno-izochoryczny (Rys. 5.5). Cykl Otto składa się z dwóch adiabat i dwóch izochor, a cykl Diesla z dwóch adiabat, jednej izochory i jednej izobary. Bardziej skomplikowany jest cykl maszyny parowej (Rys. 5.6).

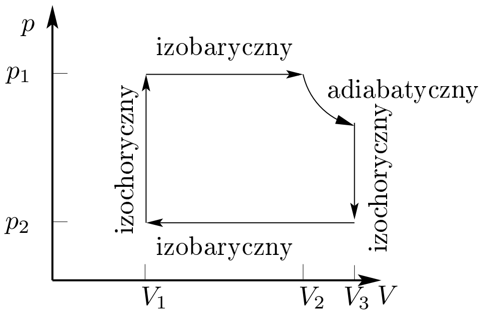
Składa się on z 5 etapów. W pierwszym etapie izochorycznym ciśnienie wzrasta przy stałej objętości. W drugim izobarycznym tłok się przesuwa. W trzecim odcinamy dopływ pary i tłok rozpręża się adiabatycznie. W czwartym wypuszczamy parę w stałej objętości i ciśnienie spada. Na końcu tłok wraca do pozycji wyjściowej w procesie izochorycznym.




Rysunek 5.4: Cykl Otto w silnikach czterosuwowych, izochoryczno-adiabatyczny. Z definicji stan końcowy cyklu odpowiada stanowi początkowemu. Strzałki wskazują kierunki procesów.




Rysunek 5.5: Cykl diesla. Z definicji stan końcowy cyklu odpowiada stanowi początkowemu. Strzałki wskazują kierunki procesów.




Rysunek 5.6: Cykl maszyny parowej. Z definicji stan końcowy cyklu odpowiada stanowi początkowemu. Strzałki wskazują kierunki procesów.

## 5.1 Zadania

1. Znajdź wzór na sprawność cyklu Carnot w zależności od temperatur $T_1$ i $T_2$, w których pobierane i oddawane jest ciepło.

2. Znajdź sprawność cyklu izobaryczno-izochorycznego dla gazu doskonałego. W cyklu izobaryczno-izochorycznym mamy następujące procesy: (1) izochoryczne (w stałej objętości) zwiększanie ciśnienia od $p_1$ do $p_2$, (2) izobaryczne rozprężanie od objętości $V_1$ do objętości $V_2$, (3) izochoryczne zmniejszanie ciśnienia od $p_2$ do $p_1$ i (4) izobaryczne sprężanie od $V_2$ do $V_1$.

3. Wymyśl własny cykl i oblicz jego sprawność dla gazu doskonałego.

4. Odwróć kierunek procesów w cyklu Carnota (pobór ciepła $Q_2$ w niskiej temperaturze $T_2$ z chłodnicy kosztem pracy $W$ i oddanie ciepła $Q_1$ w wysokiej temperaturze $T_1$) i zaproponuj wzór na sprawność lodówki lub pompy cieplnej. W przypadku lodówki liczy się ciepło odebrane z chłodnicy, $Q_2$, kosztem pracy $W$. A w przypadku pompy cieplnej liczy się ogrzewanie pomieszczenia i ciepło $Q_1$ przekazane do

ciepłego pokoju celem jego podgrzania. Podaj te sprawności w funkcji temperatur $T_1$ i $T_2$.

5. Gaz doskonały rozprężył się od objętości $V_1$ do objętości $V_2$ w stałej temperaturze $T_0$. Oblicz zmianę entropii układu.

6. Przedstaw cykl Carnot na diagramie temperatura-entropia i pokaż, że wykonana praca jest równa polu powierzchni ograniczonej liniami definiującymi cykl na tym diagramie.

7. Pokazać, że w równaniu gazu doskonałego $pV = At$, gdzie $A$ jest stałą, temperatura $t$ jest proporcjonalna do temperatury bezwzględnej $T$. Wskazówka: wykonać obliczenia dla ciepła i pracy w cyklu Carnot zakładając, że substancją roboczą jest gaz doskonały.

8. 5 moli gazu doskonałego ulega odwracalnej ekspansji w temperaturze 25 °C. Ciśnienie zmienia się od 2 atm do 1 atm. Ile wyniesie zmiana entropii układu, a ile zbiornika?

9. Ten sam układ co w poprzednim zadaniu ulega nieodwracalnej ekspansji przeciwko ciśnieniu 1 atm. Temperatura końcowa i początkowa są takie same i równe 25 °C. Jaka praca została wykonana? Ile wynosi zmiana energii wewnętrznej? Ile ciepła przepłynęło z otoczenia do układu? Ile wyniesie zmiana entropii układu, a ile zbiornika?

10. Układ o pojemności cieplnej $C_v = nc_v$, niezależnej od temperatury, schładzamy do temperatury $T_0$, wykorzystując silnik Carnota. Początkowa temperatura wynosi $T_1$, a temperatura chłodnicy $T_0$. Jaka praca zostanie wykonana?

11. Mamy dwa identyczne ciała o stałej pojemności cieplnej $C_v$ i temperaturach początkowych $T_1$ i $T_2$. Jaka będzie temperatura końcowa obu układów, jeśli doprowadzimy ciepło z jednego układu do drugiego, wykorzystując cykl Carnota (układy zostaną użyte jako zbiorniki ciepła w cyklu)? Jaka

byłaby ich końcowa temperatura, gdyby proces przepływu ciepła był nieodwracalny, bez wykonywania pracy, np. po bezpośrednim zetknięciu ciał? Wskazówka. W pierwszym przypadku entropia jest stała, a energia wewnętrzna maleje, zaś w drugim energia wewnętrzna jest stała.

12. Molowa pojemność cieplna przy stałej objętości zmienia się jak
$$c_v = A + BT - CT^{-2},$$
gdzie $A$, $B$ i $C$ są stałe. Oblicz zmianę entropii przy ogrzaniu 1 mola substancji od $T_p$ do $T_k$.

13. Ciepło właściwe ciała doskonale czarnego na jednostkę objętości zmienia się jak
$$c_v = \frac{C_v}{V} = 4\gamma T^3,$$
gdzie $\gamma$ jest stałe. Oblicz zmianę entropii przy ogrzaniu od $T_p$ do $T_k$.

14. W domu chcemy utrzymać temperaturę 23 °C, gdy na zewnątrz panuje temperatura 0 °C. Ile razy możemy obniżyć rachunek za elektryczność, używając pompy cieplnej zamiast grzejnika elektrycznego?

15. Mamy studnię artezyjską na australijskiej pustyni. Woda ma temperaturę 5 °C, a powietrze 20 °C. Maszyna cieplna o sprawności silnika Carnota wykonała pracę 500 kJ. Ile ciepła przepłynęło do studni artezyjskiej?

16. Mamy układ termodynamiczny opisywany równaniem:
$$U = D\frac{S^3}{nV},$$
gdzie $D$ jest stałą. Podaj zależność ciśnienia i temperatury od objętości i energii wewnętrznej.

17. Równanie stanu dla gazu fotonów: $U = \gamma VT^4$. Znajdź postać entropii, $S$, jako funkcji $T$ i $V$ oraz jako funkcji $U$ i $V$.

18. Znajdź entropię gazu doskonałego, korzystając z dwóch równań stanu: $U = 3nRT/2$ i $pV = nRT$.

19. Znajdź entropię dla gazu van der Waalsa, korzystając ze wzorów dla ciśnienia i energii:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad u = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{v},$$

gdzie $v = V/n$, a $u = U/n$.

20. Entropie układów $A$ i $B$ spełniają równanie:

$$S_A = \left(\frac{n_A V_A U_A}{D}\right)^{1/3}, \quad S_B = \left(\frac{n_B V_B U_B}{D}\right)^{1/3},$$

gdzie $D$ jest stałą. Temperatury i ciśnienia w obu układach są takie same ($p_A = p_B$ i $T_A = T_B$). Układy łączymy. Udowodnij, że $S_{A+B} = S_A + S_B$. Wskazówka. Oblicz ciśnienia i temperatury obu układów i zobacz, jak zależą od energii molowej i objętości molowej. Pamiętaj, że $n_{A+B} = n_A + n_B$, $U_{A+B} = U_A + U_B$ oraz $V_{A+B} = V_A + V_B$. Jak wygląda zależność $S_{A+B}$ od $n_A + n_B$, $V_A + V_B$ oraz $U_A + U_B$? Porównaj $S_{A+B}$ z $S_A$ i $S_B$.

21. Na płaskiej powierzchni stoi naczynie przedzielone w środku przegrodą. W jednej połowie naczynia jest gaz, a w drugiej próżnia. Na powierzchni nie ma tarcia. W pewnym momencie wyciągamy pionową przegrodę, łącząc w ten sposób obie połowy naczynia. Opisz co się stanie z naczyniem, czy będzie się poruszać, w jakim kierunku, i jeśli będzie się poruszać, to czy ma szansę się zatrzymać, jeśli nie ma tarcia na podłożu? Proszę do zadania wykonać rysunek ilustrujący zachowanie naczynia. Wskazówka. Wykorzystać podstawowe prawa mechaniki i termodynamiki.

## 5.2 Rozwiązania

1. Ciepło pobrane ze zbiornika, $Q_1$, ciepło oddane do chłodnicy, $Q_2$, i wykonaną pracę, $W$, wstawiamy do zmiany energii wewnętrznej. Z I zasady termodynamiki wiemy, że energia jest funkcją stanu, więc w cyklu zmiana energii jest zero; otrzymujemy:

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0. \tag{5.11}$$

Ponieważ zmiana entropii w procesie adiabatycznym, odwracalnym jest równa zero oraz w całym cyklu jest równa zero, więc wkład dają tylko procesy izotermiczne:

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{5.12}$$

Z definicji sprawność $\eta = -W/Q_1$. Znak minus wynika z faktu, że układ wykonuje pracę. Korzystając z równości (5.11) i (5.12), dostajemy:

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{5.13}$$

Ponieważ $\eta$ jest wielkością mierzalną, tym samym powyższa zależność określa stosunek temperatur bezwzględnych. Co więcej, ta równość nie zależy od czynnika roboczego (rodzaju gazu) użytego w silniku. Jak wynika z równania (5.13), skala temperatur bezwzględnych jest określona z dokładnością do stałej multiplikatywnej (mnożnika skali). Inaczej mówiąc, można dowolnie wybrać wielkość odpowiadającą na skali zmianie temperatury o jeden Kelvin. Historycznie skala Celsjusza została ustalona nim poznano skalę absolutną. Dlatego też do ustalenia jednego stopnia na skali Kelvina została użyta skala Celsjusza dzięki temu, że między skalami istnieje liniowa zależność w zakresie od $0\,^\circ$C do $100\,^\circ$C.

2. Całkowita praca wykonana w cyklu izochoryczno-izobarycznym wynosi: $W = W_1 + W_2 = -p_2(V_2 - V_1) - p_1(V_1 - V_2)$, gdzie $W_1$ jest pracą związaną z rozprężaniem izobarycznym pod ciśnieniem $p_2$ od objętości $V_1$ do objętości $V_2$, a $W_2$ pracą związaną ze sprężaniem od $V_2$ do $V_1$ pod stałym ciśnieniem $p_1$. Ciepło jest pobierane w procesie izochorycznego zwiększania ciśnienia od $p_1$ do $p_2$ oraz izobarycznego rozprężania pod ciśnieniem $p_2$. Dostajemy

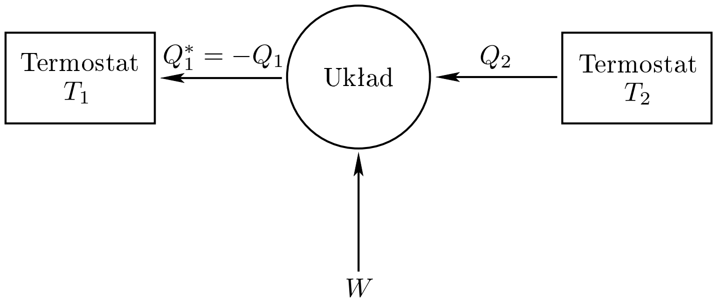
$$Q_1 = \frac{3}{2}V_1(p_2 - p_1) + \frac{5}{2}p_2(V_2 - V_1),$$

skąd obliczamy sprawność $\eta = -W/Q_1$. W tym cyklu sprawność zależy od rodzaju gazu (czynnika roboczego). Rozważmy ten cykl dla dowolnego czynnika roboczego. Wtedy $W = -p_2(V_2 - V_1) - p_1(V_1 - V_2)$ jest takie samo jak dla gazu doskonałego, ale pobrane ciepło jest dane wzorem:

$$Q = n\int_{T_1}^{T_2} c_{v_1} dT + n\int_{T_2}^{T_3} c_{p_2} dT,$$

gdzie $T_1$ i $T_2$ to temperatura początkowa i końcowa w procesie izochorycznego wzrostu ciśnienia od $p_1$ do $p_2$, a $T_2$ i $T_3$ to temperatura na początku i na końcu izobarycznego rozprężania od $V_1$ do $V_2$ pod ciśnieniem $p_2$. Ciepło właściwe gazu, $c_{v_1}$, jest określone dla objętości $V_1$, a ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, $c_{p_2}$, dla ciśnienia $p_2$. Dla jednoatomowego gazu doskonałego mamy $c_{v_1} = 3R/2$ oraz $c_{p_2} = 5R/2$.

3. Cykl można zbudować z kombinacji przemian izotermicznych, izobarycznych, adiabatycznych i izochorycznych. Najczęstsze są kombinacje przemian izochorycznych lub izobarycznych z adiabatycznymi, np. cykl adiabatyczno-izochoryczny (Otto). Ciekawy układ występuje w silniku odrzutowym, w którym powietrze przepływa przez komorę spalania, a cykl nie jest zamknięty: ma dwa etapy adiabatyczne oraz etap spalania, który zachodzi pod stałym ciśnieniem.




Rysunek 5.7: Schematycznie przedstawiona zasada działania lodówki lub pompy cieplnej, z przekazywanym ciepłem i wykonywaną pracą (patrz też Rys. 5.3). W obu przypadkach wykorzystujemy pracę (najczęściej sił elektrycznych) bądź do odebrania ciepła z układu o niższej temperaturze (lodówka), bądź do przekazania ciepła do układu o wyższej temperaturze niż otoczenie (pompa cieplna).

4. W silniku Carnota (Rys. 5.3) pobieramy ciepło $Q_1$ (dodatnie), wykonujemy pracę $W$ (ujemną) oraz oddajemy do chłodnicy ciepło $Q_2$ (ujemne). Po odwróceniu cyklu pobieramy ciepło $Q_2$ z chłodnicy (dodatnie), kosztem wykonanej pracy $W$ (dodatniej) i oddajemy ciepło $Q_1$ (ujemne) do zbiornika ciepła. W lodówce najważniejsze jest, by odebrać jak najwięcej ciepła z chłodnicy (wnętrze lodówki) kosztem jak najmniejszej pracy $W$. Stąd sprawność lodówki można zdefiniować jako stosunek wielkości, którą chcemy zmaksymalizować (duże $Q_2$ oznacza dobrze mrożącą lodówkę), do kosztu, czyli $W$ (Rys. 5.7):

$$\eta_{lodówki} = \frac{Q_2}{W}.$$

Dla silnika, lodówki i pompy cieplnej mamy spełnione $Q_1 + Q_2 + W = 0$ (bo $\Delta U = 0$) oraz $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ (bo $\Delta S = 0$), a stąd wynika

$$\eta_{lodówki} = \frac{Q_2}{-Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

W przypadku pompy cieplnej liczy się ogrzewanie pomieszczenia i ciepło $Q_1$ przekazane do ciepłego pokoju celem jego podgrzania. Chcemy, by $-Q_1$ było maksymalne przy minimalnym nakładzie pracy $W$. Stąd definicja sprawności pompy:

$$\eta_{pompy} = \frac{-Q_1}{W} = \frac{-Q_1}{-Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Podstaw różne temperatury do wzoru na $\eta_{pompy}$ i zobacz, jaka jest jej wydajność. Przekonasz się, że pompa cieplna jest bardzo wydajnym urządzeniem służącym do podgrzewania pomieszczeń. Dzięki niej można wielokroktnie zmniejszyć rachunek za ogrzewanie. W tym momencie uważny student ma prawo zadać pytanie: jeśli tak jest, to czemu pompy cieplne nie są w powszechnym użyciu? Odpowiedź jest prosta: bo pompy są potwornie drogie i tylko ogrzewanie wielkich pomieszczeń za pomocą pomp jest opłacalne.

5. Dla gazu doskonałego stała temperatura oznacza, że w procesie nie zmieni się energia wewnętrzna, więc

$$\Delta U = \frac{3}{2} n_0 R \Delta T = 0,$$

gdzie liczba moli, $n_0$, jest stała. Wykorzystujemy to w równaniu wiążącym entropię i objętość:

$$dU = TdS - pdV = 0,$$

podstawiając $pV = n_0 R T_0$ oraz $T = T_0$, skąd dostajemy

$$T_0 dS = \frac{n_0 R T_0}{V} dV.$$

Całkując stronami od stanu początkowego do końcowego, otrzymujemy:

$$\Delta S = S_k(U_0, V_k, n_0) - S_p(U_0, V_p, n_0) = n_0 R \ln \frac{V_k}{V_p}. \quad (5.14)$$

Proszę zwrócić uwagę, że nie ma znaczenia, jaki proces połączył stan początkowy i końcowy. Ponieważ entropia jest funkcją stanu, to niezależnie od procesu równanie (5.14) jest prawdziwe. Niemniej skoro gaz rozprężył się w stałej temperaturze, to całkowita praca została wykonana kosztem ciepła z otoczenia, tzn. gaz rozprężając się, pobierał ciepło z otoczenia. Jeśli proces był odwracalny, czyli zarówno nasz układ, jak i otoczenie, z którego przepłynęło ciepło, były w stanie równowagi, to wtedy ciepło

$$Q = T_0 \Delta S,$$

a praca $W$ jest dana przez

$$W = -\int_{V_p}^{V_k} pdV = -n_0 RT \ln \frac{V_k}{V_p}.$$

Stąd dostajemy $W = -Q$, ponieważ $\Delta U = 0$. Proces odwracalny jest szczególny. Dla każdego innego procesu także będziemy mieli spełnione równanie (5.14) oraz $\Delta U = 0$, czyli $W = -Q$, ale zgodnie z drugą zasadą termodynamiki entropia otoczenia i układu powinna wzrosnąć, tzn.

$$Q < T_0 \Delta S. \tag{5.15}$$

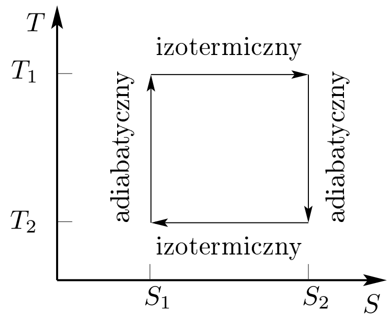
Tym samym zmiana entropii otoczenia nie jest równa zmianie entropii układu tylko jest mniejsza. Zmiana entropii otoczenia, przy założeniu, że otoczenie było cały czas w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze $T_0$, wynosi

$$\Delta S_{otoczenia} = -\frac{Q}{T_0}.$$

Znak minus oznacza, że ciepło $Q$ zostało przekazane do układu. W sumie w dowolnym procesie dostajemy II zasadę termodynamiki (zob. równanie (5.15)):

$$\Delta S + \Delta S_{otoczenia} \geq 0,$$

gdzie $\Delta S$ odnosi się do układu.




Rysunek 5.8: Cykl Carnota na wykresie temperatury $T$ i entropii $S$. Strzałki wskazują kierunki procesów. Dwa etapy procesu odwracalnego są adiabatyczne i dlatego entropia jest w ich trakcie stała zgodnie z II zasadą termodynamiki. Stan końcowy układu jest równy stanowi początkowemu i dlatego całkowita zmiana entropii jest zero.

6. Z wykresu (Rys. 5.8) wynika, że zmiana entropii wynosi $\Delta S = S_1 - S_2$ w procesie rozprężania izotermicznego w temperaturze $T_1$ i $-\Delta S = -S_1 + S_2$ w procesie sprężania izotermicznego w temperaturze $T_2$. Ciepło pobrane to $Q_1 = T_1 \Delta S$, a oddane w procesie to $Q_2 = -T_2 \Delta S$. Pracę obliczamy z I zasady termodynamiki: $Q_1 + Q_2 + W = 0$, a stąd $W = (T_1 - T_2)\Delta S = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2)$, co jest równe polu prostokąta na Rys. 5.8.

7. Zmiana entropii w cyklu Carnota następuje tylko w procesach izotermicznego rozprężania ($T = T_1$, objętość rośnie od $V_1$ do $V_2$) oraz (3) izotermicznego sprężania ($T = T_2$, objętość maleje od $V_3$ do $V_4$). Z poprzednich dwóch zadań dostajemy
$$\Delta S = A \ln \frac{V_2}{V_1} = -A \ln \frac{V_4}{V_3},$$
czyli
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \tag{5.16}$$
Dla gazu doskonałego praca i ciepło w procesie izotermicz-

nym wyrażają się wzorem: $W = -At \ln V_k/V_p = -Q$. Stąd dla gazu doskonałego:

$$Q_1 = At_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_2 = At_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

oraz

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{t_2 \ln(V_4/V_3)}{t_1 \ln(V_2/V_1)}.$$

Z równania (5.16) wynika, że logarytmy się skracają i dostajemy

$$\eta = 1 - \frac{t_2}{t_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

czyli temperatura $t$ występująca we wzorze dla gazu doskonałego ($pV = At$) jest proporcjonalna do temperatury bezwzględnej $T$.

8. Ponieważ temperatura jest stała, $T_0 = 298\,\mathrm{K}$, oraz $p_k = nRT/V_k = 1\,\mathrm{atm}$ i $p_p = nRT/V_p = 2\,\mathrm{atm}$, to

$$\Delta S_{układu} = nR \ln \frac{V_k}{V_p} = nR \ln \frac{p_p}{p_k} = 5R \ln 2.$$

Rozprężanie odbyło się kosztem ciepła dostarczonego do układu z otoczenia. Otoczenie miało stałą temperaturę $T_0$, a ilość ciepła, jaką otoczenie przekazało do układu, wynosi: $Q_{otoczenia} = W = -nRT_0 \ln(V_k/V_p)$ (zmieniliśmy znak, ponieważ zgodnie z konwencją znak ciepła przy analizie otoczenia jest dodatni, gdy ciepło wpływa do otoczenia, zwiększając jego energię wewnętrzną, i ujemny, gdy z otoczenia wypływa). Tak więc

$$\begin{aligned}\Delta S_{otoczenia} &= \frac{Q_{otoczenia}}{T_0} = -nR \ln \frac{V_k}{V_p} = -nR \ln \frac{p_p}{p_k} \\ &= -5R \ln 2.\end{aligned}$$

Ponieważ proces był odwracalny, to zgodnie z II zasadą termodynamiki

$$\Delta S_{układu} + \Delta S_{otoczenia} = 0.$$

9. Ciśnienie początkowe $p_p = 2\,\text{atm}$, a końcowe $p_k = 1\,\text{atm}$. Temperatura jest stała i wynosi $T_0 = 298\,\text{K}$. Ponieważ ciśnienie jest stałe, $p_z = p_k = 1\,\text{atm}$, to praca wykonana wyniesie

$$W = -p_z(V_k - V_p) = -nRT_0\left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right).$$

Ponieważ temperatura jest stała, to

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = 0.$$

Ponieważ $\Delta U = 0$, to oznacza, że

$$Q = -W = nRT_0\left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right).$$

Zmiana entropii układu jest taka sama jak w poprzednim zadaniu, ponieważ stan początkowy i stan końcowy układu są takie same w obu przypadkach, tzn.

$$\Delta S_{\textit{układu}} = nR\ln\frac{V_k}{V_p} = nR\ln\frac{p_p}{p_k} = 5R\ln 2.$$

Natomiast ponieważ otoczenie (z założenia w stanie równowagi) dostarczyło ciepło $Q$ do układu w temperaturze $T_0$, to

$$\Delta S_{otoczenia} = \frac{Q_{otoczenia}}{T_0} = -\frac{Q}{T_0} = -nR\left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right).$$

Jak widać, w tym przypadku mieliśmy proces nieodwracalny, spontaniczny i dlatego też

$$\Delta S_{\textit{układu}} + \Delta S_{otoczenia} > 0.$$

Całkowita entropia układu i otoczenia rośnie w tym procesie zgodnie z II zasadą termodynamiki. Jako zadanie z matematyki udowodnij, że powyższa nierówność jest spełniona, wykorzystując dane z zadania. Dowód opiera się na porównaniu funkcji logarytm do funkcji liniowej.

Możemy też inaczej obliczyć entropię otoczenia, korzystając z ogólnego wzoru na różniczkę $dS$. Ponieważ w otoczeniu liczba moli i energia wewnętrzna są stałe (gaz jest doskonały, a temperatura otoczenia jest stała), to wtedy

$$dS_{otoczenia} = \frac{p}{T}\, dV_{otoczenia}.$$

Ponieważ ciśnienie w otoczeniu, $p = p_k$, i temperatura, $T$, są stałe, to łatwo scałkujemy tę zależność. Pamietamy, że dla otoczenia zmiana objętości jest ujemna, gdy układ się rozpręża, tzn. $\Delta V_{otoczenia} = -\Delta V_{układu} = V_p - V_k$. Dodatkowo wiemy, że $p_k V_k = nRT$. Stąd

$$\begin{aligned}\Delta S_{otoczenia} &= -\frac{p_k}{T}\Delta V_{układu} = -nR\left(1 - \frac{V_p}{V_k}\right) \\ &= -nR\left(1 - \frac{p_k}{p_p}\right).\end{aligned}$$

10. Zbiornik ciepła w oryginalnym cyklu Carnota ma nieskończoną pojemność cieplną i dzięki temu pobranie skończonej ilości ciepła nie zmienia jego temperatury. Nasz układ (zbiornik ciepła) podłączony do czynnika roboczego w silniku będzie oddawał ciepło, a ponieważ ma skończoną pojemność cieplną, $C_v = nc_v$, to jego temperatura będzie maleć. Silnik będzie działał, dopóki temperatura zbiornika ciepła nie osiągnie temperatury chłodnicy $T_0$ . Wtedy sprawność silnika osiągnie wartość zero: $\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - T_0/T_0 = 0$. Zakładamy, że praca wykonana w jednym cyklu jest mała w porównaniu z całkowitą pracą wykonaną przy schładzaniu. Praca elementarna wykonana przez układ, gdy temperatura zbiornika ciepła wynosiła $T$, a zmiana temperatury ciała wyniosła $dT$, jest dana wzorem:

$$W_{el} = -\eta(T) Q_{el} = -\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) nc_v dT. \tag{5.17}$$

Znak minus oznacza, że $Q_{el}$ jest elementarnym ciepłem pobranym z ciała i dlatego ma znak przeciwny niż ciepło $Q_{1el}$, które dopłynęło do czynnika roboczego. Całkując równość (5.17), otrzymujemy całkowitą pracę w procesie chłodzenia ciała:

$$W = -\int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) nc_v dT = nc_v \left(T_1 - T_0\right) + nc_v \ln \frac{T_0}{T_1}. \tag{5.18}$$

Udowodnij, że praca $W$ jest dodatnia niezależnie od temperatur $T_1$ i $T_0$, przy $T_1 > T_0$.

11. Chłodząc dwa ciała poprzez cykl Carnota, nie zmieniamy entropii tych ciał, za to zmniejszamy ich energie, gdyż ciała w trakcie procesu wyrównywania temperatur wykonują pracę kosztem swojej energii wewnętrznej. Elementarna zmiana entropii jednego ciała, $dS_a$, jest równa zmianie entropii drugiego ciała ze znakiem minus, $-dS_b$. Ponieważ

$$dS_a = C_v dT_a / T_a,$$

gdzie $C_v$ jest pojemnością cieplną niezależną od temperatury, dostajemy równanie:

$$\frac{C_v}{T_a} dT_a = \frac{C_v}{T_b} dT_b.$$

Całkując obie strony równania, mamy

$$\int_{T_1}^{T_k} \frac{C_v}{T_a} dT_a = -\int_{T_2}^{T_k} \frac{C_v}{T_b} dT_b,$$

skąd

$$C_v \ln \frac{T_k}{T_1} + C_v \ln \frac{T_k}{T_2} = 0.$$

Rozwiązaniem jest $T_k = \sqrt{T_1 T_2}$; temperatura końcowa jest średnią geometryczną temperatur początkowych. W przypadku bezpośredniego zetknięcia ciał zmiana energii jednego ciała jest równa zmianie energii ze znakiem minus drugiego ciała:

$$C_v(T_k - T_1) = -C_v(T_k - T_2).$$

Temperatura końcowa będzie równa $(T_1 + T_2)/2$, czyli średniej arytmetycznej temperatur początkowych ciał.

12. Zgodnie ze wzorem (5.8)

$$\Delta S = \int_{T_p}^{T_k} \left(A + BT - CT^{-2}\right) \frac{dT}{T} = A \ln \frac{T_k}{T_p} + B(T_k - T_p) + \frac{C}{2}\left(\frac{1}{T_k^2} - \frac{1}{T_p^2}\right).$$

13. Zgodnie ze wzorem (5.8)

$$\Delta S = V 4\gamma \int_{T_p}^{T_k} T^2 = \frac{4}{3} V\gamma \left(T_k^3 - T_p^3\right).$$

14. Zakładamy, że mamy przekazać do układu ciepło $Q$, raz poprzez ogrzewanie grzejnikiem, a drugi raz przy użyciu pompy cieplnej. Zakładamy, że w grzejniku cała praca sił elektrycznych, $W_g$, wydziela się na spirali oporowej. Czyli $W_g = Q$. Praca sił elektrycznych w pompie cieplnej spełnia związek: $Q = \eta_{pompy} W_p = 12,9 W_p$, ponieważ sprawność pompy wynosi $\eta_{pompy} = T_1/(T_1 - T_2) = 296/23 \approx 12,9$. $W_g/W_p = 12,9$ oznacza, że ogrzewanie układu (pomieszczenia) pompą cieplną zamiast grzejnikiem pozwoli nam obniżyć rachunek za prąd 12,9 razy. Problem polega na tym, że pompa jest droga.

15. W naszym przypadku studnia artezyjska jest chłodnicą o temperaturze $T_2 = 278\,\mathrm{K}$. Powietrze nad pustynią australijską jest zbiornikiem ciepła o temperaturze $T_1 = 293\,\mathrm{K}$. Maszyna cieplna działająca między tymi temperaturami ma sprawność $\eta = 1 - 278/293 = 0,05$. Z definicji $Q_1 + Q_2 + W =$

$-W/\eta + Q_2 + W = 0$. ($Q_1$ jest dodatnie, ale $W = -500\,\mathrm{kJ}$ i $Q_2 =?$ są ujemne). Stąd otrzymujemy ciepło $Q_2$, które przepłynęło do studni artezyjskiej:

$$Q_2 = -W + W/\eta = -19 \cdot 500\,\mathrm{kJ} = -9500\,\mathrm{kJ}.$$

16. Zgodnie z definicją:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = 3B\frac{S^2}{nV} \tag{5.19}$$

oraz

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = B\frac{S^3}{nV^2}. \tag{5.20}$$

Wykorzystując równanie $U = BS^3/(nV)$, wyznaczmy entropię jako funkcję $U$, $V$ i $n$:

$$S = \left(\frac{UVn}{B}\right)^{1/3}. \tag{5.21}$$

Podstawiając (5.21) do wzoru na $p$ (5.20) i $T$ (5.19), otrzymujemy ciśnienie i temperaturę jako funkcje $U$, $V$ i $n$:

$$p(U,V,n) = B\frac{S(U,V,n)^3}{nV^2} = \frac{U}{V},$$

$$T(U,V,n) = 3B\frac{S(U,V,n)^2}{nV} = 3\frac{U}{S(U,V,n)} = \left(\frac{U^2B}{Vn}\right)^{1/3}.$$

17. Z ekstensywności entropii wynika

$$S(U,V) = Vs(u),$$

gdzie $U = Vu$. Stąd wynika $du = Tds$, więc podstawiając $u = \gamma T^4$, otrzymujemy równanie:

$$ds = 4\gamma T^2 dT.$$

Całkując stronami, dostajemy $s = 4\gamma T^3/3$, a stąd

$$S = \frac{4}{3}VT^3.$$

18. Korzystamy najpierw z własności ekstensywności entropii, $S(U,V,n) = ns(u,v)$ (aby wyeliminować zmienną $n$), oraz z równania podstawowego; $s = S/n$, $u = U/n$ i $v = V/n$ oznaczają wielkości molowe. Wykorzystując fakt, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{n,V} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v} \tag{5.22}$$

oraz

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,U} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u}, \tag{5.23}$$

otrzymujemy

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v} du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u} dv = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}dv. \tag{5.24}$$

Ponieważ w jednoatomowym gazie doskonałym $u$ wiąże się z temperaturą poprzez

$$u = \frac{3}{2}RT, \tag{5.25}$$

a ciśnienie jest dane równaniem stanu

$$p = \frac{RT}{v}, \tag{5.26}$$

więc z połączenia (5.24)–(5.26) dostajemy:

$$ds = \frac{3}{2}R\,\frac{du}{u} + nR\,\frac{dv}{v}. \tag{5.27}$$

Całkując tę zależność, otrzymujemy entropię molową gazu doskonałego jako funkcję molowej energii wewnętrznej i objętości:

$$s = s_0 + \frac{3}{2}R\ln\frac{u}{u_0} + R\ln\frac{v}{v_0}, \tag{5.28}$$

gdzie $s_0$ jest entropią gazu dla stanu odniesienia określonego przez $(u_0, v_0)$. Oczywiście, z ekstensywności entropii wynikają związki: $S(U,V,n) = ns(u,v)$ oraz $S(U_0,V_0,n_0) = n_0 s_0(u_0,v_0)$.

19. Korzystamy z równania (5.24), które jest prawdziwe dla każdego gazu. Następnie zapisujemy różniczkę $du(T, v)$:

$$du(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

Stąd i z (5.24) mamy

$$ds = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dv. \tag{5.29}$$

Równanie (5.29) jest nadal ogólne. Jeżeli chcemy je zastosować do gazu van der Waalsa, to musimy skorzystać z dwóch równań stanu charakterystycznych dla naszego układu:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \tag{5.30}$$

gdzie $v = V/n$, oraz

$$u = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{v}, \tag{5.31}$$

gdzie $u = U/n$. Wstawiamy je do równania (5.29) i dostajemy:

$$ds = \frac{3}{2}R\frac{dT}{T} + \frac{R}{v - b}dv. \tag{5.32}$$

Całkując stronami (5.32), dostajemy entropię molową jako funkcję temperatury i objętości molowej:

$$s(T, v) - s(T_0, v_0) = \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R\ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right). \tag{5.33}$$

Aby otrzymać entropię w zmiennych $u$ i $v$, należy do (5.33) podstawić $T$ jako funkcję $u$ i $v$, wyznaczoną z równania (5.31). Stąd

$$s(u, v) - s(u_0, v_0) = \frac{3}{2}R\ln\left(\frac{u + a/v}{u_0 + a/v_0}\right) + R\ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right). \tag{5.34}$$

Jest to wzór na entropię molową gazu van der Waalsa wyrażoną w zmiennych naturalnych. Warto sprawdzić, że entropia w swoich zmiennych naturalnych odtwarza wszystkie dane termodynamiczne dotyczące badanego układu. W szczególności różniczkując $s$ po $u$ i $v$:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T} \tag{5.35}$$

oraz

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}, \tag{5.36}$$

dostaniemy oba równania stanu van der Waalsa, czyli (5.31) oraz (5.30).

20. Ponieważ $A$ i $B$ są w równowadze, to ciśnienia, temperatury oraz potencjały chemiczne muszą być takie same w każdym układzie. Z równości ciśnień wynika:

$$\frac{U_A}{V_A} = \frac{U_B}{V_B}, \tag{5.37}$$

a z równości potencjałów chemicznych:

$$\frac{U_A}{n_A} = \frac{U_B}{n_B}. \tag{5.38}$$

Równość temperatur daje

$$\frac{U_A}{S_A} = \frac{U_B}{S_B}.$$

Po połączeniu mamy $U_{A+B} = U_A + U_B$, $V_{A+B} = V_A + V_B$ i $n_{A+B} = n_A + n_B$, a stąd entropia po połączeniu jest równa:

$$\begin{aligned} S_{A+B} &= \left(\frac{n_{A+B} V_{A+B} U_{A+B}}{D}\right)^{1/3} \\ &= (V_A + V_B)\left[\frac{(n_A + n_B)(U_A + U_B)}{D(V_A + V_B)^2}\right]^{1/3}, \end{aligned} \tag{5.39}$$

czyli

$$S_{A+B} = V_A \left[\frac{(n_A+n_B)(U_A+U_B)}{D(V_A+V_B)^2}\right]^{1/3} + V_B \left[\frac{(n_A+n_B)(U_A+U_B)}{D(V_A+V_B)^2}\right]^{1/3}.$$

Z równości (5.37) oraz (5.38) dostaniemy:

$$\frac{U_A}{V_A} = \frac{U_A+U_B}{V_A+V_B} = \frac{U_B}{V_B} \tag{5.40}$$

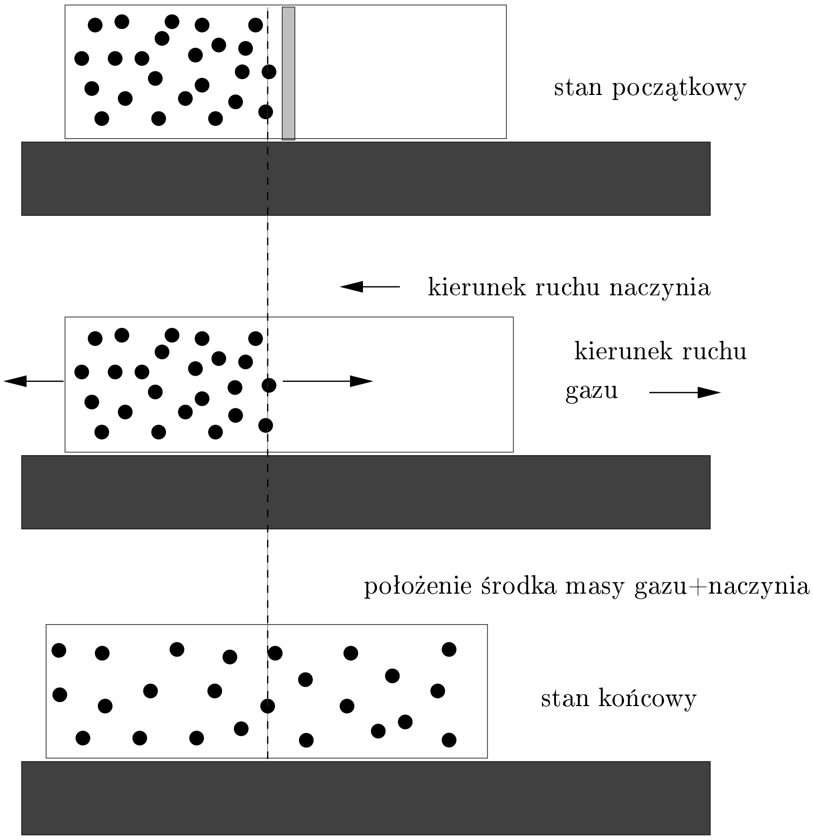
oraz

$$\frac{n_A}{V_A} = \frac{n_A+n_B}{V_A+V_B} = \frac{n_B}{V_B}. \tag{5.41}$$

Wstawiając (5.41) i (5.40) do (5.39), dostajemy

$$S_{A+B} = V_A \left(\frac{n_A U_A}{D V_A^2}\right)^{1/3} + V_B \left(\frac{n_B U_B}{D V_B^2}\right)^{1/3} = S_A + S_B.$$

21. Ponieważ na naczynie nie działa żadna siła zewnętrzna, to całkowity pęd w układzie jest równy 0 i jest zachowany. Jeżeli gaz zajmuje lewą połowę (Rys. 5.9), to po usunięciu przegrody środek masy gazu zacznie się przesuwać w prawo. Stąd wynika, że aby pęd pozostał równy 0, naczynie musi przesunąć się w lewo, czyli przeciwnie do ruchu gazu znajdującego się wewnątrz naczynia. Ruch gazu spowoduje oscylacyjne ruchy naczynia na podłożu bez tarcia. Ruch ten będzie zanikał, ponieważ zgodnie z podstawowym postulatem termodynamiki każdy układ izolowany osiąga stan równowagi. W stanie równowagi nie ma makroskopowych przepływów, czyli po osiągnięciu stanu równowagi środek masy gazu musi być nieruchomy. Ponieważ pęd jest zero, to również środek masy naczynia nie może się poruszać.




Rysunek 5.9: Linia przerywana pokazuje położenie środka masy naczynia+gazu. Środek masy powinien pozostać w spoczynku, gdyż na ciało (naczynie plus gaz) nie działają żadne siły i całkowity pęd (naczynia+gaz) jest zero. W stanie końcowym układ jest nieruchomy, a gaz jest w stanie równowagi termodynamicznej.

# Rozdział 6

# Entalpia, energia swobodna Gibbsa i Helmholtza

Termodynamika została zapoczątkowana przez badanie sposobów uzyskiwania pracy z ciepła. Tym samym wielkości będące funkcją stanu i związane z ciepłem i pracą są intensywnie wykorzystywane w termodynamice. Entalpia,

$$H = U + pV,$$

dla układu jednoskładnikowego jest ciepłem wydzielonym lub dostarczonym do układu pod stałym ciśnieniem. Energia swobodna Helmholtza,

$$F = U - TS,$$

jest całkowitą pracą wykonaną w układzie w stałej temperaturze. A energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna),

$$G = U - TS + pV = H - TS,$$

jest pracą nieobjętościową (odjęliśmy wyraz $-pV$), np. pracą sił magnetycznych, elektrycznych lub elastycznych, uzyskaną w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Jak widać, pomimo że ani praca, ani ciepło nie są funkcjami stanu, to ciepło wydzielane pod stałym ciśnieniem jest funkcją stanu. Podobnie praca wykonana w stałej temperaturze lub praca wykonana bez zmiany objętości, w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, są funkcjami stanu. W podręczniku *„Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów"*, UKSW 2005 [1], funkcje termodynamiczne są omówione szczegółowo.

## 6.1 Zadania

1. Oblicz różniczkę entalpii, znając różniczkę $dU(S, V, n)$. Jeżeli energia wewnętrzna, $U$, jest funkcją zmiennych $S$, $V$ i $n$, to funkcją jakich zmiennych naturalnych jest $H$?

2. Oblicz różniczkę energii swobodnej Gibbsa, znając różniczkę $dU(S, V, n)$. Jeżeli $U$ jest funkcją zmiennych $S$, $V$ i $n$, to funkcją jakich zmiennych naturalnych jest $G$?

3. W procesie izobarycznym pod ciśnieniem $p$ zmiana energii wewnętrznej wynosi $\Delta U$, a objętości $\Delta V$. Znajdź zmianę entalpii.

4. W procesie izotermicznym w temperaturze $T$ mamy zmianę energii wewnętrznej $\Delta U$ i zmianę entropii $\Delta S$. Znajdź zmianę energii swobodnej Helmholtza.

5. Mamy ustalone ciśnienie i liczbę moli. W zakresie temperatur $T_p$ do $T_k$ entalpia jest stała i wynosi $H = H_k = H_p$. Oblicz energię swobodną Gibbsa, $G$, w temperaturze $T_k$, jeśli w temperaturze $T_p$ mamy $G = G_p$.

6. Wyprowadzić zależność energii swobodnej Gibbsa od ciśnienia, $p$, i temperatury, $T$, dla jednoatomowego gazu doskonałego.

[1] http://www.ichf.edu.pl/Thermodynamics/termodynamika.html

7. Mamy układ termodynamiczny opisany równaniem:

$$U = B\frac{S^3}{nV},$$

gdzie $B$ jest stałą. Podaj zależność ciśnienia i temperatury od objętości i energii wewnętrznej. Podać zależność energii swobodnej Gibbsa od liczby moli, temperatury i ciśnienia.

8. Znajdź entalpię, energię swobodną Helmholtza i Gibbsa dla gazu fotonów (energia wewnętrzna wynosi $U = \gamma VT^4$).

9. Podaj zależność energii swobodnej Helmholtza, $F(T, V, n)$, od objętości dla gazu van der Waalsa, wykorzystując równanie stanu

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

gdzie $v = V/n$.

## 6.2 Rozwiązania

1. Korzystamy z definicji entalpii: $H = U + pV$. Różniczka

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp,$$

skąd po podstawieniu $dU$

$$dH = TdS - pdV + \mu dn + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dn.$$

Z powyższego wzoru wynika, że $H$ jest funkcją entropii, ciśnienia i liczby moli ($H = H(S, p, n)$).

2. Z definicji $G = U + pV - TS$. Biorąc różniczkę obu stron, dostajemy

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT,$$

co po podstawieniu $dU$ daje:

$$\begin{aligned} dG &= TdS - pdV + \mu dn + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp + \mu dn. \end{aligned}$$

Wynika stąd, że $G$ jest funkcją temperatury, ciśnienia i liczby moli ($G = G(T, p, n)$).

3. Ponieważ proces zachodzi pod stałym ciśnieniem, $p$, to na końcu procesu $H_k = U_k + pV_k$, a na początku $H_p = U_p + pV_p$. Zmiana entalpii wynosi

$$\Delta H = H_k - H_p = U_k - U_p + p(V_k - V_p) = \Delta U + p\Delta V.$$

4. Na początku procesu $F_p = U_p - TS_p$, a na końcu $F_k = U_k - TS_k$. Stąd znajdujemy:

$$\Delta F = F_k - F_p = U_k - U_p - T(S_k - S_p) = \Delta U - T\Delta S.$$

5. Z definicji $G = U + pV - TS = H - TS$, a z różniczki $dG$ wynika, że

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S.$$

Stąd

$$G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = H.$$

Dzieląc stronami ostatnie równanie przez $-T^2$ i zbierając dwa wyrazy po lewej stronie równości pod znak pochodnej, otrzymujemy równość Gibbsa-Helmholtza:

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{H}{T^2}.$$

Całkując obie strony od $T_p$ do $T_k$, dostajemy:

$$\frac{G_k}{T_k} - \frac{G_p}{T_p} = \frac{H}{T_k} - \frac{H}{T_p}.$$

Stąd

$$G_k = G_p \frac{T_k}{T_p} + H \left( 1 - \frac{T_k}{T_p} \right).$$

Przedstawione zadanie jest czysto akademickie. W ogólności w termodynamice nie wyznaczamy wielkości bezwzględnych, a tylko wielkości względne, tj. zmiany wielkości termodynamicznych między stanami równowagi.

6. Z definicji $G(T, p, n)$ jest ekstensywną funkcją stanu i dlatego musi być liniową funkcją $n$:

$$G(T, p, n) = n\mu(T, p),$$

gdzie $\mu(T, p)$ jest potencjałem chemicznym. Tym samym należy znaleźć postać potencjału chemicznego jako funkcji temperatury i ciśnienia. Z definicji mamy $\mu = u - Ts + pv$, gdzie $u$, $v$, $s$ są wielkościami molowymi. Ponieważ $du = Tds - pdv$, to $ds = du/T + pdv/T$. Podstawiając $p = RT/v$ i $u = 3RT/2$, i całkując $ds$, dostajemy:

$$s = s_0 + \frac{3}{2} R \ln u/u_0 + R \ln v/v_0.$$

Wykorzystanie równań: $u = 3RT/2$ i $v = RT/p$, i podstawienie do wzoru na $\mu$ daje:

$$\mu(T, p) = \frac{5}{2} RT - Ts_0 - \frac{5}{2} RT \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p}{p_0},$$

skąd po podzieleniu przez $T$ mamy ostatecznie:

$$\frac{\mu(T, p)}{T} - \frac{\mu(T_0, p_0)}{T_0} = -\frac{5}{2} R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{p}{p_0} \right), \quad (6.1)$$

gdzie z definicji $\mu(T_0, p_0) = h_0 - T_0 s_0 = 5RT_0/2 - T_0 s_0$.

7. Różniczkując $U$ po $S$, dostajemy temperaturę:

$$T(S, V, n) = 3B \frac{S^2}{nV}.$$

Ciśnienie otrzymujemy, różniczkując $U$ po $V$:

$$p(S,V,n) = B\frac{S^3}{nV^2},$$

a potencjał chemiczny dostajemy z pochodnej $U$ po $n$ przy stałych $S$ i $V$:

$$\mu(S,V,n) = -B\frac{S^3}{n^2V}. \tag{6.2}$$

Należy teraz wyeliminować z (6.2) $S$ i $V$ na rzecz $T$ i $p$. Łatwo pokazać, że

$$\mu(T,p) = -\frac{T^3}{27Bp}.$$

8. Mamy:

$$u = \frac{U}{V} = \gamma T^4,$$
$$du = Tds,$$

więc podstawiając pierwszą równość do drugiej, dostajemy

$$4\gamma T^3 dT = Tds.$$

Stąd po scałkowaniu $s = 4\gamma T^3/3$. Korzystając z definicji energii swobodnej Helmholtza, otrzymujemy

$$F(T,V) = U - TS = -\frac{1}{3}\gamma VT^4.$$

Z pochodnej $F$ po $V$ przy stałym $T$ dostajemy ciśnienie $p = \gamma T^4/3$. Podstawiając do wzoru na $G$, dostajemy

$$G = U - TS + pV = \gamma VT^4 - \frac{4}{3}VT^4 + \frac{1}{3}\gamma T^4 V = 0.$$

Energia swobodna Gibbsa jest tożsamościowo równa zeru, ponieważ liczba fotonów nie określa stanu równowagi gazu fotonów. Entalpia, $H(S,p)$, jest ekstensywną funkcją stanu i dlatego musi liniowo zależeć od $S$, tj. $H = Sf(p)$. Obliczamy

$$H(S,p) = U + pV = \frac{4}{3}\gamma V T^4 = S\left(\frac{3p}{\gamma}\right)^{1/4}.$$

9. Z definicji

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p \tag{6.3}$$

lub

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{T,n} = -p, \tag{6.4}$$

gdzie ze względu na ekstensywność $F$ mamy $F(T,V,n) = nf(T,v)$, przy czym $v = V/n$. Ponieważ znamy ciśnienie,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

to możemy scałkować (6.3), co prowadzi do:

$$F - F_0 = -nRT \ln\frac{v-b}{v_0-b} - n\left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v_0}\right),$$

gdzie $v_0 = V_0/n$, a $F_0$ jest wartością $F$ dla $V = V_0$.

# Rozdział 7

# Podatności termodynamiczne

Istnieje kilka wielkości, które za pomocą standardowych metod mierzy się w laboratorium. Są to podatności termodynamiczne. Wielkości te określają ilościowo jak zachowa się układ, gdy poddamy go działaniu czynnika zewnętrznego, np. jak zmieni się temperatura układu pod wpływem dostarczonego ciepła lub jak pod stałym ciśnieniem zmieni się objętość pod wpływem zmiany temperatury. Jedną z podatności termodynamicznych jest molowa pojemność cieplna przy stałej objętości:

$$c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ,$$

przy czym liczba moli też jest ustalona. Mieliśmy już okazję korzystać z tej wielkości do wyznaczania entropii lub energii wewnętrznej. Ponieważ objętość jest stała, to $dU = TdS$, czyli

$$c_v = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V ,$$

a związek

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ,$$

prowadzi do kolejnego wzoru na $c_v$:

$$c_v = -\frac{T}{n}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V .$$

Podobnie, gdy dostarczamy ciepło do układu pod stałym ciśnieniem, to wielkością, która określa zmianę temperatury w takim procesie, jest molowa pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu:

$$c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . \tag{7.1}$$

Ponieważ przy stałym ciśnieniu $dH = TdS$, więc otrzymujemy

$$c_p = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p .$$

Z definicji energii swobodnej Gibbsa wynika kolejny wzór na $c_p$:

$$c_p = -\frac{T}{n}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p . \tag{7.2}$$

Łatwo pokazać, że spełniona musi być nierówność

$$c_p - c_v > 0.$$

Wynika ona z faktu, że układ podczas pobierania ciepła pod stałym ciśnieniem, oprócz ogrzewania się, również wykonuje pracę, zwiększając swoją objętość, tak aby ciśnienie pozostało stałe. Natomiast podczas pobierania ciepła w stałej objętości całe ciepło idzie tylko na podgrzanie układu. Wobec tego określona zmiana temperatury (np. o jeden stopień) wymaga pobrania większej ilości ciepła w pierwszym przypadku niż w drugim.

Współczynnik rozszerzalności termicznej,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \tag{7.3}$$

jest kolejnym przykładem podatności termodynamicznej. Współczynnik $\alpha$ mówi nam, jak zmieni się objętość układu, gdy wzrośnie jego temperatura. Jak pamiętamy, zjawisko rozszerzalności termicznej jest wykorzystywane w termometrach.

Ciała pod wpływem ciśnienia zmieniają swoją objętość, a to jak są podatne na zmiany ciśnienia, określa ściśliwość izotermiczna

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{7.4}$$

oraz ściśliwość adiabatyczna

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S .$$

Zauważmy, że zarówno współczynnik rozszerzalności termicznej, jak i obie ściśliwości, można także przedstawić jako drugie pochodne odpowiedniego potencjału termodynamicznego. Korzystając z definicji $G$, łatwo sprawdzić, że

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T},$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T . \tag{7.5}$$

Natomiast wykorzystując $H$, otrzymujemy

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S .$$

Podatności termodynamiczne są bardzo użytecznymi wielkościami. Całkując je, możemy wyznaczać zmiany entropii, entalpii, energii wewnętrznej, energii swobodnej Gibbsa lub Helmholtza. Poza tym podatności wiążą się z propagacją zaburzeń w ośrodku. Na przykład ściśliwość adiabatyczna jest związana z prędkością dźwięku, $c$, równaniem: $c = (\rho\kappa_S)^{-1/2}$, gdzie $\rho$ jest gęstością masy ośrodka, w którym zachodzi propagacja fal dźwiękowych. Między podatnościami termodynamicznymi istnieje wiele formalnych zależności, które pozwalają na sprawdzenie przewidywań termodynamiki oraz na ich praktyczne zastosowanie. Poniżej pokażemy jak można takie zależności termodynamiczne znajdować, wykorzystując fakt, że potencjały termodynamiczne są funkcjami stanu. Zadania pokazują przykłady takich relacji.

Warto w tym miejscu pokazać metody często używane w przekształceniach pochodnych termodynamicznych. Jeżeli mamy pochodną, która nie znajduje się w tablicach, np. badamy zmiany ciśnienia w funkcji temperatury przy stałej objętości, czyli

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT, \tag{7.6}$$

to metoda postępowania jest następująca. Weź wielkość, która ma być stała przy obliczaniu pochodnej i wyraź ją jako funkcję dwóch pozostałych zmiennych. W naszym przypadku jest to $V(T,p)$. Następnie zapisz różniczkę tej wielkości.

$$dV(T,p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp, \tag{7.7}$$

i połóż $dV = 0$, bo interesuje nas zmiana ciśnienia, gdy objętość jest stała. Wtedy (7.7) i (7.6) są tożsame, czyli z ich porównania dostaniemy

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = -\frac{\alpha}{\kappa_T}\, dT,$$

a stąd

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\alpha}{\kappa_T}. \tag{7.8}$$

Druga metoda, przydatna w przekształcaniu pochodnych termodynamicznych, jest oparta o analizę mieszanych drugich pochodnych potencjałów termodynamicznych, z której wynikają relacje Maxwella. Na przykład jedna z takich relacji, podana poniżej, opiera się na analizie drugich pochodnych energii swobodnej

Helmholtza:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F(T,V,n)}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial^2 F(T,V,n)}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (7.9)$$

Korzystając ze wzoru (7.8), dostajemy wysoce nietrywialną zależność:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

W tym przypadku wybór drugich pochodnych funkcji $F(T,V,n)$ w celu przekształcenia pochodnej $S$ po $V$ przy stałym $T$ wynikał z faktu, że $V$ i $T$ są naturalnymi zmiennymi potencjału $F(T,V,n)$, a $-S$ jest pochodną $F$ po $T$.

Aby wiedzieć, czy możemy zastosować tożsamość Maxwella do pochodnej

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z, \quad (7.10)$$

musimy ustalić jak są powiązane $x$, $y$ i $z$. Jeśli $x$ i $z$ lub $y$ i $z$ są naturalnymi zmiennymi jakiegoś potencjału termodynamicznego (np. $T$ i $p$ są zmiennymi potecjału Gibbsa, $G(T,p,n)$, $T$ i $V$ odnoszą się do potencjału Helmholtza, $F(T,V,n)$, a $S$ i $V$ do energii wewnętrznej, $U(S,V,n)$), to wystarczy sprawdzić, czy $y$ (gdy $x$ i $z$ są naturalnymi zmiennymi dla potencjału) lub $x$ (gdy $y$ i $z$ są takimi zmiennymi) jest pochodną tego potencjału termodynamicznego po jednej z pozostałych zmiennych. Jeśli tak, to możemy użyć tożsamości Maxwella do przekształcenia pochodnej (7.10).

Ostatnia metoda przekształcania pochodnych polega na zamianie zmiennych. Pozwala ona uprościć wiele wyrażeń. Na przykład nie mamy w tablicach zmian wielkości termodynamicznych w procesach adiabatycznych (stałe $S$), natomiast mamy podane takie zmiany w procesach izotermicznych (stałe $T$). Jeśli więc liczymy jakąś wielkość przy stałej entropii, to chcielibyśmy przekształcić wyrażenie tak, by stała była temperatura. To samo dotyczy zmian izobarycznych i izochorycznych; łatwiej wyznaczyć zmiany termodynamiczne, gdy stała jest objętość układu niż wtedy, gdy stałe jest ciśnienie. W ogólności metoda wygląda następująco. Niech $z = z(x, y)$ oraz $w = w(x, y)$. Z czterech zmiennych: $x$, $y$, $z$ i $w$, tylko dwie są niezależne. Chcemy tak zamienić zmienne, aby dostać te, które występują w podatnościach termodynamicznych (czyli $T$, $p$ i $V$). Możemy np. traktować $z$ jako funkcję $x$ i $y$ albo jako funkcję $x$ i $w$, jeśli z drugiego równania wyznaczymy $y = y(x, w)$ . W pierwszym przypadku zmiana $z$ w dowolnym procesie wynosi

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \tag{7.11}$$

Załóżmy następnie, że traktujemy $x$ i $w$ jako zmienne niezależne, a $y$ i $z$ jako zmienne zależne, i rozważmy proces, w którym $w = const$. Mamy wówczas

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w dx \tag{7.12}$$

oraz

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w dx. \tag{7.13}$$

Z podstawienia (7.12) i (7.13) do (7.11), i porównania współczynników przy $dx$ wynika, że

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w. \tag{7.14}$$

Na przykład dla $z = S$, $x = T$, $y = V$ i $w = p$ dostaniemy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{7.15}$$

czyli wyznaczymy $c_p$ przez $c_v$, $\alpha$ i $\kappa_T$. Od razu widać, że do jednej z tych pochodnych można zastosować przekształcenie Maxwella (patrz zmienne $(S,V,T)$). Inny przykład to $z=V$, $x=p$, $w=S$, a $y=T$. Dostajemy:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S . \tag{7.16}$$

Równość (7.14) możemy także wykorzystać do wyprowadzenia pewnych innych użytecznych tożsamości. Mianowicie kładąc $w = z$, otrzymujemy

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z , \tag{7.17}$$

a stąd po zamianie rolami $x$ i $y$,

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z . \tag{7.18}$$

Z przyrównania (7.17) i (7.18) dostajemy dobrze znany z podstaw rachunku różniczkowego dla funkcji jednej zmiennej wzór na pochodną funkcji odwrotnej, $x = x(y)$, do funkcji $y = y(x)$, mianowicie:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} . \tag{7.19}$$

Fakt że $y$ jest tu funkcją dwóch zmiennych, $x$ i $z$, nic nie zmienia, bo różniczkujemy przy ustalonej wartości zmiennej $z$. Ta równość jest bardzo użyteczna i warto ją zapamiętać. Na przykład różniczkując $T$ po $V$ przy stałym $p$, nie widzimy od razu, że jest to $1/(\alpha V)$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1} = \frac{1}{\alpha V}. \tag{7.20}$$

Natomiast mnożąc (7.18) obustronnie przez $(\partial y/\partial z)_x$ i stosując (7.19) do zmiennych $y$, $z$ przy stałym $x$, dostajemy tożsamość:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{7.21}$$

Na koniec różniczkując funkcję złożoną: $x = x(w, z)$, gdzie $w = w(y, z)$, po $y$ przy ustalonym $z$, dostajemy

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z . \tag{7.22}$$

Jako ćwiczenie warto podstawić pod $x$, $y$, $z$ i $w$ odpowiednie zmienne termodynamiczne i zobaczyć, jakie konkretne pochodne termodynamiczne otrzymamy, stosując te wzory oraz zobaczyć w zadaniach, gdzie możemy zastosować powyższe wzory.

## 7.1 Zadania

1. Korzystając tylko z równania $pV = nRT$ dla gazu doskonałego, udowodnij, że energia wewnętrzna, $U$, wyrażona jako funkcja $T$, $V$ i $n$, jest niezależna od objętości.

2. Jaka jest postać energii wewnętrznej, $U(T, V, n)$, dla gazu van der Waalsa, jeśli $c_v = 3R/2$ oraz

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

3. Korzystając z równania $pV = nRT$ dla gazu doskonałego, udowodnij, że entalpia, $H$, wyrażona jako funkcja $T$, $p$ i $n$, jest niezależna od ciśnienia.

4. Wyznaczyliśmy eksperymentalnie ciepło właściwe w funkcji temperatury: $c_p = a + bT$. Oblicz zmianę entalpii i entropii przy podgrzewaniu układu pod stałym ciśnieniem od temperatury $T_p$ do $T_k$.

5. Znajdź zmianę temperatury, $dT$, przy zmianie ciśnienia o $dp$ w procesie adiabatycznym.

6. Pokaż, że

$$c_p - c_v = Tv\alpha^2/\kappa_T.$$

7. Wyznacz zmianę ciśnienia $dp$ przy zmianie objętości $dV$ w przemianie adiabatycznej.

8. Wyrazić zmianę temperatury, $(\partial T/\partial p)_H$, w doświadczeniu Joule'a-Thomsona jako funkcję współczynnika rozszerzalności cieplnej, $\alpha$, i ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, $c_p$. Podać wzór na temperaturę inwersji, tj. temperaturę, w której gaz w takim procesie będzie się oziębiał. Policzyć $(\partial T/\partial p)_H$ dla gazu doskonałego.

9. Układ rozpręża się przy stałej energii wewnętrznej. Obliczyć $(\partial T/\partial V)_U$ jako funkcję ciśnienia, ciepła właściwego przy stałej objętości, współczynnika rozszerzalności termicznej oraz ściśliwości izotermicznej.

10. Udowodnić, że
$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

11. Udowodnić, że
$$\kappa_T - \kappa_S = vT\alpha^2/c_P.$$
gdzie $\kappa_S$ oznacza ściśliwość adiabatyczną.

12. Udowodnić, że
$$\kappa_S = \frac{c_v}{c_p}\kappa_T.$$

13. Wyrazić drugie pochodne potencjału Gibbsa jako podatności termodynamiczne.

14. Dla wielu cieczy i ciał stałych rozszerzalność termiczna oraz ściśliwość izotermiczna są praktycznie stałe (w zakresie 50 atm i kilkudziesięciu stopni wokół temperatury pokojowej). Korzystając z tego faktu, znajdź przybliżone równanie stanu: $V = V(T, p)$, dla cieczy i ciała stałego.

## 7.2 Rozwiązania

1. Jeżeli $U(V,T,n)$ ma być niezależne od objętości, to:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = 0. \tag{7.23}$$

Aby przekształcić (7.23), skorzystajmy z równania podstawowego, przy czym dla skupienia uwagi na zmiennych $T$ i $V$ połóżmy $n = const$ ($dn = 0$), więc

$$dU = TdS - pdV.$$

Podstawiając

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T} dV$$

do $dU$, dostajemy

$$dU = c_v dT + \left[-p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T}\right] dV.$$

Teraz możemy przepisać (7.23):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = -p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T} = 0. \tag{7.24}$$

Z definicji $-S$ jest pochodną energii swobodnej Helmholtza po temperaturze:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{n,V} = -S. \tag{7.25}$$

Różniczkując obie strony (7.25) po objętości i korzystając ze związku

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

otrzymujemy **tożsamość Maxwella**:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \tag{7.26}$$

Podstawiając (7.26) oraz $pV = nRT$ do (7.24), dostajemy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} = -p + \frac{nRT}{V} = p - p = 0. \tag{7.27}$$

Tym samym dowiedliśmy, korzystając z równania $pV = nRT$, że energia wewnętrzna gazu doskonałego, $U(T, V, n)$, nie zależy od objętości.

2. Korzystamy z wyniku z poprzedniego zadania:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} \tag{7.28}$$

i podstawiamy do (7.28) równanie stanu van der Waalsa,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}.$$

Dostajemy stąd

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = \frac{an^2}{V^2}.$$

Całkując tę zależność po $V$, dostaniemy

$$U(T, V, n) = nf(T) + \int \frac{an^2}{V^2} dV = nf(T) - \frac{an^2}{V},$$

gdzie $f(T)$ jest tylko funkcją temperatury. Ponieważ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{n,V} = nc_v,$$

to

$$f(T) = \int c_v dT = \frac{3}{2} RT$$

i stąd

$$U(T,V,n) = \frac{3}{2} nRT - \frac{an^2}{V}.$$

3. Mamy pokazać, że

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{n,T} = 0.$$

Skorzystajmy z równania podstawowego, przy czym dla skupienia uwagi na zmiennych $T$ i $p$ połóżmy $n = const$ ($dn = 0$), czyli

$$dH = TdS + Vdp.$$

Korzystając z tej różniczki, dostajemy związek

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{n,T} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{n,T}. \tag{7.29}$$

Z definicji $-S$ jest pochodną energii swobodnej Gibbsa po temperaturze (przy stałym ciśnieniu i stałej liczbie moli):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{n,p} = -S. \tag{7.30}$$

Różniczkując obie strony (7.30) po $p$ i korzystając ze związku

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{n,T} = V,$$

otrzymujemy **tożsamość Maxwella**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7.31}$$

Podstawiając (7.31) oraz $pV = nRT$ do (7.29), dostajemy

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{n,T} = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,V} = V - \frac{nRT}{p} = V - V = 0. \tag{7.32}$$

Udowodniliśmy, że entalpia, $H(T,p,n)$, dla gazu doskonałego nie zależy od ciśnienia.

4. Przy wzroście temperatury od $T_p$ do $T_k$ pod stałym ciśnieniem, dla układu opisywanego ciepłem $c_p = a + bT$, dostajemy

$$\Delta H = \int_{T_p}^{T_k} c_p dT = a(T_k - T_p) + \frac{b}{2}(T_k^2 - T_p^2)$$

oraz

$$\Delta S = \int_{T_p}^{T_k} \frac{c_p}{T} dT = a \ln\frac{T_k}{T_p} + b(T_k - T_p).$$

5. W odwracalnym procesie adiabatycznym entropia układu (i otoczenia) nie zmienia się. Oznacza to, że zmiana temperatury, $dT$, przy zmianie ciśnienia ma być obliczona przy stałej entropii:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp. \tag{7.33}$$

Aby obliczyć $(\partial T/\partial p)_S$, zapiszmy różniczkę $dS(T,p,n)$ (dla ustalenia uwagi przyjmiemy $n = const$):

$$dS(T,p,n) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \tag{7.34}$$

Ponieważ $S = const$, to $dT$ i $dp$ w poniższej równości są różniczkami obliczanymi przy stałym $S$:

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \tag{7.35}$$

Równanie (7.33) jest tożsame z (7.35). Korzystając z definicji $c_p$ oraz z tożsamości Maxwella (7.31) otrzymujemy:

$$0 = \frac{nc_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \frac{nc_p}{T}dT - V\alpha dp,$$

gdzie $\alpha$ oznacza współczynnik rozszerzalności termicznej; dostajemy stąd

$$dT = \frac{Tv\alpha}{c_p}dp. \tag{7.36}$$

Czyli aby obliczyć zmianę $dT$ przy adiabatycznej zmianie $dp$, wystarczy nam znajomość $\alpha$, $v$ oraz $c_p$ jako funkcji ciśnienia i temperatury. Porównując (7.36) z (7.33), dostajemy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{Tv\alpha}{c_p}.$$

Jest to jeden z przykładów, które pokazują, że każdą pochodną termodynamiczną można wyrazić przez kilka znanych podatności.

6. Aby pokazać, że

$$c_p - c_v = Tv\alpha^2/\kappa_T, \tag{7.37}$$

wyobraźmy sobie proces izobaryczny, w którym interesuje nas zmiana entropii. W wyniku procesu zmienia się zarówno temperatura, jak i objętość układu. Najpierw zapiszemy zmianę entropii jako funkcji $T$ i $V$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{7.38}$$

Traktując teraz $V$ jako funkcję $T$ i $p$, czyli wyrażając $dV$ przez $dT$ i $dp$, a następnie dzieląc obie strony (7.38) przez $dT$, przy warunku $dp = 0$, otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7.39}$$

Z (7.39) i z definicji pojemności cieplnych mamy

$$c_p - c_v = \frac{T}{n} V \alpha \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T . \tag{7.40}$$

Korzystając z relacji Maxwella (7.26), dostajemy

$$c_p - c_v = \frac{T}{n} V \alpha \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V .$$

Aby przekształcić pochodną $p$ po $T$ przy stałym $V$, możemy wypisać zależność między temperaturą a objętością w procesie izobarycznym. Ponieważ dla $p(T, V)$ mamy

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV, \tag{7.41}$$

więc kładąc $dp = 0$ i dzieląc obie strony przez $dT$, dostajemy

$$0 = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \tag{7.42}$$

skąd

$$c_p - c_v = -\frac{T}{n} V \alpha \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Big/ \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T .$$

Korzystając z definicji $\alpha$ (7.3) oraz $\kappa_T$ (7.4), dostajemy z powyższego wzoru związek (7.37). Wynika z niego, że dla gazu doskonałego $c_p - c_v = R$.

7. Musimy znaleźć pochodną występującą w równości

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S dV, \tag{7.43}$$

gdzie $p = p(V, S)$, i wyrazić ją przez znane podatności. W tym celu wykorzystamy (7.41), traktując następnie $T$

jako funkcję $V$ i $S$, tzn. wyrażając $dT$ przez $dV$ i $dS$. Następnie kładąc $dS = 0$ i dzieląc obie strony przez $dV$, otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \tag{7.44}$$

Dwie ostatnie pochodne w (7.44) przekształcamy, korzystając z równości (7.41) i kładąc $dp = 0$ oraz wypisując różniczkę $dS(T, V)$ i kładąc $dS = 0$. Stąd

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[1 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \frac{T}{nc_v}\right]. \tag{7.45}$$

Po skorzystaniu z definicji $\alpha$ (7.3) i $\kappa_T$ (7.4) oraz podstawieniu (7.40) do (7.45) otrzymujemy ostatecznie:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{c_p}{c_v} = -\frac{c_p}{V\kappa_T c_v}, \tag{7.46}$$

zatem

$$dp = -\frac{c_p}{V\kappa_T c_v}\, dV. \tag{7.47}$$

Tak zmienia się ciśnienie z objętością w przemianie adiabatycznej.

8. Ponieważ liczymy pochodną $T$ po $p$ przy stałej entalpii, $H$, to zaczynamy od obliczenia różniczki $dH(T, p)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = nc_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

Z równości (7.29)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{n,T} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{n,T} . \tag{7.48}$$

Kładąc $dH = 0$ (bo mamy obliczyć $dT$ po $dp$ przy stałym $H$), otrzymujemy

$$dT = -\frac{1}{nc_p}\left[V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{n,T}\right] dp.$$

Wyrażenie stojące przed $dp$ jest właśnie poszukiwaną pochodną $(\partial T/\partial p)_H$. Korzystając następnie z tożsamości Maxwella (7.31), dostajemy

$$dT = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1)\, dp = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp.$$

Gdy $T\alpha > 1$, temperatura wzrasta, gdy ciśnienie rośnie, a gdy $T\alpha < 1$, to temperatura maleje przy wzroscie ciśnienia. Stąd temperatura inwersji jest wyznaczona przez warunek $T\alpha = 1$. Dla gazu doskonałego $T\alpha = 1$, więc $(\partial T/\partial p)_H = 0$ i gaz nie zmienia swojej temperatury w procesie izoentalpowym.

9. W tym zadaniu postępujemy podobnie jak w poprzednim. Rozważmy $U(T, V)$ (dla ustalenia uwagi $n = const$) i obliczmy jej różniczkę:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nc_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Z równości (7.24)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} = -p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T}. \qquad (7.49)$$

Kładąc $dU = 0$ (bo mamy obliczyć $dT$ po $dV$ przy stałym $U$), dostajemy

$$dT = -\frac{1}{nc_v}\left[-p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n,T}\right] dV.$$

Wyrażenie stojące przed $dV$ jest właśnie poszukiwaną pochodną $(\partial T/\partial V)_U$. Korzystając następnie z tożsamości Maxwella (7.26), znajdujemy

$$dT = -\frac{1}{nc_v}\left[-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V}\right] dV. \tag{7.50}$$

Korzystając z (7.41) i (7.42), dostajemy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \tag{7.51}$$

Wstawiając do (7.50), otrzymujemy

$$dT = -\frac{1}{nc_v}\left(-p + T\frac{\alpha}{\kappa_T}\right) dV.$$

10. Z definicji pochodna $G$ po $T$ jest równa $-S$. Pochodna $S$ po $T$ jest równa $C_p/T$, gdzie $C_p$ jest pojemnością cieplną przy stałym ciśnieniu. Stąd

$$T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_T = -C_p. \tag{7.52}$$

Z definicji

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

więc po zróżniczkowaniu obu stron (7.52) po $p$ dostajemy

$$T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T,$$

co należało dowieść.

11. Aby udowodnić, że

$$\kappa_T - \kappa_S = vT\alpha^2/c_p, \tag{7.53}$$

zacznijmy od rozpisania $dV(S,p,n)$ (zakładamy, że $n = const$):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S dp. \tag{7.54}$$

Podstawiając następnie

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

do (7.54), otrzymujemy

$$\begin{aligned} dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \Bigg[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ \times \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\Bigg] dp. \end{aligned} \tag{7.55}$$

Zapiszmy teraz $dV(T,p,n)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \tag{7.56}$$

Porównując wyrazy przy $dp$ w (7.55) i (7.56), dostajemy

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{7.57}$$

Korzystając z definicji obu ściśliwości: $\kappa_S = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_S$ i $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T$, przepisujemy (7.57) w następującej postaci:

$$-V\kappa_S + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = -V\kappa_T. \tag{7.58}$$

Musimy teraz wyrazić dwie nieznane pochodne w wyrażeniu (7.58). Przepisujemy je, korzystając z tożsamości Maxwella:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha$$

oraz

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \tag{7.59}$$

Porównując (7.36) z (7.33), dostajemy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{Tv\alpha}{c_p}.$$

Podstawiając $(\partial S/\partial p)_T$ i $(\partial V/\partial S)_p$ do (7.58), dostajemy

$$-V\kappa_S - V\frac{Tv\alpha^2}{c_p} = -V\kappa_T. \tag{7.60}$$

Po podzieleniu przez $V$ dostajemy (7.53).

12. Rozwiązanie tego zadania znajduje się w poprzednich zadaniach. Korzystając z (7.47), otrzymujemy

$$\kappa_S = \frac{c_v}{c_p}\kappa_T,$$

co należało dowieść.

13. To zadanie jest opisane w objaśnieniach w tej sekcji (zob. np. (7.2) i (7.5)).

14. Zapiszmy $dV(T,p)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp.$$

Ponieważ $\kappa_T$ i $\alpha$ są stałe, to można łatwo scałkować powyższą zależność. Dzielimy jej obie strony przez $V$ i całkujemy. W wyniku dostajemy:

$$\ln\frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0).$$

Stąd

$$V = V_0 \exp\left[\alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)\right].$$

Tak zależy objętość ciała stałego lub cieczy od temperatury i ciśnienia.

# Rozdział 8

# Przejścia fazowe

Przejścia (przemiany) fazowe kojarzą się najczęściej ze zmianą stanu skupienia substancji, czyli przemianą cieczy w gaz (parowanie), ciała stałego w ciecz (topnienie) lub bezpośrednią przemianą ciała stałego w gaz z pominięciem cieczy (sublimacja). Przemiany odwrotne do wymienionych to: skraplanie lub kondensacja (przemiana gazu w ciecz), krzepnięcie (przemiana cieczy w ciało stałe), resublimacja (bezpośrednia przemiana gazu w ciało stałe). Wszystkie te zjawiska znamy z życia codziennego. Na przykład sublimacja wody w stanie stałym występuje w przyrodzie, gdy suche powietrze o temperaturze niższej od $0\,^{\circ}\mathrm{C}$ przepływa nad lodem lub śniegiem. Z kolei w wyniku resublimacji wody w stanie gazowym (pary wodnej) powstaje śnieg i szron. Bardziej spektakularnym przykładem sublimacji jest zapewne przemiana zestalonego $CO_2$, czyli suchego lodu, w stan gazowy. Jest tak dlatego, że pod ciśnieniem atmosferycznym ($\approx 1\,\mathrm{bar}$) $CO_2$ nie może istnieć w stanie ciekłym. Tak więc podgrzewanie suchego lodu, żeby go stopić, musi zakończyć się niepowodzeniem, a wręcz może mieć przykre konsekwencje, gdyż zbyt gwałtowna przemiana ciała stałego w gaz może doprowadzić do wybuchu. Ciekły $CO_2$ istnieje dla ciśnień nieco powyżej $5\,\mathrm{bar}$, czyli znacznie większych od ciśnienia atmosferycznego.

Występują też przemiany fazowe niezwiązane ze zmianą stanu skupienia. W czystych substancjach towarzyszy im na ogół zmiana symetrii układu: np. przemiany fazowe pomiędzy różnymi strukturami krystalicznymi lub przemiana cieczy izotropowej w anizotropową w substancjach ciekłokrystalicznych. Inaczej wygląda sprawa w przypadku mieszanin dwu lub większej ilości składników. Tu dosyć powszechnym zjawiskiem jest występowanie więcej niż jednej fazy ciekłej. To co je różni, to różna zawartość poszczególnych składników. Dobrze znamy to zjawisko z życia codziennego. Na przykład woda i olej nie mieszają się w temperaturze pokojowej; obserwujemy dwie fazy ciekłe, przy czym jedna z nich zawiera głównie wodę, z niewielką domieszką oleju (faza bogata w wodę), a druga – głównie olej, z niewielką domieszką wody (faza bogata w olej).

Zajmujemy się tu tylko przejściami fazowymi pierwszego rodzaju, czyli takimi, którym towarzyszą nieciągłe zmiany różnych wielkości fizycznych, np. objętości molowej lub entropii molowej. Nieciągła zmiana entropii molowej mówi nam o istnieniu ciepła przemiany fazowej, które jest uwalniane bądź pochłaniane w trakcie przemiany. Ponieważ przemiana zachodzi pod stałym ciśnieniem, np. atmosferycznym, więc ciepło przemiany jest równe zmianie entalpii molowej, którą nazywamy molową entalpią przemiany.

Informacja o możliwych fazach, w których dana substancja, czy też mieszanina różnych substancji, może występować, jest zwykle przedstawiana w formie graficznej w postaci wykresu (diagramu) fazowego. Możemy z niego odczytać zakres parametrów termodynamicznych, dla którego nasz układ fizyczny (czysta substancja lub mieszanina) występuje w danej fazie. W takim obszarze jednofazowym wszystkie wielkości termodynamiczne są ciągłymi funkcjami niezależnych, intensywnych parametrów termodynamicznych. To że rozważamy tylko parametry intensywne wynika z faktu, że ilości poszczególnych faz są nieistotne przy określaniu granic obszarów ich występowania, czyli przejść fazowych. Na przykład ciekła woda i lód pod ciśnieniem atmosferycznym współistnieją w temperaturze 0 °C niezależnie od ilości cieczy i lodu.

W przypadku czystych substancji (jeden składnik) są tylko dwa niezależne, intensywne parametry termodynamiczne, przy czym zwykle wybiera się ciśnienie, $p$, i temperaturę, $T$. Tak więc wykresy fazowe przedstawiamy na płaszczyźnie $Tp$. Możliwy jest też inny wybór, np. temperatura, $T$, i potencjał chemiczny, $\mu$, albo $p$ i $\mu$. Te trzy wielkości intensywne mają ten sam chrakter w tym sensie, że każda z nich określa pewien typ równowagi dla podukładów danego układu. Równość temperatur oznacza równowagę termiczną, czyli brak przepływu ciepła między podukładami, równość ciśnień – równowagę mechaniczną, a równość potencjałów chemicznych – brak przepływu materii. Tylko równość $T$, $p$ i $\mu$ we wszystkich podukładach gwarantuje stan równowagi termodynamicznej dla całego układu. Tak więc warunkiem równowagi (współistnienia) dwóch lub większej liczby faz jest równość temperatur, ciśnień i potencjałów chemicznych.

Diagram fazowy czystej substancji bywa też przedstawiany w zmiennych: temperatura, $T$, objętość molowa, $v$ (albo gęstość, $\rho$). Należy jednak pamiętać, że o ile $v$ jest także parametrem intensywnym, to w odróżnieniu od $T$, $p$ i $\mu$, które zmieniają się w sposób ciągły, objętość molowa jest nieciągła w przejściu fazowym pierwszego rodzaju. Na przykład woda zamarzając, zwiększa swoją objętość molową (lód pływa po wodzie), mimo że temperatura i ciśnienie pozostają stałe w trakcie tego procesu. Charakterystyczną cechą diagramów fazowych przedstawianych na płaszczyźnie $Tv$ jest występowanie obszarów dwufazowych. Oznacza to, że dla danej temperatury pewien zakres objętości molowych nie odpowiada żadnej pojedynczej fazie. Na przykład w temperaturze przemiany wody w lód objętość molowa, $v$, większa od objętości molowej wody i mniejsza od objętości molowej lodu ($v_{wody} < v < v_{lodu}$) nie może odnosić się do pojedynczej fazy. W tym przypadku $v$ oznacza średnią objętość molową układu, który zawiera zarówno ciekłą wodę, jak i lód w określonych proporcjach (proporcje te wynikają z reguły dźwigni).

## 8.1 Podstawy termodynamiczne przejść fazowych

Przypomnimy tu podstawy opisu przejść fazowych w ramach termodynamiki. Jak wiemy, energia wewnętrzna układu, $U$, może się zmieniać na skutek: (1) przepływu ciepła, $Q$, (2) wykonania pracy, W, (3) przepływu materii, $Z$, czyli

$$\Delta U = Q + W + Z.$$

Dla procesów odwracalnych infinitezymalne ilości ciepła, $Q_{el} = TdS$, pracy, $W_{el} = -pdV$, oraz strumienia materii, $Z_{el} = \mu dn$, po zsumowaniu dają infinitezymalną zmianę energii wewnętrznej układu,

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \tag{8.1}$$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, a więc zależy tylko od stanu układu, a nie od procesu, który do tego stanu doprowadził.

Jeśli układ zawiera więcej niż jeden składnik, to modyfikacji ulega ostatni wyraz w wyrażeniu (8.1). Zamiast liczby moli czystej substancji, $n$, mamy teraz $r$ zmiennych: $n_1, \ldots, n_r$, które określają w molach ilości wszystkich $r$ składników. Z każdą zmienną $n_i$ związany jest potencjał chemiczny $i$-tego składnika, $\mu_i$, a wyrażenie:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i, \tag{8.2}$$

stanowi uogólnienie (8.1) na układ wieloskładnikowy.

Załóżmy teraz, że układ składa się z dwóch podukładów, które znajdują się w tej samej temperaturze, $T$, (równowaga termiczna) i pod tym samym ciśnieniem, $p$, (równowaga mechaniczna), oraz że nie ma żadnych przegród, jak np. błony półprzepuszczalne, utrudniających wymianę materii między podukładami. Można pokazać, że w stanie równowagi termodynamicznej potencjały chemiczne każdego składnika są jednakowe w obu podukładach, tj.:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \quad \text{dla } i = 1, \ldots, r. \tag{8.3}$$

Warunek (8.3) odpowiada brakowi makroskopowych przepływów materii pomiędzy podukładami. Pamiętajmy, że równość dotyczy tylko potencjałów chemicznych tego samego składnika! W ogólności potencjały chemiczne różnych składników różnią się.

Jeśli istnieją fizyczne bariery dla przepływu jakiegoś składnika (lub składników), jak np. w zjawisku osmozy, to równość (8.3) dotyczy tylko tych składników, dla których takich barier nie ma. Przykładowo, jeśli istnieje błona nieprzepuszczalna dla cząsteczek składnika 1, a przepuszczająca pozostałe składniki, to warunek równowagi termodynamicznej przyjmuje postać:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \quad \text{dla } i = 2, \ldots, r.$$

Uwaga! Wówczas jednak ciśnienia po obu stronach błony są różne. Żeby to pokazać, posłużymy sie równaniem Gibbsa-Duhema:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^{r} n_i d\mu_i = 0, \tag{8.4}$$

które wynika ze związku (8.2) oraz z wyrażenia

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i, \tag{8.5}$$

będącego konsekwencją ekstensywności energii wewnętrznej $U$. Na mocy równania (8.4) spośród $r + 2$ parametrów instensywnych: $T$, $p$, $\mu_1, \ldots, \mu_r$, $r+1$ można zmieniać niezależnie od siebie. Na przykład możemy traktować $p$ jako funkcję $T$ i $r$ potencjałów chemicznych. W przypadku dwóch podukładów w stanie równowagi termodynamicznej związek (8.4) obowiązuje dla każdego podukładu z osobna. Jeśli więc i temperatura, i wszystkie potencjały chemiczne są jednakowe w obu podukładach: $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ dla $i = 1, \ldots, r$, to oczywiście także ciśnienia muszą być jednakowe. Natomiast w przypadku istnienia barier dla swobodnego przepływu pomiędzy podukładami cząsteczek niektórych składników, potencjały chemiczne tych składników są na ogół inne w każdym podukładzie (można je powiązać ze składem mieszaniny w danym podukładzie), więc i ciśnienia będą się różnić. Wrócimy jeszcze do tego zagadnienia w następnym rozdziale.

### Reguła faz Gibbsa

Reguła faz Gibbsa jest ogólnym związkiem, z którego można uzyskać informację o maksymalnej liczbie faz mogących współistnieć w układzie o $r$ składnikach, jak również o liczbie parametrów termodynamicznych, które można niezależnie zmieniać, tak by określona liczba faz, $f$, pozostawała cały czas w równowadze ze sobą (współistniała). Liczbę takich niezależnych parametrów nazywamy liczbą stopni swobody, $l_s$. Matematyczne sformułowanie reguły faz Gibbsa ma następującą postać:

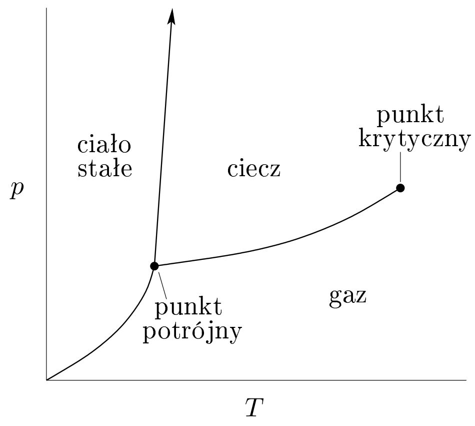
$$l_s = r - f + 2; \tag{8.6}$$

wynika ona z prostych rozważań nad liczbą zmiennych i liczbą równań. Mianowicie traktujemy każdą fazę jako odrębny podukład, przy czym wszystkie podukłady pozostają w stanie równowagi termicznej i mechanicznej, więc temperatura i ciśnienie są jednakowe w całym układzie. Ponadto warunek równowagi ze względu na przepływ materii pomiędzy podukładami oznacza, że potencjał chemiczny każdego składnika ma tę samą wartość we wszystkich podukładach, co daje $f-1$ warunków dla każdego składnika. Na przyklad dla dwóch faz, które oznaczymy jako $\alpha$ i $\beta$, mamy $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, czyli jeden warunek dla każdego składnika. Dla trzech faz: $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, byłoby $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$, co oznacza dwie niezależne równości, np. $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ i $\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma$ (wynika z nich już, że $\mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$), itd. Tak więc mnożąc $f-1$ przez liczbę składników, otrzymamy $r(f-1)$ niezależnych równań, które muszą spełniać potencjały chemiczne w warunkach współistnienia $f$ faz. Z kolei równanie (8.4) mówi nam, że przy ustalonych $T$ i $p$ w każdym podukładzie (fazie) $r-1$ potencjałów chemicznych może zmieniać się niezależnie, co po pomnożeniu przez liczbę faz daje w sumie $f(r-1)$ niezależnych potencjałów chemicznych. Uwzględniając fakt, że $T$ i $p$ całego układu także można zmieniać, widzimy, że całkowita liczba niezależnych zmiennych intensywnych wynosi $f(r-1)+2$. Odejmując od tej liczby $r(f-1)$ związków pomiędzy potencjałami chemicznymi, dostajemy liczbę niezależnych parametrów termodynamicznych, które można zmieniać bez zmiany liczby faz, czyli regułę (8.6).

Rozważmy najpierw przypadek jednej fazy ($f = 1$). Z (8.6) dostajemy natychmiast $l_s = r + 1$, co jest oczywiście w zgodzie z równaniem (8.4). Te $r+1$ niezależnych zmiennych rozpina przestrzeń parametrów, w której można przedstawić wykres fazowy dla układu o $r$ składnikach. Gdy $r = 1$, tymi parametrami są na ogół $T$ i $p$. Przypadek $l_s = 0$ odpowiada punktowi w naszej $r + 1$ wymiarowej przestrzeni parametrów. Ponieważ $l_s \geq 0$, więc na mocy (8.6) maksymalna liczba faz, które mogą współistnieć w układzie o $r$ składnikach, wynosi $f_{max} = r + 2$ (punkt na diagramie). Na przykład w czystej substancji ($r = 1$) mogą maksymalnie współistnieć trzy fazy (punkt potrójny na płaszczyźnie $pT$).

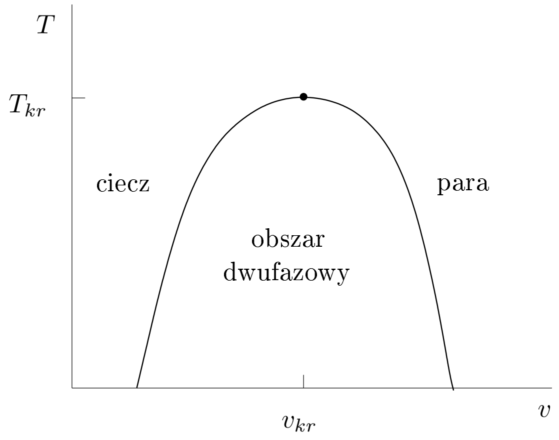
## 8.2 Przejścia fazowe w czystych substancjach

Pozostałą część tego rozdziału poświęcimy przejściom fazowym w czystych substancjach ($r = 1$). Przypomnijmy, że typowy diagram fazowy dla czystej substancji, przedstawiony w zmiennych $p$, $T$, składa się z trzech linii współistnienia dwóch faz: ciecz-gaz, ciecz-ciało stałe oraz ciało stałe-gaz (Rys. 8.1). Te trzy linie zbiegają się w punkcie potrójnym. Tak więc wpółistnienie trzech faz ma miejsce jedynie dla ściśle określonych wartości temperatury i ciśnienia. Natomiast w przypadku współistnienia dwóch faz wartość ciśnienia można zmieniać w pewnym zakresie, dostosowując odpowiednio temperaturę. Na przykład temperatura wrzenia wody wysoko w górach, gdzie ciśnienie atmosferyczne jest znacznie poniżej 1 atm, jest niższa od 100 °C. Temperatura topnienia lodu także zależy od ciśnienia, z tym że, po pierwsze, wzrostowi ciśnienia towarzyszy spadek temperatury topnienia, a po drugie, efekt jest dużo słabszy niż w przypadku przemiany ciecz-para.




Rysunek 8.1: Wykres fazowy typowej czystej substancji.

Drugim charakterystycznym punktem na diagramie fazowym czystej substancji jest punkt krytyczny. W punkcie tym kończy się linia współistnienia ciecz-gaz, a więc znika różnica między dwiema fazami. Lepsze zobrazowanie tego zjawiska uzyskamy, przedstawiając diagram fazowy w zmiennych $v$, $T$ (Rys. 8.2). Widzimy, że punkt krytyczny ogranicza od góry obszar dwufazowy, w którym ciecz i para są ze sobą w równowadze. W punkcie tym różnica między fazą ciekłą i gazową całkowicie znika; w szczególności objętości molowe obu faz stają się identyczne. Prostą konsekwencją istnienia punktu krytycznego jest możliwość przeprowadzenia gazu w ciecz lub cieczy w gaz w sposób ciągły, tzn. tak, że w trakcie procesu nie pojawia się menisk, czyli fizyczna powierzchnia oddzielająca ciecz od pary.




Rysunek 8.2: Wykres fazowy czystej substancji w zmiennych $v, T$; $v_{kr}$ i $T_{kr}$ oznaczają współrzędne punktu krytycznego.

## Równanie Clapeyrona

Jak już wspomnieliśmy, dwie fazy mogą pozostawać w równowadze w pewnym zakresie ciśnień i temperatur, z tym że zgodnie z regułą faz Gibbsa tylko jeden parametr można zmieniać niezależnie. Na przykład, jeśli jako zmienną niezależną wybierzemy temperaturę, to ciśnienie współistnienia, $p_w$, jest funkcją $T$: $p_w = p_w(T)$. Z kolei wybierając jako zmienną niezależną ciśnienie, współistnienie będziemy obserwować w temperaturze $T = T_w(p)$. Można pokazać (zob. zad. 6), że nachylenie linii $p = p_w(T)$ (lub $T = T_w(p)$) jest związane ze zmianą entropii molowej i objętości molowej w przemianie fazowej, a dokładniej, ze stosunkiem tych dwóch wielkości. Jest to właśnie równanie Clapeyrona, które zapisujemy zwykle jako

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{współistnienie} = \frac{dp_w}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \tag{8.7}$$

chociaż równie dobrze możemy napisać:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{współistnienie} = \frac{dT_w}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta s};$$

tutaj ciśnienie jest zmienną niezależną, a temperatura współistnienia jest jego funkcją. Jeśli współistniejące fazy oznaczymy jako $\alpha$ i $\beta$, to $\Delta s = s^\beta - s^\alpha$ oznacza zmianę entropii molowej w przemianie fazy $\alpha$ w fazę $\beta$, a $\Delta v = v^\beta - v^\alpha$ oznacza zmianę objętości molowej w tej przemianie. Pamiętajmy, że $s^\alpha$, $v^\alpha$ oraz $s^\beta$, $v^\beta$ odnoszą się do wartości temperatury i ciśnienia we współistnieniu. Mówiąc ściślej, żeby wyznaczyć $s^\alpha$ i $v^\alpha$ musimy odejść infinitezymalnie od linii współistnienia w kierunku fazy $\alpha$; w przypadku fazy $\beta$ postępujemy analogicznie. Zauważmy, że ponieważ współistnienie oznacza równość potencjałów chemicznych, czyli warunek $\Delta\mu = \mu^\beta - \mu^\alpha = 0$, więc indeks *współistnienie* można zastąpić indeksem $\Delta\mu = 0$, np.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{współistnienie} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\Delta\mu=0}.$$

Ponieważ w przemianie fazowej $\Delta s$ jest związana ze zmianą entalpii molowej równaniem: $\Delta h = T\Delta s$ (bo $h = Ts - \mu$, a $\Delta\mu = 0$), więc równanie Clapeyrona często przedstawia się w postaci:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{współistnienie} = \frac{dp_w}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}. \tag{8.8}$$

Jest to o tyle wygodne, że $\Delta h$ ma sens ciepła przemiany, którego zmiany z temperaturą można często zaniedbać, co w szczególnych przypadkach pozwala scałkować równanie (8.8).

## 8.3 Zadania

1. Zamiast temperatury i ciśnienia do opisu stanu czystej substancji można użyć temperaturę, $T$, i objętość molową, $v$,

jako zmienne niezależne. W oparciu o ten zestaw zmiennych przeprowadzić rozumowanie prowadzące do reguły faz Gibbsa: $l_s = 3 - f$, gdzie $l_s$ oznacza liczbę stopni swobody układu, a $f$ liczbę faz.

2. Z równania Gibbsa-Duhema wynika, że możemy traktować ciśnienie jako funkcję temperatury i potencjałów chemicznych wszystkich składników: $p = p(T, \mu_1, \ldots, \mu_r)$. Na tej podstawie zapisać warunek równowagi termodynamicznej dla $f$ faz i wyprowadzić regułę faz Gibbsa (określić liczbę zmiennych i liczbę równań).

3. W układach wieloskładnikowych potencjały chemiczne można traktować jako funkcje temperatury, ciśnienia i $r - 1$ ułamków molowych (ułamki molowe $x_i = n_i / \sum_{j=1}^{r} n_j$ sumują się do jedności). Napisać warunki równowagi termodynamicznej dla $f$ faz i wyprowadzić stąd regułę faz Gibbsa, uwzględniając fakt, że składy współistniejących faz są na ogół różne.

4. Jaki jest wymiar obszaru odpowiadającego współistnieniu trzech faz w układzie złożonym z dwóch składników.

5. Jaka jest minimalna liczba składników tworzących układ, w którym współistnieje 5 faz?

6. Rozważamy czystą substancję. Wyprowadzić równanie Clapeyrona (zob. (8.7) i (8.8)), wychodząc z warunku równości potencjałów chemicznych oraz równania Gibbsa-Duhema:

$$sdT - vdp + d\mu = 0$$

(równanie (8.4) dla czystej substancji, czyli dla $r = 1$), gdzie $s$ jest entropią molową, $v$ jest objętością molową, a $\mu$ jest potencjałem chemicznym.

7. Rozważamy czystą substancję. Wzorując się na poprzednim zadaniu, wyprowadzić równanie na pochodną $d\mu/dT$ liczoną wzdłuż linii współistnienia dwóch faz.

8. $n$ moli czystej substancji znajduje się pod stałym ciśnieniem $p$ i w stałej temperaturze $T$, będącej temperaturą przemiany fazy $\alpha$ w fazę $\beta$. Od momentu rozpoczęcia przemiany $\alpha \to \beta$ do układu dostarczono ciepło $Q$, doprowadzając do powstania układu dwufazowego, po czym układ izolowano termicznie. Jaka jest względna ilość każdej fazy w układzie, jeśli entalpia molowa dla tej przemiany wynosi $\Delta h$?

9. Początkowo w układzie zawierającym $n$ moli czystej substancji i izolowanym termicznie faza $\alpha$, o objętości molowej $v^\alpha$, pozostaje w równowadze z fazą $\beta$, o objętości molowej $v^\beta$. Następnie do układu dostarczono ciepło $Q$ w procesie izotermiczno-izobarycznym, w wyniku którego faza $\alpha$ uległa częściowej przemianie w fazę $\beta$. Po zakończeniu tego procesu zawartość fazy $\alpha$ wynosiła $n_k^\alpha$. Wyznaczyć średnią objętość molową układu na początku i na końcu procesu. Entalpia molowa dla tej przemiany wynosi $\Delta h$.

10. Rozważmy przemianę fazową $\alpha \to \beta$, w której faza $\beta$ jest gazem, a faza $\alpha$ cieczą albo ciałem stałym. Traktując parę jako gaz doskonały, znaleźć zależność ciśnienia od temperatury na krzywej współistnienia $\alpha$–$\beta$. Przyjąć, że entalpia przemiany $\Delta h$ nie zależy od temperatury.

11. Przyjmując, że dla przemiany lodu w wodę w temperaturze $T_0 = 273\,\mathrm{K}$ $(0\,°\mathrm{C})$ pod ciśnieniem $1\,\mathrm{bar}$ zmiana objętości molowej i entalpia przemiany wynoszą, odpowiednio, $\Delta v = -1,7\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$ oraz $\Delta h = 6,01\,\mathrm{kJ/mol}$, obliczyć ciśnienie, przy którym temperatura zamarzania wynosi $-10\,°\mathrm{C}$. Zaniedbać zależność $\Delta v$ i $\Delta h$ od temperatury.

12. Pewna substancja przechodzi z fazy stałej do ciekłej pod ciśnieniem $1\,\mathrm{bar}$ w temperaturze $350\,\mathrm{K}$. Objętości molowe

wynoszą, odpowiednio, $v^s = 160\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$ oraz $v^c = 163$ $\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$. Pod ciśnieniem 100 bar temperatura topnienia wynosi 351 K. Obliczyć entalpię topnienia.

13. Entalpia parowania pewnej cieczy w 180 K i pod ciśnieniem 1 bar wynosi 14,4 kJ/mol. Znaleźć temperaturę współistnienia ciecz-para pod dwukrotnie wyższym ciśnieniem. Zaniedbać zależność entalpii parowania od temperatury.

14. W pobliżu punktu potrójnego amoniaku ciśnienie pary nad powierzchnią cieczy, wyrażone w atmosferach, zmienia się z temperaturą (podaną w kelvinach) jak $\ln p_w = 15,16 - 3063\,\mathrm{K}/T$, a nad powierzchnią ciała stałego jak $\ln p_w = 18,70 - 3754\,\mathrm{K}/T$. Obliczyć ciśnienie i temperaturę w punkcie potrójnym oraz entalpię parowania, sublimacji i topnienia.

15. Jest suchy zimowy poranek. Temperatura wynosi $-5\,^\circ\mathrm{C}$. Ciśnienie pary wodnej jest równe 2 Tr. Czy zniknie szron z naszych szyb? Ciśnienie w punkcie potrójnym wody wynosi 0,006 bar, a entalpia sublimacji 51 kJ/mol. Przy jakim ciśnieniu pary wodnej szron może się utrzymać?

16. Pewna ciecz wrze w temperaturze $T_{\mathcal{H}} = 368\,\mathrm{K}$ ($95\,^\circ\mathrm{C}$) na górze o wysokości $\mathcal{H}$ (nad poziomem morza) i $T_0 = 378\,\mathrm{K}$ ($105\,^\circ\mathrm{C}$) u podnóża góry na wysokości $\mathcal{H}_0$. Entalpia parowania wynosi $\Delta h = 45\,\mathrm{kJ/mol}$. Oszacować wysokość góry, przyjmując, że temperatura powietrza wynosi $20\,^\circ\mathrm{C}$. Wskazówka: wykorzystać wzór barometryczny.

17. Pokazać, że jeśli różnica rozszerzalności cieplnych dwóch faz jest do pominięcia, to pochodną $\Delta h/T$ po temperaturze, gdzie $\Delta h = h^\beta - h^\alpha$ oznacza entalpię przemiany, można wyrazić wzorem:

$$\frac{d(\Delta h/T)}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T},$$

gdzie $\Delta c_p = c_p^\beta - c_p^\alpha$ oznacza różnicę ciepeł właściwych przy stałym ciśnieniu dla współistniejących faz.

18. Korzystając z wyniku poprzedniego zadania, znaleźć zależność $\Delta h$ od temperatury w przedziale $T_0 \leq T \leq T_1$, przyjmując, że $c_p$ dla każdej z faz ma postać liniowej funkcji temperatury: $c_p^i = a^i(T - T_0) + b^i$, $i = \alpha, \beta$.

19. W ustalonej objętości $V$ znajduje się $n$ moli czystej substancji. Początkowa temperatura i ciśnienie są takie, że w układzie współistnieją dwie fazy: faza $\alpha$ i faza $\beta$. Następnie do układu dostarczamy ciepło w procesie odwracalnym, w trakcie którego ani $n$, ani $V$ nie zmieniają się. W stanie końcowym fazy $\alpha$ i $\beta$ w dalszym ciągu współistnieją, a zmieniły się jedynie ich proporcje. Wyprowadzić równanie wiążące zmianę temperatury z ciepłem dostarczonym do układu.

## 8.4 Rozwiązania

1. Ponieważ $T$ i $v$ są tu zmiennymi niezależnymi, więc $\mu = \mu(T, v)$ i $p = p(T, v)$. Warunek równowagi $f$ faz zapisujemy jako

$$\mu^\alpha(T, v^\alpha) = \mu^\beta(T, v^\beta) = \dots\ ,$$
$$p^\alpha(T, v^\alpha) = p^\beta(T, v^\beta) = \dots\ ,$$

gdzie indeksy $\alpha, \beta, \dots$ odpowiadają różnym fazom. Mamy zatem $2(f-1)$ równości oraz $f+1$ zmiennych, gdyż objętości molowe różnych faz różnią się. Odejmując od liczby zmiennych liczbę równań, dostajemy:

$$l_s = f + 1 - 2(f-1) = 3 - f.$$

Tak więc $l_s$ jest liczbą niezależnych parametrów termodynamicznych, które możemy zmieniać, nie zmieniając liczby współistniejących faz.

2. W warunkach równowagi termodynamicznej temperatura, potencjały chemiczne oraz ciśnienie muszą być jednakowe we wszystkich fazach, zatem

$$p^\alpha(T, \mu_1, \ldots, \mu_r) = p^\beta(T, \mu_1, \ldots, \mu_r) = \ldots$$

Daje to $f - 1$ równań na $r + 1$ zmiennych, skąd

$$l_s = r + 1 - (f - 1) = r - f + 2.$$

3. $T$ i $p$ są takie same dla całego układu, więc warunek równowagi $f$ faz sprowadza się do równości potencjałów chemicznych:

$$\mu_i^\alpha(T, p, x_1^\alpha, \ldots, x_{r-1}^\alpha) = \mu_i^\beta(T, p, x_1^\beta, \ldots, x_{r-1}^\beta) = \ldots$$

Daje to $r(f-1)$ warunków na $(r-1)f + 2$ zmienne, skąd

$$l_s = r - f + 2.$$

4. Mamy $f = 3$ i $r = 2$, więc $l_s = 1$.

5. Mamy $f = 5$, a minimalna liczba składników odpowiada $l_s = 0$ i wynosi $r_{min} = f - 2 = 3$.

6. Równanie Gibbsa-Duhema (8.4) dla każdej z faz ma postać:

$$d\mu^\alpha = -s^\alpha dT + v^\alpha dp, \qquad d\mu^\beta = -s^\beta dT + v^\beta dp.$$

Ponieważ $\mu^\alpha = \mu^\beta$ na linii współistnienia, więc jeśli weźmiemy punkty 1 i 2 leżące na tej linii i policzymy zmiany potencjałów chemicznych: $\mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha$ i $\mu_2^\beta - \mu_1^\beta$, to również dostaniemy równość: $\mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha = \mu_2^\beta - \mu_1^\beta$. W szczególności dotyczy to infinitezymalnych przyrostów, więc $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$. Po skorzystaniu z równania Gibbsa-Duhema dostajemy więc

$$(s^\beta - s^\alpha)dT = (v^\beta - v^\alpha)dp,$$

czyli

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\textit{współistnienie}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}\,.$$

Inny sposób wyprowadzenia równania Clapeyrona, to skorzystanie z faktu, że liczymy pochodną $p$ po $T$ przy ustalonej wartości $\Delta\mu$, która jest równa zeru we współistnieniu, czyli

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\textit{współistnienie}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\Delta\mu=0}.$$

Korzystając z tożsamości (zob. (7.21))

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1,$$

możemy napisać:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\Delta\mu=0} = -\frac{(\partial\Delta\mu/\partial T)_p}{(\partial\Delta\mu/\partial p)_T} = \frac{\Delta s}{\Delta v}\,,$$

przy czym w ostatniej równości skorzystaliśmy z równania Gibbsa-Duhema.

7. Jak wynika z treści zadania, zmiennymi niezależnymi opisującymi pojedynczą fazę muszą tu być temperatura i potencjał chemiczny. Stosownie do tego równanie Gibbsa-Duhema (zob. (8.4)) dla każdej z faz zapisujemy jako:

$$dp^\alpha = s^\alpha\rho^\alpha dT + \rho^\alpha d\mu, \qquad dp^\beta = s^\beta\rho^\beta dT + \rho^\beta d\mu,$$

gdzie $\rho = 1/v$ oznacza gęstość (liczbę moli na jednostkę objętości), natomiast $s\rho = S/V$ jest entropią na jednostkę objętości. Na linii współistnienia mamy $p^\alpha = p^\beta$ oraz $dp^\alpha = dp^\beta$, skąd

$$(\rho^\beta - \rho^\alpha)d\mu = -(s^\beta\rho^\beta - s^\alpha\rho^\alpha)dT,$$

czyli

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{\textit{współistnienie}} = -\frac{\Delta(s\rho)}{\Delta\rho}\,.$$

Drugi sposób wyprowadzenia jest analogiczny jak w poprzednim zadaniu. Mianowicie traktujemy $\mu$ jako funkcję $T$ i $p$, i różniczkujemy względem $T$ przy ustalonym ciśnieniu, odpowiadającym współistnieniu $\alpha$ z $\beta$ w temperaturze $T$. Ponieważ ciśnienie, jako funkcja temperatury i potencjału chemicznego, ma różną postać w fazach $\alpha$ i $\beta$, odpowiednio, $p^{\alpha}(T,\mu)$ oraz $p^{\beta}(T,\mu)$, więc wartość $\mu$, a stąd także wartość $p$, dla której zachodzi współistnienie w danej temperaturze, wynika z warunku $\Delta p = p^{\alpha} - p^{\beta} = 0$. Stąd

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{\textit{współistnienie}} &= \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{\Delta p=0} \\ &= -\frac{(\partial\Delta p/\partial T)_{\mu}}{(\partial\Delta p/\partial\mu)_T} = -\frac{\Delta(s\rho)}{\Delta\rho}.\end{aligned}$$

Podsumowując to i poprzednie zadanie, widzimy, że pochodne $dp/dT$ i $d\mu/dT$ mówią nam jak zmienia się ciśnienie i potencjał chemiczny z temperaturą wzdłuż linii współistnienia; są one ciągłymi funkcjami temperatury. Natomiast wartości pochodnych: $(\partial\mu/\partial T)_p$, $(\partial\mu/\partial p)_T$ oraz $(\partial p/\partial T)_{\mu}$, $(\partial p/\partial\mu)_T$ zależą od tego, czy zbliżamy się do współistnienia od strony fazy $\alpha$, czy od strony fazy $\beta$, są więc nieciągłe na linii współistnienia, chociaż $\mu(T,p)$ i $p(T,\mu)$ są funkcjami ciągłymi. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla przemian fazowych pierwszego rodzaju, takich jak parowanie, topnienie, czy sublimacja.

8. Ponieważ przed rozpoczęciem dostarczania ciepła była tylko faza $\alpha$, więc liczbę moli fazy $\beta$ wyznaczamy ze stosunku:

$$n^{\beta} = Q/\Delta h.$$

Stąd stosunek liczby moli w obu fazach wynosi:

$$\frac{n^\beta}{n^\alpha} = \frac{n^\beta}{n - n^\beta} = \frac{Q}{n\Delta h - Q},$$

co można też zapisać w postaci *reguły dźwigni*:

$$n^\beta(n\Delta h - Q) = n^\alpha Q.$$

Wynika z niej, że jeśli $Q = n\Delta h$, to $n^\alpha = 0$, czyli faza $\alpha$ została całkowicie przekształcona w fazę $\beta$.

9. Średnią objętość molową definiujemy jako:

$$v = x^\alpha v^\alpha + x^\beta v^\beta,$$

gdzie $x^\alpha = n^\alpha/n$, $x^\beta = n^\beta/n$, $n^\alpha + n^\beta = n$, czyli $x^\alpha + x^\beta = 1$; stąd

$$v = x^\alpha v^\alpha + (1 - x^\alpha)v^\beta = v^\beta - x^\alpha \Delta v, \qquad (8.9)$$

gdzie $\Delta v = v^\beta - v^\alpha$. Ułamek molowy fazy $\alpha$ na końcu procesu, $x_k^\alpha = n_k^\alpha/n$, jest dany, natomiast żeby obliczyć średnią objętość molową na początku procesu, $v_p$, musimy najpierw znaleźć $x_p^\alpha$. Z treści zadania wynika, że ilość fazy $\alpha$ na początku procesu, $n_p^\alpha$, była większa niż na końcu, $n_k^\alpha$, więc z bilansu ciepła dostajemy:

$$Q = (n_p^\alpha - n_k^\alpha)\Delta h,$$

skąd

$$Q/n = q = (x_p^\alpha - x_k^\alpha)\Delta h.$$

Wyznaczając stąd $x_p^\alpha$ i wstawiając do wzoru (8.9), dostajemy ostatecznie

$$v_p = v^\beta - (x_k^\alpha + q/\Delta h)\Delta v = v_k - q\Delta v/\Delta h,$$

gdzie $v_k = v^\beta - x_k^\alpha \Delta v$.

10. Należy scałkować równanie (8.8) przy założeniu, że $\Delta v \approx v^{gazu} = RT/p$ (bo $v^{gazu} \gg v^{cieczy}$), skąd wynika równanie Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}.$$

Zaniedbując zależność $\Delta h$ od $T$, dostajemy po scałkowaniu od temperatury odniesienia $T_0$ do $T$:

$$\ln\left[\frac{p_w(T)}{p_w(T_0)}\right] = \frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right).$$

11. Ze scałkowania równania (8.8) dostajemy

$$p_w(T) = p_w(T_0) + \frac{\Delta h}{\Delta v} \ln(T/T_0).$$

Po podstawieniu liczb mamy:

$$\Delta h/\Delta v = -3,54 \times 10^9\,\mathrm{N/m^2} = -3,54 \times 10^4\,\mathrm{bar}$$

oraz $T/T_0 = 263/273$, skąd $\ln(T/T_0) = -0,0373$. Ostatecznie dostajemy

$$p_w(T) = p_w(T_0) + 1320\,\mathrm{bar}.$$

Tak więc obniżenie temperatury topnienia lodu o 10 °C wymaga ciśnienia ponad 1300 razy większego od ciśnienia atmosferycznego.

12. Ponieważ chcemy wyznaczyć $\Delta h$, więc należy tylko przekształcić wzór z zadania 11:

$$\Delta h = \frac{[p_w(T) - p_w(T_0)]\Delta v}{\ln(T/T_0)}.$$

Mamy $\Delta v = v^c - v^s = 3\,\mathrm{cm^3/mol}$, $T_0 = 350\,\mathrm{K}$, $T = 351\,\mathrm{K}$, $p_w(T_0) = 1\,\mathrm{bar}$, $p_w(T) = 100\,\mathrm{bar}$, $\ln(T/T_0) = 2,85 \times 10^{-3}$, zatem $\Delta h = 1,04\,\mathrm{kJ/mol}$.

13. Chodzi tu o przemianę cieczy w gaz, więc korzystamy z równania Clausiusa-Clapeyrona (zob. zad. 10). Po przekształceniu dostajemy:

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \frac{R}{\Delta h} \ln\left[\frac{p_w(T)}{p_w(T_0)}\right] = \frac{8,314\,\mathrm{J/K\ mol}}{14,4\,\mathrm{kJ/mol}} \ln 2$$
$$= 4 \times 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1},$$

a stąd $T = 194\,\mathrm{K}$.

14. Mamy dane dwie linie współistnienia: ciecz-para oraz ciało stałe-para. Współrzędne punktu potrójnego, $(T_3, p_3)$, wyznaczamy z przecięcia się tych linii, czyli:

$$15,16 - 3063\,\mathrm{K}/T_3 = 18,70 - 3754\,\mathrm{K}/T_3,$$

skąd $T_3 = 195,2\,\mathrm{K}$, $p_3 = 0,588\,\mathrm{atm}$.

Entalpię parowania i sublimacji znajdujemy, korzystając z faktu, że w funkcji $p_w(T)$ współczynnik przy $-1/T$ to $\Delta h/R$ (zob. zad. 10), zatem

$$\Delta h_{parowania} = 3063\,\mathrm{K} \times 8,314\,\mathrm{J/K\ mol} = 25,466\,\mathrm{kJ/mol},$$

$$\Delta h_{sublimacji} = 3754\,\mathrm{K} \times 8,314\,\mathrm{J/K\ mol} = 31,211\,\mathrm{kJ/mol}.$$

Natomiast entalpię topnienia obliczamy, korzystając z faktu, że entalpia jest funkcją stanu, więc przemianę ciało stałe-ciecz można złożyć z dwóch przemian: ciało stałe-gaz oraz gaz-ciecz, wobec czego

$$\Delta h_{topnienia} = \Delta h_{sublimacji} + \Delta h_{skraplania}$$
$$= \Delta h_{sublimacji} - \Delta h_{parowania} = 5,745\,\mathrm{kJ/mol}.$$

15. Obliczymy najpierw ciśnienie na linii sublimacji, odpowiadające temperaturze $-5\,^\circ\mathrm{C}$, czyli $T = 268\,\mathrm{K}$, korzystając ze wzoru (zob. zad. 10):

$$\ln\left[\frac{p_w(T)}{p_w(T_3)}\right] = \frac{\Delta h_{sublimacji}}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T}\right),$$

gdzie za temperaturę punktu potrójnego przyjmujemy 273 K. Po podstawieniu $p_w(273) = p_3 = 0,006\,\mathrm{bar}$ dostajemy:

$$p_w(268) = p_w(273)\exp(-0,419) = 0,004\,\mathrm{bar}.$$

Ciśnienie pary wodnej wynosi $2\,\mathrm{Tr} = 0,0027\,\mathrm{bar}$ i jest wyraźnie poniżej ciśnienia, przy którym następuje sublimacja w temperaturze $-5\,°\mathrm{C}$. Szron może się utrzymywać tylko dla ciśnienia pary bliskiego ciśnieniu sublimacji dla danej temperatury. Tak więc szron zniknie z szyb.

16. Wyprowadzimy najpierw wzór barometryczny. Wynika on z faktu, że w wyniku grawitacji ciśnienie gazu spada z wysokością. Siła grawitacji działająca na słup gazu o wysokości $d\mathcal{H}$ i gęstości masy $\rho_m$ jest równoważona przez różnicę ciśnień, $dp = -\rho_m(p)gd\mathcal{H}$, gdzie $g$ oznacza przyspieszenie ziemskie. Ponieważ $\rho_m = M\rho$, gdzie $\rho = 1/v$, a $M$ oznacza masę 1 mola, więc zakładając, że gaz jest doskonały (czyli $p = RT\rho$), dostajemy:

$$dp = -Mg\rho d\mathcal{H} = -Mg\frac{p}{RT}d\mathcal{H}.$$

Wynika stąd wzór barometryczny, czyli związek pomiędzy ciśnieniem gazu i wysokością:

$$\ln(p/p_0) = -\frac{Mg}{RT}(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0),$$

lub

$$p = p_0\exp\left[-\frac{Mg(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)}{RT}\right],$$

przy czym $T$ oznacza tu temperaturę powietrza. Przy wyprowadzaniu tego wzoru zrobiliśmy założenie, że $T$ nie zmienia się z wysokością. Chociaż w ogólności nie jest to prawdą do naszych celów takie przybliżenie jest wystarczające.

Zjawisko wrzenia polega na tworzeniu się pęcherzyków pary w całej objętości cieczy. Zachodzi ono, gdy podgrzewamy ciecz w otwartym naczyniu, na które działa ciśnienie atmosferyczne. Gdy temperatura cieczy jest na tyle wysoka, że ciśnienie współistniejącej z nią pary zrówna się z ciśnieniem atmosferycznym, następuje wrzenie. Patrząc na diagram fazowy (Rys. 8.1), widzimy, że temperatura wrzenia zależy od ciśnienia zewnętrznego wywieranego na ciecz i jest tym niższa im niższe jest ciśnienie. Temperatury wrzenia $T_0$ i $T_{\mathcal{H}}$ wyznaczamy z równań $p_w(T_0) = p_0$ oraz $p_w(T_{\mathcal{H}}) = p$, zatem

$$\ln[p_w(T_{\mathcal{H}})/p_w(T_0)] = \ln(p/p_0).$$

Łącząc wzór barometryczny z równaniem Clausiusa-Clapeyrona (zob. zad. 10), dostajemy:

$$\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\mathcal{H}}}\right) = -\frac{Mg}{RT}(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0),$$

skąd wysokość góry, $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$, wynosi

$$\Delta\mathcal{H} = \frac{\Delta h}{Mg}\left(\frac{T}{T_{\mathcal{H}}} - \frac{T}{T_0}\right).$$

Podstawiając $T = 293\,\mathrm{K}$ ($20\,^\circ\mathrm{C}$) oraz $M = 28\,\mathrm{g/mol}$ (cząsteczka $N_2$), dostajemy

$$\Delta\mathcal{H} = \frac{45\,\mathrm{kJ/mol}}{28\,(\mathrm{g/mol})9,81\,\mathrm{m/s^2}}\left(\frac{293}{368} - \frac{293}{378}\right) = 3,45\,\mathrm{km}.$$

W zasadzie powinniśmy uwzględnić, że powietrze jest mieszaniną gazów, głównie azotu (78%) i tlenu (21%), i stosować wzór barometryczny do każdego gazu z osobna, a następnie dodać otrzymane ciśnienia cząstkowe. Jednak ponieważ przeważa azot, a masa cząsteczkowa $O_2$ wynosi 32, więc nie różni się znacznie od masy cząsteczkowej $N_2$ (28), więc nie popełniamy dużego błędu, zakładając, że mamy tylko azot.

17. Entalpia, $H = U + pV = TS + \mu n$, a entalpia molowa, $h = H/n = Ts + \mu$. Wobec tego w przemianie fazowej $\Delta h = T\Delta s$, bo $\Delta\mu = 0$, skąd

$$\frac{d(\Delta h/T)}{dT} = \frac{d\Delta s}{dT}.$$

Pochodna po temperaturze jest liczona wzdłuż linii współistnienia, więc ciśnienie zmienia się, tj. $p = p_w(T)$. Mamy zatem $\Delta s(T) = s^\beta(T, p_w(T)) - s^\alpha(T, p_w(T))$. Różniczkując np. $s^\beta$, dostajemy

$$\frac{ds^\beta}{dT} = \left(\frac{\partial s^\beta}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s^\beta}{\partial p}\right)_T \frac{dp_w}{dT}.$$

Wykorzystując tożsamości: $(\partial s/\partial T)_p = c_p/T$ oraz $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$ (ta druga to tożsamość Maxwella wynikająca z równości drugich pochodnych energii swobodnej Gibbsa: $\partial^2 G/\partial p \partial T = \partial^2 G/\partial T \partial p$), dostajemy ostatecznie

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta h/T)}{dT} &= \frac{\Delta c_p}{T} - \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_{p=p_w} \frac{dp_w}{dT} \\ &= \frac{\Delta c_p}{T} - \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_{p=p_w} \frac{\Delta h}{T\Delta v},\end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z równania Clapeyrona. Jeśli pminiemy po prawej stronie wkład związany z różnicą rozszerzalności cieplnych obu faz (zmianą objętości z temperaturą pod stałym ciśnieniem), to pozostanie tylko wyraz $\Delta c_p/T$.

18. Całkujemy równanie $d(\Delta h/T)/dT = \Delta c_p/T$ od $T_0$ do $T$, skąd

$$\begin{aligned}\frac{\Delta h(T)}{T} - \frac{\Delta h(T_0)}{T_0} &= \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta c_p(T')}{T'} dT' \\ &= \Delta a \int_{T_0}^{T} \frac{T' - T_0}{T'} dT' + \Delta b \int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'},\end{aligned}$$

co daje

$$\frac{\Delta h(T)}{T} = \frac{\Delta h(T_0)}{T_0} + \Delta a(T - T_0) + (\Delta b - T_0 \Delta a)\ln(T/T_0),$$

gdzie $\Delta a = a^\beta - a^\alpha$, $\Delta b = b^\beta - b^\alpha$. Korzystając z tego wzoru, można obliczyć entalpię przemiany w temperaturze $T$, jeśli znamy $\Delta h$ w temperaturze odniesienia $T_0$.

19. Jak wynika z treści zadania, w trakcie całego procesu mamy współistnienie dwóch faz. Infinitezymalne ciepło pobrane przez układ przedstawiamy jako

$$Q_{el} = TdS = T(dS^\alpha + dS^\beta),$$

gdzie entropia fazy $\alpha$, $S^\alpha = S^\alpha(T, p, n^\alpha)$, skąd

$$\begin{aligned} dS^\alpha &= \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial n^\alpha}\right)_{T,p} dn^\alpha \\ &= n^\alpha c_p^\alpha dT/T - (\partial V^\alpha/\partial T)_{p,n^\alpha} dp + s^\alpha dn^\alpha. \end{aligned}$$

Wykorzystaliśmy tu definicję molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, $c_p = T(\partial S/\partial T)_{p,n}$, oraz tożsamość $(\partial S/\partial p)_{T,n} = -(\partial V/\partial T)_{p,n}$, a także ekstensywność entropii: $S^\alpha(T, p, n^\alpha) = n^\alpha s^\alpha(T, p)$, gdzie $n^\alpha$ oznacza liczbę moli fazy $\alpha$, a $s^\alpha$ jej entropię molową. Analogiczne związki są spełnione dla fazy $\beta$, przy czym

$$\begin{aligned} n^\alpha + n^\beta &= n = const, \\ V^\alpha + V^\beta &= n^\alpha v^\alpha + n^\beta v^\beta = V = const, \end{aligned}$$

gdzie $v^\alpha$ i $v^\beta$ oznaczają objętości molowe współistniejących faz. Mamy więc

$$Q_{el} = (n^\alpha c_p^\alpha + n^\beta c_p^\beta)dT + T(s^\alpha - s^\beta)dn^\alpha.$$

Interpretacja tego wzoru jest prosta. Ciepło pobrane przez układ składa się z trzech części: ciepła pobranego przez fazę $\alpha$, ciepła pobranego przez fazę $\beta$ oraz ciepła przemiany $-dn^\alpha$ moli fazy $\alpha$ w fazę $\beta$. Po podzieleniu przez $n$ i podstawieniu $T\Delta s = \Delta h = h^\beta - h^\alpha$ dostajemy:

$$Q_{el}/n = (x^\alpha c_p^\alpha + x^\beta c_p^\beta)dT - \Delta h dx^\alpha, \tag{8.10}$$

gdzie $x^\alpha = n^\alpha/n$, $x^\beta = n^\beta/n$, $x^\alpha + x^\beta = 1$. Ułamek molowy $x^\alpha$ jest funkcją temperatury poprzez związek:

$$x^\alpha v^\alpha + x^\beta v^\beta = v^\beta + x^\alpha(v^\alpha - v^\beta) = V/n = v.$$

Tutaj $v$ oznacza średnią objętość molową układu, która się nie zmienia, bo objętość i liczba moli są ustalone. Natomiast objętości molowe obu faz zależą od temperatury. Ciepło pobrane przez układ, $Q$, dostajemy, całkując obie strony równości (8.10) od temperatury początkowej, $T_p$, do końcowej, $T_k$:

$$Q/n = \int_{T_p}^{T_k} \left( x^\alpha c_p^\alpha + x^\beta c_p^\beta - \Delta h \frac{dx^\alpha}{dT} \right) dT.$$

Jeśli założymy, że ciepła właściwe i entalpia przemiany nie zależą od temperatury, to

$$Q/n = c_p^\beta (T_k - T_p) - \Delta c_p \int_{T_p}^{T_k} x^\alpha dT - \Delta h \left[ x^\alpha(T_k) - x^\alpha(T_p) \right]. \tag{8.11}$$

Jak widać, do pełnego rozwiązania problemu konieczna jest znajomość funkcji $x^\alpha(T)$. Załóżmy więc, że faza $\alpha$ to ciecz, a faza $\beta$ to para, i że para spełnia równanie stanu gazu doskonałego. Ponieważ $v^\beta \gg v^\alpha$, więc

$$x^\alpha = \frac{v^\beta - v}{v^\beta - v^\alpha} \approx 1 - \frac{v}{v^\beta} = 1 - \frac{v p_w(T)}{RT},$$

gdzie $p_w(T)$ jest ciśnieniem współistnienia ciecz-para w temperaturze $T$, otrzymanym z równania Clausiusa-Clapeyrona (zob. zad. 10). Następnie uprościmy jeszcze zagadnienie, zakładając, że ciśnienia $p_p = p_w(T_p)$ i $p_k = p_w(T_k)$ niewiele się różnią, więc

$$p_w(T) \approx p_p + \frac{p_p \Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T}\right),$$

gdzie skorzystaliśmy z rozwinięcia:

$$\ln(p_w/p_p) = \ln[1 + (p_w - p_p)/p_p] \approx (p_w - p_p)/p_p.$$

Po podstawieniu wyrażenia na $p_w(T)$ do wzoru na $x^\alpha$, a następnie do wzoru (8.11) możemy już wykonać całkę i powiązać ciepło dostarczone do układu z końcową temperaturą układu, $T_k$. Pozostawiamy to proste ćwiczenie do wykonania czytelnikowi.

# Rozdział 9

# Równowagi fazowe w mieszaninach

Ogólne podstawy termodynamiki przejść fazowych w układach o dowolnej liczbie składników podaliśmy już w poprzednim rozdziale. Tutaj zastosujemy ten formalizm do konkretnych zagadnień, a przede wszystkim do równowag fazowych w mieszaninach dwuskładnikowych. W sekcji 9.1 koncentrujemy się na mieszaninach doskonałych. Jednak fragmenty dotyczące cząstkowych wielkości molowych, funkcji mieszania, fundamentalnego równania termodynamiki chemicznej i równania Gibbsa-Duhema mają ogólny charakter, co zostało uwzględnione przy doborze zadań. Więcej o odchyleniach od doskonałości piszemy w sekcji 9.2.

## 9.1 Mieszaniny doskonałe

Tak jak w przypadku gazów modelowym układem jest gaz doskonały, tak przy omawianiu mieszanin często odwołujemy się do pojęcia mieszaniny doskonałej (idealnej). Często też mówimy w tym kontekście o roztworach doskonałych (idealnych). Punktem wyjścia do wprowadzenia roztworu doskonałego jest mieszanina gazów doskonałych. Jak wiadomo, z pojęciem gazu doskonałego wiąże się brak oddziaływań między cząsteczkami, poza oczywiście zderzeniami, które są konieczne, by układ mógł osiągnąć stan równowagi termodynamicznej. Pomijamy natomiast rozmiar cząsteczek (traktujemy je jako obiekty punktowe) oraz oddziaływania pomiędzy nimi na odległość, które dają wkład do energii potencjalnej. Tak więc w gazie doskonałym energia całego układu jest sumą energii poszczególnych cząsteczek, przy czym na energię pojedynczej cząsteczki składa się jej energia kinetyczna związana z ruchem postępowym i obrotowym, oraz energia związana z wewnętrznymi stopniami swobody cząsteczki (np. energia oscylacji w cząsteczkach wieloatomowych). Jeżeli gaz znajduje się w zewnętrznym polu, np. grawitacyjnym lub elektrycznym, to musimy również uwzględnić energię potencjalną cząsteczki wynikającą z jej oddziaływania z polem.

W przypadku mieszaniny gazów doskonałych każdy składnik można traktować tak, jakby samodzielnie wypełniał całe naczynie, co wynika z założenia o braku oddziaływań międzycząsteczkowych. Stosując równanie stanu gazu doskonałego do składnika $i$:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V},$$

znajdujemy ciśnienie $p_i$, jakie ten składnik wywiera na ścianki naczynia o objętości $V$. Zgodnie z prawem Daltona całkowite ciśnienie, $p$, jest sumą ciśnień cząstkowych, $p_i$:

$$p = \sum_i p_i = \frac{nRT}{V}, \quad \text{gdzie } n = \sum_i n_i,$$

skąd

$$p_i = p\frac{n_i}{n} = px_i,$$

przy czym $x_i = n_i/n$ oznacza ułamek molowy składnika $i$.

Przypomnijmy następnie, że stosując równanie Gibbsa-Duhema do każdego gazu doskonałego z osobna, możemy powiązać jego potencjał chemiczny, $\mu_i$, z ciśnieniem cząstkowym, $p_i$, wzorem:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(p_i/p^0),$$

gdzie $p^0$ jest ciśnieniem stanu odniesienia, a $\mu_i^0(T)$ potencjałem chemicznym odpowiadającym temu ciśnieniu. Następnie podstawiając $p_i = px_i$, dostajemy

$$\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(p/p^0) + RT\ln x_i,$$

co można też zapisać jako

$$\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^*(T,p) + RT\ln x_i, \tag{9.1}$$

gdzie przez $\mu_i^*(T,p)$ oznaczyliśmy potencjał chemiczny czystego składnika w temperaturze $T$ i pod ciśnieniem $p$. Ten prosty związek mówi nam, jak zmienia się potencjał chemiczny składnika $i$ w mieszaninie w stosunku do potencjału chemicznego czystej substancji $i$, gdy zmienia się jego skład mierzony ułamkiem molowym $x_i$. O ile dla gazów doskonałych jest to wynik ścisły, to nie jest bynajmniej oczywiste, że związek (9.1) może być także stosowany do gazów rzeczywistych, cieczy lub ciała stałego. Zanim podamy argumenty przemiawiające za takim przybliżeniem w odniesieniu do pewnych mieszanin, przypomnimy najpierw pojęcie cząstkowej wielkości molowej oraz funkcji mieszania.

### Cząstkowe wielkości molowe i funkcje mieszania

Ten fragment ma charakter ogólny, tzn. nie robimy tu żadnych założeń co do oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszaninie. Przyjmijmy, że niezależnymi parametrami termodynamicznymi, które opisują stan układu fizycznego, są: temperatura, $T$, ciśnienie, $p$, oraz liczby moli $r$ składników: $n_1, \ldots, n_r$. Załóżmy następnie, że mamy pewną wielkość ekstensywną $Y$, np. objętość, entropię, itp., która jest funkcją tych parametrów. Cząstkowe wielkości molowe, $y_1, \ldots, y_r$, sprzężone z $Y$ definiujemy jako

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}, \quad \text{gdzie } i = 1, \ldots, r\,, \tag{9.2}$$

przy czym indeks $n_{j\neq i}$ oznacza, że liczby moli wszystkich pozostałych składników poza $i$-tym są ustalone. Ekstensywność wielkości $Y$ oznacza, że powiększenie całego układu o czynnik $m$, przy ustalonych $T$ i $p$, powiększa $Y$ o ten sam czynnik, czyli

$$Y(T,p,mn_1,\ldots,mn_r) = mY(T,p,n_1,\ldots,n_r).$$

Różniczkując obie strony powyższej równości po $m$ i kładąc na końcu $m=1$, dostajemy związek:

$$Y = \sum_{i=1}^{r} n_i y_i. \tag{9.3}$$

Na przykład w przypadku objętości $Y = V$, a $y_i = v_i$ są cząstkowymi objętościami molowymi, więc $V = \sum_i n_i v_i$. Ten związek mówi nam po prostu, że suma objętości $n_i v_i$, zajmowanych w mieszaninie przez poszczególne składniki, daje objętość całej mieszaniny. Należy jednak pamiętać, że $v_i$ ma sens efektywnej objętości zajmowanej przez 1 mol $i$-tego składnika znajdującego się w otoczeniu innych składników. Na ogół różni się ona od objętości $v_i^*$, którą zajmuje 1 mol czystej substancji $i$ w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem co mieszanina.

Często określa się wielkość $Y$, podając jej zmianę spowodowaną przejściem składników ze stanu czystego do mieszaniny przy ustalonych wartościach $T$ i $p$. W związku z tym wprowadza się funkcję mieszania, oznaczaną symbolem $Y^M$, jako:

$$Y^M = Y - \sum_{i=1}^{r} n_i y_i^* = \sum_{i=1}^{r} n_i (y_i - y_i^*),$$

gdzie wielkości molowe $y_i^*$ odnoszą się do czystych składników, znajdujących się w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem co mieszanina. Na przykład wielkość

$$V^M = V - \sum_{i=1}^{r} n_i v_i^* = \sum_{i=1}^{r} n_i (v_i - v_i^*)$$

mówi nam, jak różni się objętość mieszaniny, $V$, od sumarycznej objętości zajmowanej przez składniki w stanie czystym, $\sum_i n_i v_i^*$, dla tych samych $T$ i $p$.

### Fundamentalne równanie termodynamiki chemicznej

Wybierając $T$, $p$ oraz $n_1, \ldots, n_r$ jako niezależne parametry termodynamiczne, dokonaliśmy też wyboru potencjału termodynamicznego, którego należy używać do opisu układu. Jest nim energia swobodna Gibbsa:

$$G = U - TS + pV. \tag{9.4}$$

Z racji tego, że związek (9.4) można przedstawić jako $G = H - TS$, potencjał $G$ jest też nazywany entalpią swobodną (przez analogię do energii swobodnej, $F = U - TS$). Z postaci różniczki $dU$ (równanie (8.2)) oraz definicji $G$ wynika, że

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i. \tag{9.5}$$

Związek ten jest nazywany fundamentalnym równaniem termodynamiki chemicznej. $G$ jest wielkością ekstensywną, podobnie jak energia wewnętrzna czy entropia. Ponieważ z (9.5) wynikają związki termodynamiczne:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}, \quad \text{dla } i = 1, \ldots, r,$$

więc potencjały chemiczne $\mu_1, \ldots, \mu_r$ są cząstkowymi wielkościami molowymi sprzężonymi z $G$. Wobec tego musi być spełniony związek (por. (9.3)):

$$G = \sum_{i=1}^{r} n_i \mu_i.$$

Entalpia swobodna mieszania, $G^M$, zdefiniowana jest jako

$$G^M = \sum_{i=1}^{r} n_i (\mu_i - \mu_i^*),$$

gdzie $\mu_1^*, \ldots, \mu_r^*$ oznaczają potencjały chemiczne czystych składników, których temperatura i ciśnienie są takie same jak w mieszaninie.

## Funkcje mieszania dla gazów doskonałych

Wróćmy teraz do zagadnienia mieszaniny gazów doskonałych i policzmy różne funkcje mieszania dla tego układu. Przede wszystkim podstawiając (9.1) do definicji $G^M$, dostajemy

$$G^M = RT \sum_{i=1}^{r} n_i \ln x_i = RTn \sum_{i=1}^{r} x_i \ln x_i.$$

Entropię mieszania, $S^M$, oraz objętość mieszania, $V^M$, obliczamy, korzystając z tożsamości: $S = -\partial G/\partial T$ oraz $V = \partial G/\partial p$, skąd:

$$\begin{aligned} S^M &= -\left(\frac{\partial G^M}{\partial T}\right)_{p,n_1,\ldots,n_r} = -nR \sum_{i=1}^{r} x_i \ln x_i, \\ V^M &= \left(\frac{\partial G^M}{\partial p}\right)_{T,n_1,\ldots,n_r} = 0. \end{aligned}$$

Z kolei, ponieważ entalpia $H = G + TS$, a energia wewnętrzna $U = H - pV$, więc funkcje mieszania dla tych wielkości wynoszą:

$$\begin{aligned} H^M &= G^M + TS^M = 0, \\ U^M &= H^M - pV^M = 0, \end{aligned}$$

przy czym wykorzystaliśmy fakt, że mieszanie zachodzi w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Tak więc jedynym efektem przejścia gazów doskonałych ze stanu czystego do mieszaniny, przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu, jest wzrost entropii układu ($S^M > 0$, bo $x_i < 1$). Natomiast procesowi temu nie towarzyszy ani zmiana objętości ($V^M = 0$), ani żaden efekt cieplny ($H^M = 0$). W konsekwencji, ponieważ układ nie wymienia ciepła ani nie wykonuje pracy, jego energia wewnętrzna pozostaje niezmieniona ($U^M = 0$). Wzrost entropii wynika oczywiście stąd, że przed zmieszaniem cząsteczki poszczególnych składników zajmowały różne obszary w przestrzeni, a po zmieszaniu zajmują wspólną objętość $V$. Natomiast brak zmiany objętości i efektu cieplnego wiąże się z brakiem oddziaływań międzycząsteczkowych w gazie doskonałym.

## Roztwór doskonały

Zauważmy, że jeśli zmieszalibyśmy składniki, niekoniecznie gazowe (np. ciecze), których cząsteczki są na tyle podobne, że różnice oddziaływań międzycząsteczkowych można pominąć, to również nie zaobserwowalibyśmy zmiany objętości ani efektu cieplnego związanych z mieszaniem. Jest tak dlatego, że nie ma w tym przypadku znaczenia, czy dana cząsteczka oddziałuje z cząsteczką tego samego, czy innego składnika. Ponieważ jednak cząsteczki różnych składników są oczywiście rozróżnialne, to entropia układu wzrosłaby, na tej samej zasadzie jak w przypadku gazów doskonałych, tj. ze względu na wzrost objętości obszaru dostępnego dla cząsteczek każdego składnika. Tak więc, chociaż punktem wyjścia dla naszych rozważań była mieszanina gazów doskonałych, zakres ich stosowalności można rozszerzyć na przypadek, gdy cząsteczki wprawdzie oddziałują ze sobą, ale oddziaływania te niewiele się różnią dla różnych składników. Ponieważ wszystkie wnioski dotyczące zachowania się mieszaniny gazów doskonałych wynikały ze wzoru (9.1), przyjmiemy ten wzór jako ogólną definicję roztworu doskonałego (niekoniecznie mieszaniny gazów doskonałych). Mianowicie w roztworze doskonałym o temperaturze $T$ i pod ciśnieniem $p$ potencjał chemiczny $i$-tego składnika ma postać:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i,$$

gdzie $\mu_i^*(T, p)$ jest potencjałem chemicznym czystego składnika $i$, a $x_i$ jego ułamkiem molowym. Widzimy więc, że w roztworze doskonałym $\mu_i$ zależy tylko od temperatury, ciśnienia i ułamka molowego $i$-tego składnika, nie zależy natomiast od ułamków molowych innych składników. Oczywiście należy przy tym pamiętać, że ułamki molowe nie są całkowicie niezależne od siebie, gdyż $\sum_{i=1}^{r} x_i = 1$.

### Równanie Gibbsa-Duhema dla $T = const$ i $p = const$

Gdy temperatura i ciśnienie są ustalone, to z definicji (9.2) cząstkowej wielkości molowej wynika, że różniczkę wielkości ekstensywnej $Y$ można przedstawić jako

$$dY = \sum_{i=1}^{r} y_i dn_i, \quad \text{gdy } T = const \text{ i } p = const.$$

Ponieważ dla wielkości ekstensywnej spełniony jest związek (9.3), z którego z kolei wynika, że

$$dY = \sum_{i=1}^{r} (y_i dn_i + n_i dy_i),$$

więc z przyrównania obu wyrażeń na $dY$ dostajemy:

$$\sum_{i=1}^{r} n_i dy_i = 0, \quad \text{gdy } T = const \text{ i } p = const.$$

Natomiast po podzieleniu przez całkowitą liczbę moli, $n$, mamy:

$$\sum_{i=1}^{r} x_i dy_i = 0, \quad \text{gdy } T = const \text{ i } p = const.$$

Z równań tych wynika, że spośród $r$ cząstkowych wielkości molowych: $y_1, \ldots, y_r$, można wybrać $r-1$ zmiennych niezależnych, gdy temperatura i ciśnienie są ustalone. W szczególności, gdy za $Y$ podstawimy energię swobodną Gibbsa, $G$, dostaniemy równanie Gibbsa-Duhema (8.4) przy stałych $T$ i $p$:

$$\sum_{i=1}^{r} x_i d\mu_i = 0, \quad \text{gdy } T = const \text{ i } p = const.$$

### Prawo Raoulta

Historycznie prawo Raoulta zostało sformułowane na podstawie obserwacji mieszanin podobnych cieczy. Można je też wyprowadzić, przyjmując założenie o doskonałości roztworu. Załóżmy, że w temperaturze $T$ mamy roztwór dwóch cieczy: składnika $A$ i składnika $B$, które mieszają się w dowolnych proporcjach, przy czym $p_A^*$ i $p_B^*$ oznaczają ciśnienie pary współistniejącej, odpowiednio, z czystą cieczą $A$ i z czystą cieczą $B$. Zgodnie z prawem Daltona ciśnienie pary nad roztworem, $p$, można przedstawić w postaci sumy dwóch ciśnień cząstkowych, $p = p_A + p_B$, gdzie $p_A$ jest ciśnieniem cząstkowym pary składnika $A$, a $p_B$ jest ciśnieniem cząstkowym pary składnika $B$. Prawo Raoulta wiąże ciśnienia cząstkowe ze składem cieczy, mianowicie:

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A^c, \\ p_B &= p_B^* x_B^c, \end{aligned} \tag{9.6}$$

gdzie $x_A^c$ i $x_B^c$ oznaczają ułamki molowe obu składników w cieczy. Ponieważ $x_B^c = 1 - x_A^c$, więc ciśnienie pary nad roztworem zależy liniowo od składu cieczy:

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A^c. \tag{9.7}$$

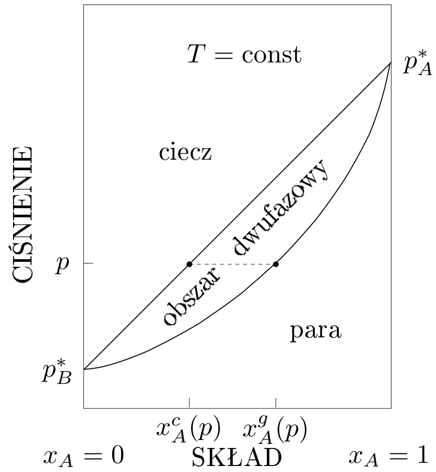
Z kolei ciśnienie cząstkowe składnika $A$ w parze zależy od składu pary, $x_A^g$, tj. $p_A = x_A^g p$. Korzystając z prawa Raoulta, dostajemy związek między składem cieczy i składem pary:

$$x_A^c = p_A/p_A^* = x_A^g p/p_A^*,$$

co po podstawieniu do (9.7) daje zależność ciśnienia dla równowagi ciecz-para od składu pary:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_A^g}. \tag{9.8}$$

Związki (9.7) i (9.8) nazywają się, odpowiednio, linią składu cieczy i linią składu pary. Zgodnie z ogólnie przyjętym sposobem przedstawiania wykresów fazowych skład mieszaniny jest na osi $X$, a ciśnienie (lub temperatura) na osi $Y$ (Rys. 9.1).




Rysunek 9.1: Schematyczny diagram fazowy przedstawiający równowagę ciecz-para dla roztworu $A + B$ spełniającego prawo Raoulta. Temperatura jest ustalona. Na osi poziomej odkładamy skład mieszaniny, reprezentowany ułamkiem molowym składnika $A$, $x_A$, a na osi pionowej ciśnienie, $p$. Linia górna reprezentuje skład cieczy, $x_A^c = x_A^c(p)$; zgodnie z prawem Raoulta jest to linia prosta dana równaniem (9.7). Linia dolna reprezentuje skład pary, $x_A^g = x_A^g(p)$ (równanie (9.8)). Składy $x_A^c$ i $x_A^g$ dla danego ciśnienia odczytujemy z przecięcia linii $p = const$ z linią składu cieczy i linią składu pary. Ciśnienia $p_A^*$ i $p_B^*$ odpowiadają współistnieniu ciecz-para dla czystych składników w temperaturze $T$.

## 9.2 Mieszaniny rzeczywiste

Na ogół zachowanie się mieszanin rzeczywistych różni się od tego, co przewiduje model mieszaniny doskonałej. Czasem te różnice są na tyle duże, że prowadzą do nowych zjawisk, jak zjawisko azeotropii lub zjawisko częściowej mieszalności cieczy.

### Funkcje nadmiarowe

Pojęcie funkcji nadmiarowej, $Y^E$, wprowadza się w celu określenia jak bardzo własności mieszaniny rzeczywistej różnią się od własności modelowej mieszaniny doskonałej. Ponieważ funkcje mieszania dla mieszniny doskonałej są znane wystarczy określić tę różnicę dla funkcji mieszania. W związku z tym definiujemy funkcję nadmiarową dla wielkości $Y$ jako

$$Y^E = Y^M(T, p, n_1, \ldots, n_r) - Y^M_{dosk}(T, p, n_1, \ldots, n_r),$$

gdzie $Y^M_{dosk}$ jest funkcją mieszania dla mieszaniny doskonałej o takiej samej temperaturze, ciśnieniu i składzie jak mieszanina rzeczywista. Przykładowo dla molowej energii swobodnej Gibbsa, $g = G/n$, mamy

$$g^E = g^M - g^M_{dosk} = g^M - RT \sum_i x_i \ln x_i,$$

a ponieważ

$$g^M = \sum_i x_i(\mu_i - \mu_i^*),$$

więc

$$g^E = \sum_i x_i(\mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i) = \sum_i x_i \mu_i^E,$$

gdzie $\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i$ jest nadmiarowym potencjałem chemicznym $i$-tego składnika. Dla nadmiarowej, molowej entropii, objętości i entalpii mamy, odpowiednio:

$$s^E = s^M - s^M_{dosk} = s^M + R \sum_i x_i \ln x_i,$$

oraz $v^E = v^M$, $h^E = h^M$, bo $v^M_{dosk} = 0$ i $h^M_{dosk} = 0$.

### Aktywność i współczynnik aktywności

Potencjał chemiczny składnika mieszaniny, $\mu_i$, określamy względem jego wartości w pewnym stanie odniesienia; wartość tę oznaczamy symbolem $\mu_i^0$. Zobaczymy, że wygodne jest wprowadzenie aktywności, $a_i$, zdefiniowanej jako

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Bezwymiarowa wielkość $a_i$ po prostu określa, w skali logarytmicznej, różnicę między $\mu_i$ i $\mu_i^0$. W ogólności wybór stanu odniesienia zależy od konkretnej sytuacji eksperymentalnej i jest podyktowany wygodą eksperymentatora. Na przykład stanem odniesienia może być czysty składnik o tej samej temperaturze i ciśnieniu co mieszanina; wówczas $\mu_i^0 = \mu_i^*$. Ponieważ $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ w przypadku mieszaniny doskonałej, czyli $a_i = x_i$, więc przez analogię można interpretować aktywność w mieszaninie rzeczywistej jako efektywne stężenie. Miarą odchylenia aktywności składnika w mieszaninie rzeczywistej od aktywności w mieszaninie doskonałej jest współczynnik aktywności, $\gamma_i$, zdefiniowany jako

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

przy czym w mieszaninie doskonałej $\gamma_i = 1$. Zauważmy, że współczynnik aktywności zawiera całą informację o odchyleniu od doskonałości, mamy bowiem:

$$\mu_i^E = RT \ln(a_i/x_i) = RT \ln \gamma_i.$$

W ogólności $\gamma_i$ zależy od składu mieszaniny.

## Odchylenia od prawa Raoulta

W dwuskładnikowej mieszaninie doskonałej związek między ciśnieniem cząstkowym składnika $i$ nad roztworem i jego stężeniem w roztworze określony jest przez prawo Raoulta:

$$p_i = p_i^* x_i^c.$$

W przypadku mieszanin rzeczywistych obowiązuje analogiczny związek, z tym że ułamek molowy jest zastąpiony aktywnością składnika $i$ w roztworze, $a_i^c$, czyli

$$p_i = p_i^* a_i^c = p_i^* \gamma_i^c x_i^c. \tag{9.9}$$

Tak więc całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem możemy przedstawić jako:

$$p = p_A + p_B = p_A^* \gamma_A^c x_A^c + p_B^* \gamma_B^c x_B^c. \qquad (9.10)$$

Ponieważ współczynniki aktywności na ogół zależą od składu, więc $p$ nie jest liniową funkcją $x_A^c$. Mówimy o dodatnich albo ujemnych odchyleniach od prawa Raoulta, gdy $p$ leży, odpowiednio, powyżej albo poniżej linii prostej odpowiadającej prawu Raoulta. W przypadku dużych odchyleń zależność ciśnienia od składu przy ustalonej temperaturze nie musi być monotoniczna, lecz może mieć maksimum albo minimum dla pewnego składu. Wówczas mamy do czynienia z azeotropem dodatnim, w przypadku maksimum, albo ujemnym, w przypadku minimum. Punkt odpowiadający ekstremum nazywa się punktem azeotropowym. Ważną cechą punktu azeotropowego jest równość składów cieczy i współistniejącej z nią pary.

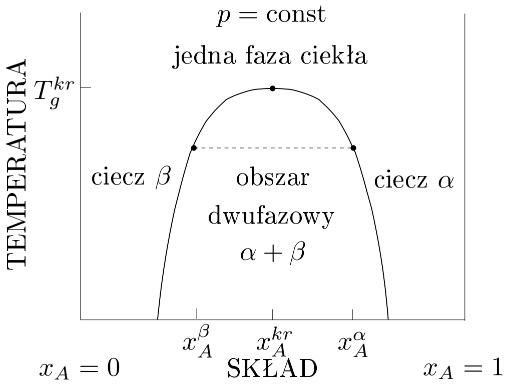
Najprostszy model odtwarzający jakościowo zachowanie się roztworów rzeczywistych nosi nazwę roztworu prostego. Roztwór prosty definiujemy w oparciu o postać nadmiarowej, molowej energii swobodnej Gibbsa, $g^E$, mianowicie

$$g^E = g_{AB}(T, p) x_A x_B, \qquad (9.11)$$

gdzie współczynnik $g_{AB}$ jest w ogólności pewną funkcją temperatury i ciśnienia.

## Roztwory z luką mieszalności

Innym zjawiskiem, które występuje w mieszaninach rzeczywistych, a nie jest obecne w mieszaninach doskonałych, jest niemieszalność cieczy w pewnym zakresie składów i temperatur. Przykładowy diagram fazowy dla dwóch cieczy, które mają lukę mieszalności poniżej temperatury $T_g^{kr}$, zwanej górną temperaturą krytyczną, przedstawia Rys. 9.2. Powyżej $T_g^{kr}$ istnieje jedna faza ciekła, tj. składniki mieszają się w dowolnych proporcjach. Natomiast poniżej $T_g^{kr}$ składniki nie mieszają się w pewnym zakresie składów i obserwujemy współistnienie dwóch faz ciekłych o różnych składach. Możliwa jest też sytuacja, że składniki są całkowicie mieszalne poniżej temperatury $T_d^{kr}$ (dolna temperatura krytyczna), a niemieszalne powyżej tej temperatury. Istnieją też układy, w których występuje zarówno górna, jak i dolna temperatura krytyczna (np. mieszanina nikotyny i wody).




Rysunek 9.2: Równowaga ciecz-ciecz z luką mieszalności poniżej temperatury $T_g^{kr}$. W $T < T_g^{kr}$ mieszanina o całkowitym składzie z obszaru dwufazowego rozdziela się na dwie fazy ciekłe o składach $x_A^\alpha$ i $x_A^\beta$.

Jednym z warunków wewnętrznej stabilności układu wieloskładnikowego jest warunek stabilności dyfuzyjnej. W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej $A + B$ można go zapisać jako:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} > 0, \tag{9.12}$$

gdzie $g = G/n$ oznacza molową energię swobodną Gibbsa, a $n = n_A + n_B$. Jak łatwo sprawdzić, korzystając z równania Gibbsa-Duhema (8.4),

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_A}\right)_{T,p} = \mu_A - \mu_B.$$

Podobnie jak w przypadku ciśnienia, które rośnie, gdy rośnie gęstość materii (stabilność mechaniczna), stabilność dyfuzyjna wymaga, aby potencjał chemiczny składnika rósł, gdy rośnie jego ułamek molowy (czyli koncentracja tego składnika). Dla mieszaniny $A + B$ oznacza to, że wzrostowi $x_A$ towarzyszy wzrost $\mu_A$, ale jednocześnie $x_B = 1 - x_A$ maleje i maleje też $\mu_B$. Tak więc różnica $\mu_A - \mu_B$ musi być rosnącą funkcją $x_A$, co właśnie wyraża warunek (9.12).

Warto zauważyć, że istnieje formalne podobieństwo pomiędzy warunkiem stabilności dyfuzyjnej (9.12) dla mieszaniny oraz, bliższym naszej intuicji, warunkiem stabilności mechanicznej dla czystej substancji. Pokażemy mianowicie, że warunek stabilności mechanicznej, czyli $\kappa_T > 0$, gdzie $\kappa_T$ oznacza ściśliwość izotermiczną (zob. (7.4)), można też zapisać jako

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2}\right)_T > 0, \tag{9.13}$$

gdzie $f = F/V = -p + \mu\rho$ jest energią swobodną Helmholtza na jednostkę objętości, a gęstość $\rho = 1/v$. Korzystając z definicji $f$ oraz równania Gibbsa-Duhema: $d\mu + sdT - vdp = 0$, dostajemy związek

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)_T = \mu.$$

Ponieważ

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = \frac{(\partial \mu/\partial p)_T}{(\partial p/\partial \rho)_T} = \frac{v}{(\partial p/\partial \rho)_T} = \frac{1}{\rho^2 \kappa_T}, \tag{9.14}$$

gdzie

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T,$$

więc warunek $\kappa_T > 0$ jest równoważny warunkowi (9.13). Porównując (9.12) z (9.13), widzimy, że warunki stabilności układu związane są z drugimi pochodnymi odpowiednich potencjałów termodynamicznych, w tym wypadku energii swobodnej Gibbsa lub Helmholtza. W ogólności są one konsekwencją drugiej zasady termodynamiki. Ponieważ warunki stabilności są omawiane w wielu podręcznikach z termodynamiki, w tej książce nie dyskutujemy tego zagadnienia w sposób systematyczny, a jedynie sygnalizujemy jego istnienie na przykładzie wybranych układów.

Po tej dygresji wróćmy do zagadnienia mieszanin dwuskładnikowych z luką mieszalności. Zauważmy najpierw, że warunek (9.12) można przepisać w postaci:

$$\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} > 0, \tag{9.15}$$

gdzie $g^M = g - x_A\mu_A^* - x_B\mu_B^*$ jest molową entalpią swobodną mieszania, gdyż wyraz liniowy w ułamkach molowych nie daje wkładu do drugiej pochodnej po $x_A$. W punkcie krytycznym (górnym lub dolnym), $T = T^{kr}$, $x_A = x_A^{kr}$, następuje początek separacji jednorodnej mieszaniny na dwie fazy ciekłe o różnych składach. Jest to związane z utratą przez układ stabilności dyfuzyjnej (warunek (9.12) lub (9.15)). Warunkiem na punkt krytyczny jest więc równanie

$$\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = 0. \tag{9.16}$$

Zjawisko niemieszalności cieczy w pewnym zakresie temperatur i składów można opisać jakościowo, stosując np. model roztworu prostego (zob. (9.11) oraz zad. 28 i 29). Ponieważ $g^M = g^M_{dosk} + g^E$, gdzie $g^M_{dosk} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$, a $g^E$ jest nadmiarową molową entalpią swobodną, więc

$$\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_A x_B} + \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_A^2}\right)_{T,p}. \tag{9.17}$$

Jeśli mamy jakieś przybliżenie na $g^E$, to wstawiając (9.17) do warunku (9.16) możemy wyznaczyć punkt krytyczny (lub punkty krytyczne) w układzie.

Warto w tym miejsu wspomnieć, że istnienie punktu krytycznego na linii współistnienia ciecz-para związane jest z utratą przez układ stabilności mechanicznej, co wyraża warunek $\kappa_T = \infty$ lub

$(\partial^2 f/\partial\rho^2)_T = 0$ (zob. (9.14)). To oznacza, że płyn w punkcie krytycznym staje się nieskończenie ściśliwy, innymi słowy, nawet minimalne zmiany ciśnienia powodują znaczne zmiany gęstości. Takie zachowanie płynu w punkcie krytycznym sprawia, że światło ulega silnemu rozpraszaniu na fluktuacjach gęstości (tzw. opalescencja krytyczna).

## 9.3 Zadania

1. W pewnej mieszaninie cząstkowa objętość molowa składnika $A$, o masie cząsteczkowej $M_A = 58\,\mathrm{g/mol}$, wynosi $v_A = 74\,\mathrm{cm^3/mol}$, a składnika $B$, o masie cząsteczkowej $M_B = 118\,\mathrm{g/mol}$, $v_B = 80\,\mathrm{cm^3/mol}$. Ułamek molowy składnika $B$ wynosi $x_B = 0,45$. Wyznaczyć objętość roztworu o masie $0,85\,\mathrm{kg}$.

2. Pokazać, że cząstkowa entalpia molowa, $h_i$, spełnia tożsamość:
$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p}\right)_{T,x} = -T^2 \left(\frac{\partial v_i/T}{\partial T}\right)_{p,x},$$
gdzie indeks $x$ oznacza, że różniczkujemy przy ustalonym składzie.

3. Pokazać, że jeśli potencjały chemiczne wszystkich składników mieszaniny mają postać: $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$, gdzie $\mu_i^*$ jest funkcją temperatury i ciśnienia, to równanie Gibbsa-Duhema przy stałych $T$ i $p$ jest spełnione tożsamościowo.

4. W roztworze $A+B$ potencjał chemiczny rozpuszczalnika $A$, $\mu_A$, dany jest wzorem takim jak w roztworze doskonałym, tj. $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A$, ale tylko w granicy, gdy ułamek molowy $x_A$ jest bliski jedności. Znaleźć postać potencjału chemicznego substancji rozpuszczonej, $\mu_B$, w granicy, gdy $x_B$ jest bliskie zera (czyli $x_A \to 1$). Wskazówka. Skorzystać z równania Gibbsa-Duhema.

5. Załóżmy, że w mieszaninie dwuskładnikowej $A+B$ potencjały chemiczne składników mają postać:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A + W(x_B),$$
$$\mu_B = \mu_B^* + RT\ln x_B + W(x_A),$$

gdzie $W(x)$ jest wielomianem, przy czym $W(0)=0$. Współczynniki wielomianu $W(x)$, jak również $\mu_A^*$ i $\mu_B^*$, są funkcjami temperatury i ciśnienia. Jaką postać musi mieć $W(x)$, żeby było spełnione równanie Gibbsa-Duhema przy stałych $T$ i $p$, czyli $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$?

6. Znaleźć entalpię swobodną mieszania przypadającą na jeden mol mieszaniny $A+B$ zdefiniowanej w poprzednim zadaniu.

7. Dla pewnej mieszaniny dwuskładnikowej $A+B$ cząstkowe objętości molowe jako funkcje składu określone są wzorami:

$$\begin{aligned} v_A &= v_A^* + a x_B^2 - \frac{2}{3}(a-b)x_B^3, \\ v_B &= v_B^* + b x_A^2 + \frac{2}{3}(a-b)x_A^3, \end{aligned} \tag{9.18}$$

gdzie $v_A^*$, $v_B^*$ oraz $a$, $b$ są funkcjami temperatury i ciśnienia. Pokazać, że dla ustalonych $T$ i $p$ cząstkowe objętości molowe dane związkami (9.18) spełniają równanie $x_A dv_A + x_B dv_B = 0$, a następnie znaleźć objętość molową mieszania.

8. Obliczyć molową entropię mieszania dla powietrza o składzie: $x_{\mathrm{N_2}} = 0,781$, $x_{\mathrm{O_2}} = 0,210$, $x_{\mathrm{Ar}} = 0,009$, przyjmując, że jest to mieszanina doskonała.

9. W danej temperaturze ciśnienie pary nad ciekłym roztworem $A+B$ wynosi $p = (p_A^* + p_B^*)/2$. Zakładając, że obowiązuje prawo Raoulta, znaleźć składy cieczy i pary odpowiadające temu ciśnieniu.

10. Dwa ciekłe składniki $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały, który znajduje się pod stałym ciśnieniem zewnętrznym $p$. Korzystając z prawa Raoulta i równania Clausiusa-Clapeyrona (zob. rozdział 8 zad. 10) wyznaczyć linie składu cieczy i pary na płaszczyźnie skład-temperatura. Wskazówka. Przyjąć, że entalpie parowania czystych składników nie zależą od temperatury.

11. Pod ciśnieniem $p = 1\,\mathrm{bar}$ temperatury wrzenia czystych cieczy $A$ i $B$ wynoszą, odpowiednio, $T_A^* = 340\,\mathrm{K}$ i $T_B^* = 360\,\mathrm{K}$, a ich entalpie parowania: $\Delta h_A^* = 20\,\mathrm{kJ/mol}$ i $\Delta h_B^* = 25\,\mathrm{kJ/mol}$. Znaleźć ciśnienie równowagi ciecz-para dla czystych $A$ i $B$ w temperaturze $T = 350\,\mathrm{K}$ oraz składy cieczy i pary dla roztworu $A + B$, który pod ciśnieniem $1\,\mathrm{bar}$ wrze w temperaturze $350\,\mathrm{K}$. Założyć, że $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały.

12. Dla silnie rozcieńczonych roztworów obowiązuje prawo Henry'ego (zob. zad. 4)

$$p_B = K_B x_B^c,$$

gdzie $p_B$ jest ciśnieniem cząstkowym substancji rozpuszczonej, $B$, w parze nad roztworem, a $x_B^c$ jej stężeniem w roztworze. Współczynnik proporcjonalności $K_B$, który – podobnie jak ciśnienie $p_B^*$ w prawie Raoulta – jest funkcją temperatury, nosi nazwę stałej Henry'ego. Jednak w odróżnieniu od $p_B^*$, $K_B$ zależy także od rozpuszczalnika. W szczególności prawo Henry'ego opisuje rozpuszczalność gazu w cieczy. Na przykład stężenie tlenu w wodzie niezbędne dla podtrzymania życia wynosi $4\,\mathrm{mg/l}$, a stała Henry'ego dla tlenu w wodzie w temperaturze $25\,^\circ\mathrm{C}$ wynosi $3,3 \times 10^7\,\mathrm{Tr}$. Obliczyć jakie musi być ciśnienie cząstkowe tlenu nad powierzchnią wody, aby utrzymać wymagane stężenie molowe tlenu (nad powierzchnią morza ciśnienie cząstkowe tlenu wynosi $160\,\mathrm{Tr}$).

13. Załóżmy, że gaz (składnik $B$) rozpuszczony w cieczy (składnik $A$) tworzą roztwór doskonały rozcieńczony (zob. zad. 4 i 12). Wyprowadzić związek między ułamkiem molowym gazu w roztworze i ciśnieniem gazu nad roztworem w przypadku, gdy $A$ jest substancją nielotną. Następnie przyjąć, że $A$ to woda, a $B$ tlen i obliczyć stosunek objętości, którą tlen rozpuszczony w wodzie zajmowałby w stanie gazowym, do objętości wody w temperaturze 25 °C. Wskazówka. Założyć, że stężenie gazu w cieczy jest małe, a gaz nad roztworem jest gazem doskonałym.

14. Naczynie jest podzielone na dwie części półprzepuszczalną błoną: przepuszczalną dla cząsteczek substancji $A$, a nieprzepuszczalną dla cząsteczek substancji $B$. W jednej części znajduje się czysta substancja $A$ (rozpuszczalnik), a w drugiej roztwór $A + B$. Wyprowadzić wzór na ciśnienie osmotyczne $\Pi$, czyli różnicę ciśnień między czystym $A$ i roztworem $A+B$, zakładając, że $A$ tworzy z $B$ roztwór doskonały. Wskazówka. Przyjąć, że $\Pi$ jest małe.

15. Rozpuściliśmy masę $m$ polietyloglikolu o masie cząsteczkowej $M$ gramów w objętości $V$ wody. Naczynie połączyliśmy półprzepuszczalną błoną (nieprzepuszczalną dla polimeru) z cienką kapilarą wypełnioną czystą wodą (o gęstości masy $\rho$). Na jaką wysokość $h$ podniesie się woda w kapilarze, jeśli temperatura roztworu wynosi $T$? Wskazówka. Przyjąć, że roztwór jest silnie rozcieńczony i skorzystać z zad. 14.

16. Załóżmy, że mamy roztwór lotnego składnika $A$ (rozpuszczalnik) z nielotnym składnikiem $B$, tak że w parze nad roztworem obecny jest tylko składnik $A$. Wyprowadzić wzór na nachylenie linii składu cieczy, $x_A^c = x_A^c(T)$, przy stałym ciśnieniu $p$, czyli $(\partial x_A^c/\partial T)_p$. Wskazówka. Przyjąć, że $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały.

17. Korzystając z wyniku poprzedniego zadania wyprowadzić

wyrażenie na temperaturę wrzenia roztworu $A$ z nielotną substancją $B$. Temperatura wrzenia czystego rozpuszczalnika $A$ pod ciśnieniem $p$ wynosi $T_A^*$, a entalpia przemiany ciecz-para dla $A$ to $\Delta h_A^*$. Wskazówka. Przyjąć, że roztwór jest doskonały, stężenie $B$ niewielkie, a $\Delta h_A^*$ nie zależy od temperatury.

18. Temperatura wrzenia czystego benzenu pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi $353,2\,\mathrm{K}$, a jego stala ebulioskopowa to $\mathcal{K}_e = 2,53\,\mathrm{K}/(\mathrm{mol\ kg}^{-1})$ (zob. zad. 17). Do benzenu dodano substancji nielotnej $B$ o masie cząsteczkowej $M_B = 64\,\mathrm{g/mol}$, w wyniku czego powstała mieszanina o masie $m = 100\,\mathrm{g}$. Jaka jest masa nielotnego składnika, jeśli temperatura wrzenia roztworu wynosi $355\,\mathrm{K}$?

19. Pokazać w analogiczny sposób jak w zadaniach 16 i 17, że roztwór, w którym niewielka ilość substancji $B$ została rozpuszczona w ciekłym rozpuszczalniku $A$, krzepnie w niższej temperaturze niż czysty rozpuszczalnik. Wskazówka. Przyjąć, że $A$ tworzy z $B$ roztwór doskonały, który krystalizuje w postaci czystej substancji $A$.

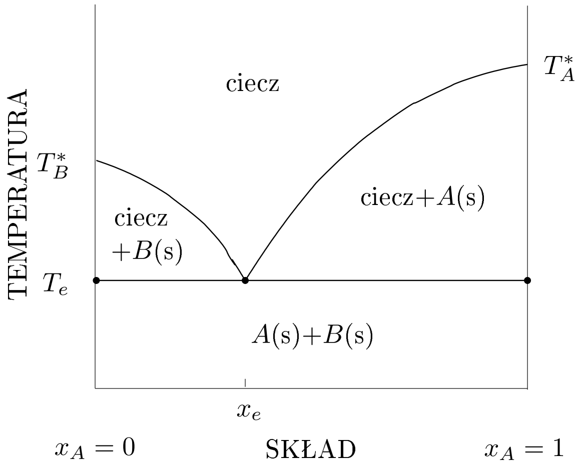
20. Po dodaniu 24 g etanolu ($C_2H_5OH$) do 1 kg wody temperatura krzepnięcia roztworu wynosi $-0,97\,^\circ\mathrm{C}$. Obliczyć stałą krioskopową wody.

21. Stała krioskopowa, $\mathcal{K}_k$, dla kwasu octowego ($CH_3COOH$) wynosi $3{,}70\,\mathrm{K}/(\mathrm{mol\ kg}^{-1})$. Jaką ilość acetonu ($(CH_3)_2CO$) należy rozpuścić w 1,5 kg kwasu octowego, aby temperatura krzepnięcia roztworu była niższa o 0,5 K od temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika?

22. Naftalen topi się w temperaturze 352,3 K, a jego ciepło topnienia wynosi 19,0 kJ/mol. Oszacować rozpuszczalność naftalenu (stężenie, przy którym wytrąci się ciało stałe) w benzenie w temperaturze 298 K. Wskazówka. Przyjąć następu-

jące uproszczenia: (1) ciało stałe, które wytrąca się z roztworu, to czysty naftalen, (2) roztwór naftalenu w benzenie jest roztworem doskonałym, (3) entalpia topnienia naftalenu nie zależy od temperatury.

23. Eutektykiem prostym nazywa się mieszaninę substancji $A$ i $B$, które są całkowicie mieszalne (w dowolnych proporcjach) w fazie ciekłej i całkowicie niemieszalne w fazie stałej. Na diagramie fazowym eutektyka prostego (Rys. 9.3) punkt o współrzędnych $(x_e, T_e)$ nazywa się punktem eutektycznym. Ciekły roztwór o składzie eutektycznym, $x_A^c = x_e$, krzepnie tak jak czysta substancja, w stałej temperaturze $T_e$. Jest to punkt, w którym ciecz współistnieje jednocześnie z fazą stałą czystej substancji $A$ i czystej substancji $B$. Załóżmy, że substancje $A$ i $B$ tworzą eutektyk prosty o skła-




Rysunek 9.3: Wykres fazowy dla eutektyka prostego. Obszary: ciecz + $A$(s) oraz ciecz + $B$(s) oznaczają obszary dwufazowe ciecz-ciało stałe, a $A$(s) + $B$(s) oznacza obszar dwufazowy, w którym w równowadze są fazy stałe czystych substancji $A$ i $B$. Skład $x_e$ oraz temperatura $T_e$ określają punkt eutektyczny.

dzie eutektycznym $x_e = 0,4$. Temperatura punktu eutektycznego, $T_e$, wynosi 90% temperatury krzepnięcia składnika $A$, $T_A^*$, oraz 84% temperatury krzepnięcie składnika $B$, $T_B^*$. Wyznaczyć stosunek entalpii topnienia czystych składników, $\Delta h_A^*/\Delta h_B^*$, przyjmując, że w fazie ciekłej $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały, oraz że entalpie topnienia czystych składników nie zależą od temperatury.

24. Znaleźć postać nadmiarowych potencjałów chemicznych dla dwuskładnikowego roztworu prostego ($g^E = g_{AB}x_Ax_B$) oraz pokazać, że $\mu_A^E$ i $\mu_B^E$ spełniają równanie Gibbsa-Duhema przy ustalonych $T$ i $p$. Następnie wyznaczyć współczynniki aktywności $\gamma_A$ i $\gamma_B$.

25. W temperaturze 298 K ciśnienie pary nad czystą cieczą $A$ wynosi 0,031 bar, a nad czystą cieczą $B$ $0,029$ bar. W roztworze $A+B$ o składzie $x_A^c = 0,2$ ciśnienia cząstkowe składników w parze wynoszą, odpowiednio, $p_A = 0,018$ bar oraz $p_B = 0,023$ bar. Wyznaczyć aktywności oraz współczynniki aktywności obu składników w roztworze. Zachowanie którego składnika jest bliższe prawu Raoulta?

26. Mieszanina dwuskładnikowa $A + B$ tworzy azeotrop, przy czym w punkcie azeotropowym skład cieczy w temperaturze 298 K wynosi $x_A^c = x_A^a = 0,70$. Przyjmując, że mieszanina jest roztworem prostym, oraz że stosunek prężności pary nad czystymi cieczami w $T = 298$ K wynosi $p_A^*/p_B^* = 2,5$, wyznaczyć wartość parametru $g_{AB}$. Czy jest to azeotrop dodatni, czy ujemny? Wskazówka. Założyć, że $g_{AB}$ nie zależy od ciśnienia.

27. W pewnej temperaturze $T$ współczynnik $g_{AB}(T) = 0,9RT$. Czy roztwór prosty o tej wartości $g_{AB}$ jest mieszaniną azeotropową, jeśli stosunek prężności pary czystych składników wynosi w tej temperaturze $p_A^*/p_B^* = 3$?

28. Stosując model roztworu prostego pokazać, że w mieszaninie dwuskładnikowej luka mieszalności jest możliwa tylko

w przypadku dodatnich odchyleń od doskonałości, czyli takich, dla których $g^E > 0$). Następnie wyprowadzić równanie na temperaturę krytyczną i określić skład mieszaniny w punkcie krytycznym.

29. Dwie ciecze pod ciśnieniem atmosferycznym tworzą roztwór prosty, dla którego

$$g_{AB}(T)/RT = -2(T - T_0)^2/\mathrm{K}^2 + 5(T - T_0)/\mathrm{K},$$

gdzie $T_0$ jest pewną temperaturą odniesienia (temperatura jest wyrażona w kelvinach). Sprawdzić, czy istnieje luka mieszalności, a jeśli tak, to jaki jest kształt krzywej mieszalności, ile jest punktów krytycznych i jakie są wartości temperatur krytycznych.

## 9.4 Rozwiązania

1. Zgodnie z definicją cząstkowych wielkości molowych mamy

$$V = n_A v_A + n_B v_B = n(x_A v_A + x_B v_B),$$

gdzie $V$ jest objętością roztworu. Ponieważ $v_A$, $v_B$ i $x_B$ są dane, pozostaje wyznaczyć $n = n_A + n_B$. Masa roztworu, $m$, dana jest związkiem:

$$\begin{aligned} m &= n_A M_A + n_B M_B = n(x_A M_A + x_B M_B) \\ &= n(0,55 \cdot 58 + 0,45 \cdot 118)\,\mathrm{g/mol} = n \cdot 85\,\mathrm{g/mol}, \end{aligned}$$

więc dla $m = 0,85\,\mathrm{kg}$ mamy $n = 10$ moli. Dla $V$ dostajemy:

$$V = 10(0,55 \cdot 74 + 0,45 \cdot 80)\,\mathrm{cm}^3 = 767\,\mathrm{cm}^3.$$

2. Wyprowadźmy najpierw ten związek dla czystej substancji. Ponieważ entalpia $H = U + pV$, skąd

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn,$$

więc
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n}.$$
Z kolei entalpia swobodna $G = H - TS$ i
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$
skąd
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$$
oraz
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = -T^2\left(\frac{\partial V/T}{\partial T}\right)_{p,n}.$$

Żeby otrzymać wielkości molowe: $h = H/n$ oraz $v = V/n$, trzeba podzielić obie strony powyższej równości przez liczbę moli, $n$. Zauważmy, że w tym przypadku $h$ jest także cząstkową wielkością molową, bo $H(T,p,n) = nh(T,p)$, skąd
$$\left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,p} = h.$$

Tak więc w przypadku czystej substancji entalpia molowa i cząstkowa entalpia molowa to ta sama wielkość; to stwierdzenie dotyczy też innych wielkości molowych: objętości, entalpii swobodnej, itd.

Przejdźmy teraz do układu wieloskładnikowego. Zgodnie z ogólną definicją cząstkowej wielkości molowej mamy
$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}},$$
przy czym teraz $h_i \neq h = H/n$, gdzie $n$ oznacza całkowitą liczbę moli. Dla różniczki entalpii mamy wzór:
$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i.$$

Stąd

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial p}\right)_{T,n_{j\neq i}},$$

przy czym

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_1,\ldots,n_r} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_1,\ldots,n_r}.$$

Korzystając z różniczki entalpii swobodnej,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{r} \mu_i dn_i,$$

dostajemy związek

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_1,\ldots,n_r} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_1,\ldots,n_r},$$

skąd, podobnie jak dla czystej substancji,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_1,\ldots,n_r} = -T^2\left(\frac{\partial V/T}{\partial T}\right)_{p,n_1,\ldots,n_r}.$$

Następnie różniczkując obie strony powyższej równości po $n_i$, przy ustalonych $T$, $p$ i liczbach moli pozostałych składników, dostajemy

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p}\right)_{T,x} = -T^2\left(\frac{\partial^2 V/T}{\partial T \partial n_i}\right)_{p,n_{j\neq i}} = -T^2\left(\frac{\partial v_i/T}{\partial T}\right)_{p,x},$$

gdzie wykorzystaliśmy definicję cząstkowej objętości molowej, $v_i$.

3. Przypomnijmy, że równanie Gibbsa-Duhema dla stałych $T$ i $p$ ma postać:

$$\sum_{i=1}^{r} x_i d\mu_i = 0.$$

Z założonej postaci potencjału chemicznego: $\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln x_i$, wynika, że dla ustalonych $T$ i $p$ mamy $d\mu_i = RT dx_i/x_i$, skąd

$$\sum_{i=1}^{r} x_i d\mu_i = RT \sum_{i=1}^{r} dx_i = RT d \sum_{i=1}^{r} x_i = 0,$$

bo ułamki molowe sumują się do jedności. Pokazuje to, że równanie Gibbsa-Duhema jest rzeczywiście spełnione.

4. Z równania Gibbsa-Duhema przy stałych $T$ i $p$ : $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$, i postaci potencjału chemicznego $\mu_A$ wynika, że

$$RT dx_A + x_B d\mu_B = 0,$$

gdy $x_A \to 1$. Ponieważ $dx_A = -dx_B$, więc

$$d\mu_B = RT dx_B/x_B, \tag{9.19}$$

dla $x_B \to 0$. Łatwo sprawdzić, że zależność różniczkowa (9.19) jest spełniona dla funkcji

$$\mu_B = \mu_B^\infty(T,p) + RT \ln x_B, \tag{9.20}$$

gdzie przez $\mu_B^\infty(T,p)$ oznaczyliśmy stałą całkowania, która zależy od temperatury i ciśnienia. Zauważmy, że chociaż $\mu_B$ ma formalnie taką samą postać jak $\mu_A$, to jednak stała $\mu_B^\infty$ nie jest potencjałem chemicznym czystej substancji $B$, jak mógłby sugerować wzór (9.20), jeśli roztwór nie jest doskonały w całym zakresie składów. Indeks $\infty$ ma podkreślić, że (9.20) obowiązuje tylko w granicy $x_B \to 0$, czyli w granicy nieskończonego rozcieńczenia. Roztwór, dla którego spełniona jest powyższa zależność, nazywa się roztworem doskonałym rozcieńczonym. W takim roztworze do rozpuszczalnika, $A$, stosuje się prawo Raoulta: $p_A = p_A^* x_A^c$, natomiast do substancji rozcieńczonej, $B$, stosuje się prawo Henry'ego: $p_B = K_B x_B^c$. Współczynnik proporcjonalności $K_B$ nosi nazwę stałej Henry'ego, przy czym $K_B \neq p_B^*$ (zob. zad. 12).

5. Z postaci potencjałów chemicznych wynika, że dla $T = const$ i $p = const$ mamy

$$\begin{aligned} x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = RT dx_A + x_A W'(x_B) dx_B \\ + RT dx_B + x_B W'(x_A) dx_A, \end{aligned}$$

gdzie $W'(x)$ oznacza pochodną. Po uwzględnieniu związków: $x_A + x_B = 1$ i $dx_B = -dx_A$ dostajemy

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = [(1 - x_A)W'(x_A) - x_A W'(1 - x_A)]dx_A.$$

Ponieważ $W(x) = \sum_{n=1}^{N} W_n x^n$, więc prawa strona powyższego równania znika, gdy

$$\sum_{n=1}^{N} n W_n [(1 - x_A)x_A^{n-1} - x_A(1 - x_A)^{n-1}] = 0.$$

Łatwo pokazać, że wyrażenie w nawiasach znika tylko, gdy $n = 2$, więc wielomian musi mieć postać: $W(x) = W_2 x^2$, gdzie w ogólności $W_2$ zależy od $T$ i $p$.

6. Zgodnie z definicją swobodnej entalpii mieszania mamy:

$$\begin{aligned} G^M/n = x_A(\mu_A - \mu_A^*) + x_B(\mu_B - \mu_B^*) = RT(x_A \ln x_A \\ + x_B \ln x_B) + x_A W(x_B) + x_B W(x_A). \end{aligned}$$

Po uwzględnieniu postaci wielomianu: $W(x) = W_2 x^2$, oraz tożsamości: $x_A x_B^2 + x_B x_A^2 = x_A x_B(x_A + x_B) = x_A x_B$, dostajemy:

$$G^M/n = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + W_2\, x_A x_B.$$

7. Liczymy $x_A dv_A + x_B dv_B$, podstawiając wyrażenia na $v_A$ i $v_B$:

$$\begin{aligned} x_A dv_A + x_B dv_B = x_A[2ax_B - 2(a - b)x_B^2]dx_B + x_B[2bx_A \\ + 2(a - b)x_A^2]dx_A = 2x_A x_B[-a + (a - b)(1 - x_A) \\ + b + (a - b)x_A]dx_A = 0. \end{aligned}$$

Objętość molowa mieszania dana jest wzorem:

$$v^M = V^M/n = x_A(v_A - v_A^*) + x_B(v_B - v_B^*),$$

gdzie $V^M$ jest objętością mieszania. Po podstawieniu $v_A$ i $v_B$ dostajemy:

$$v^M = x_A x_B \left[ a x_B + b x_A + \frac{2}{3}(a-b)(x_A^2 - x_B^2) \right].$$

Następnie wykorzystujemy związek $x_A + x_B = 1$, co daje

$$v^M = \frac{x_A x_B}{3}[(2a+b)x_A + (a+2b)x_B].$$

8. Ze wzoru na entropię mieszania dla mieszaniny doskonałej, $S^M = -nR\sum_i x_i \ln x_i$, dostajemy po podstawieniu wartości ułamków molowych:

$$S^M/n = -8,314 \cdot (0,781 \cdot \ln 0,781 + 0,21 \cdot \ln 0,21 + 0,009 \cdot \ln 0,009)\,\mathrm{J/(K\ mol)} = 4,682\,\mathrm{J/(K\ mol)}\,.$$

9. Skład cieczy, $x_A^c$, znajdujemy ze wzoru: $p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A^c$, który dla $p = (p_A^* + p_B^*)/2$ daje $x_A^c = 0,5$. Związek między składem cieczy, $x_A^c$, i składem pary, $x_A^g$, wynika z prawa Raoulta: $p_A = p_A^* x_A^c$, i prawa Daltona: $p_A = p x_A^g$, skąd

$$x_A^g = x_A^c \frac{p_A^*}{p} = \frac{p_A^*}{p_A^* + p_B^*}\,.$$

10. Jeśli ustalone jest ciśnienie zewnętrzne $p$ (zazwyczaj jest to ciśnienie atmosferyczne), to temperatura współistnienia ciecz-para odpowiadająca temu ciśnieniu nazywa się temperaturą wrzenia. W tym zadaniu chodzi więc o związek pomiędzy temperaturą wrzenia roztworu $A+B$ oraz jego składem (skład cieczy), $x_A^c$, i składem pary nad roztworem, $x_A^g$.

Zgodnie z prawem Raoulta (zob. (9.6) i (9.7)) linia składu cieczy dana jest związkiem:

$$p = p_B^*(T) + [p_A^*(T) - p_B^*(T)]x_A^c, \tag{9.21}$$

gdzie ciśnienia $p_A^*(T)$ i $p_B^*(T)$ odpowiadają współistnieniu ciecz-para dla czystych składników $A$ i $B$ w temperaturze $T$. Wyznaczając z (9.21) $x_A^c$, dostajemy

$$x_A^c = \frac{p - p_B^*(T)}{p_A^*(T) - p_B^*(T)}. \tag{9.22}$$

Jak widać, przy ustalonym ciśnieniu zewnętrznym $p$ skład cieczy jest funkcją temperatury. Żeby ją wyznaczyć musimy znać linie współistnienia ciecz-para dla czystych składników.

Jak wiemy, dla czystej substancji z równania Clausiusa-Clapeyrona wynika, że jeśli entalpia parowania, $\Delta h$, nie zależy od temperatury, to ciśnienie na linii współistnienia ciecz-para, $p_w$, dane jest wzorem (zob. rozdz. 8 zad. 10)

$$p_w(T) = p_w(T_0)\exp[(\Delta h/R)(1/T_0 - 1/T)],$$

gdzie $T_0$ jest temperaturą odniesienia. Zastosujmy ten wzór do czystego składnika $A$, podstawiając za $p_w$ ciśnienie $p_A^*$, a za $\Delta h$ entalpię parowania czystego $A$, $\Delta h_A^*$. Jako temperaturę odniesienia przyjmijmy temperaturę wrzenia czystego $A$ pod ciśnieniem $p$ i oznaczmy ją symbolem $T_A^*$. Z definicji temperatury wrzenia mamy $p = p_A^*(T_A^*)$, zatem

$$p_A^*(T) = p\,\mathrm{e}^{(\Delta h_A^*/R)(1/T_A^* - 1/T)}.$$

Postępując analogicznie ze składnikiem $B$, dostajemy

$$p_B^*(T) = p\,\mathrm{e}^{(\Delta h_B^*/R)(1/T_B^* - 1/T)},$$

gdzie $T_B^*$ oznacza temperaturę wrzenia czystego $B$ pod ciśnieniem $p$. Po podstawieniu $p_A^*(T)$ i $p_B^*(T)$ do (9.22) otrzymujemy:

$$x_A^c = \frac{1 - \mathrm{e}^{(\Delta h_B^*/R)(1/T_B^* - 1/T)}}{\mathrm{e}^{(\Delta h_A^*/R)(1/T_A^* - 1/T)} - \mathrm{e}^{(\Delta h_B^*/R)(1/T_B^* - 1/T)}}.$$

Jest to szukany związek między temperaturą wrzenia roztworu pod ustalonym ciśnieniem $p$ i składem cieczy.

Żeby znaleźć skład pary nad roztworem, $x_A^g$, korzystamy ze związku $x_A^g = p_A/p$ (prawo Daltona), gdzie $p_A$ oznacza cząstkowe ciśnienie pary składnika $A$, a następnie z prawa Raoulta: $p_A = p_A^* x_A^c$, skąd

$$x_A^g = \mathrm{e}^{(\Delta h_A^*/R)(1/T_A^* - 1/T)} x_A^c.$$

Uzyskanie odwrotnych zależności, czyli temperatury w funkcji składu cieczy lub pary, wymaga rozwinięcia funkcji wykładniczej, tj. $\mathrm{e}^y \approx 1+y$, pod warunkiem, że argument $y$ jest dostatecznie mały. Ponieważ $1/T_A^* - 1/T \approx (T - T_A^*)/(T_A^*)^2$, więc np. dla $\Delta h_A^* = 20\,\mathrm{kJ}$ i $T_A^* = 300\,\mathrm{K}$ dostajemy

$$\frac{\Delta h_A^*}{R(T_A^*)^2} = 0,027\,\mathrm{K}^{-1}.$$

Dla różnicy $T - T_A^*$ wynoszącej kilka stopni argument funkcji wykładniczej jest rzeczywiście niewielki. Ma to miejsce wówczas, gdy temperatury $T_A^*$ i $T_B^*$ nie różnią się zbytnio. Jako proste ćwiczenie pozostawiamy czytelnikowi odwrócenie zależności $x_A^c = x_A^c(T)$ oraz $x_A^g = x_A^g(T)$ w przypadku, gdy argument funkcji wykładniczej jest niewielki, więc $\mathrm{e}^y \approx 1 + y$.

11. Korzystamy z wyników poprzedniego zadania. Dla czystych substancji dostajemy: $p_A^*(T)/p = 1,224$, $p_B^*(T)/p = 0,788$. Dla roztworu $A + B$ skład cieczy znajdujemy z prawa Raoulta, a skład pary z prawa Daltona; stąd: $x_A^c = 0,486$ i $x_A^g = 0,595$. Jak widać, skład pary jest przesunięty w stosunku do składu cieczy w stronę bardziej lotnego składnika $A$, czyli tego, który w stanie czystym wrze w niższej temperaturze.

12. Musimy najpierw przeliczyć stężenie tlenu w wodzie z mg/l na ułamek molowy. Przyjmujemy, że woda to składnik $A$,

a tlen to składnik $B$. Ponieważ roztwór jest rozcieńczony, więc stężenie tlenu w roztworze w równowadze ciecz-gaz, $x_B^c \ll 1$, skąd dostajemy

$$x_B^c \approx n_B/n_A = v_A^* n_B/V_A,$$

gdzie $V_A$ oznacza objętość wody. Objętość molowa wody $v_A^* = 0,018\,\mathrm{l/mol}$. Natomiast stężenie 4 mg $O_2$ na litr odpowiada $n_B/V_A = 1,25 \times 10^{-4}$ mol/l, czyli

$$x_B^c = 0,018 \cdot 1,25 \times 10^{-4} = 2,25 \times 10^{-6}.$$

Mnożąc $x_B^c$ przez stałą Henry'ego dla tlenu w wodzie, $K_B$, dostajemy ciśnienie cząstkowe tlenu nad powierzchnią wody:

$$p_B = 3,3 \times 10^7 \cdot 2,25 \times 10^{-6}\,\mathrm{Tr} = 74,25\,\mathrm{Tr}.$$

Jest to ciśnienie niezbędne do utrzymania założonego stężenia tlenu w wodzie w temperaturze 25 °C.

13. Dla roztworu doskonałego rozcieńczonego stosuje się prawo Henry'ego (do substancji rozpuszczonej $B$). Stężenie gazu w cieczy wynosi więc

$$x_B^c = p_B/K_B,$$

gdzie $p_B$ to ciśnienie cząstkowe $B$ nad roztworem, a $K_B$ oznacza stałą Henry'ego. Zgodnie z prawem Daltona $p_B = p x_B^g$, gdzie $p$ jest całkowitym ciśnieniem pary nad roztworem, a $x_B^g$ ułamkiem molowym $B$ w parze. Skoro ropuszczalnik $A$ jest substancją nielotną, to można przyjąć, że $x_A^g = 0$, czyli $x_B^g = 1$, skąd $p_B = p$ i

$$x_B^c = p/K_B. \tag{9.23}$$

Skorzystamy teraz z założenia, że $x_B^c \ll 1$, więc

$$x_B^c \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{V_B}{v_B^*}\frac{v_A^*}{V_A}, \tag{9.24}$$

gdzie $V_A$, $V_B$ są objętościami czystych składników, a $v_A^*$ i $v_B^*$ ich objętościami molowymi. Ponadto dla gazu doskonałego mamy $pv_B^* = RT$, zatem łącząc (9.23) z (9.24), otrzymujemy

$$\frac{V_B}{v_B^*}\frac{v_A^*}{V_A} = \frac{V_B}{V_A}\frac{pv_A^*}{RT} = \frac{p}{K_B}\,,$$

skąd

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{RT}{K_B v_A^*}\,.$$

Podstawiając wartości: $K_B = 3,3 \times 10^7$ Tr oraz $v_A^* = 0,018$ l/mol, dla $T = 298\,\mathrm{K}$, dostajemy (1 Tr = 133,322 Pa):

$$V_B/V_A = \frac{8,314 \cdot 298\,\mathrm{J/mol}}{3,3 \times 10^7 \cdot 133,322\,\mathrm{Pa} \cdot 0,018\,\mathrm{l/mol}} = 0,031\,.$$

14. Czysty rozpuszczalnik i roztwór tworzą dwie fazy, które są w równowadze w obecności błony półprzepuszczalnej. Ponieważ błona przepuszcza tylko cząsteczki $A$, więc warunek równości potencjałów chemicznych dotyczy tylko tego składnika; ma on postać:

$$\mu_A^*(T,p) = \mu_A(T,p+\Pi), \tag{9.25}$$

gdzie $\mu_A^*$ oznacza potencjał chemiczny czystego $A$, a $\mu_A$ oznacza potencjał chemiczny $A$ w roztworze z $B$. Zauważmy, że różnica ciśnień $\Pi$ bierze się stąd, że na mocy równania Gibbsa-Duhema (równanie (8.4)) zmienne: $T$, $p$, $\mu_A$ i $\mu_B$ nie są od siebie niezależne. Wobec tego, gdyby oprócz $T$ i $\mu_A$ również ciśnienia w obu częściach naczynia były równe, to także potencjał chemiczny $B$ musialby być taki sam. To jest jednak niemożliwe ze względu na obecność błony półprzepuszczalnej. Żeby wyrazić potencjał chemiczny $A$ w roztworze, korzystamy z założenia o doskonałości roztworu:

$$\mu_A(T,p+\Pi) = \mu_A^*(T,p+\Pi) + RT\ln x_A.$$

Tak więc warunek (9.25) przyjmuje postać:

$$\mu_A^*(T, p + \Pi) - \mu_A^*(T, p) = -RT \ln x_A. \tag{9.26}$$

Następnie korzystamy z założenia, że różnica ciśnień jest nieduża i rozwijamy $\mu_A^*$ wokół $\Pi = 0$:

$$\begin{aligned} \mu_A^*(T, p + \Pi) - \mu_A^*(T, p) &\approx \left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial p}\right)_T \Pi \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_A^*}{\partial p^2}\right)_T \Pi^2 &= v_A^* \Pi \left(1 - \frac{1}{2}\kappa_T \Pi\right) \approx v_A^* \Pi, \end{aligned} \tag{9.27}$$

gdzie $v_A^*$ jest objętością molową czystego rozpuszczalnika, a $\kappa_T$ jego ściśliwością izotermiczną. Na ogół pomija się wyraz kwadratowy w $\Pi$, co jest uzasadnione, jeśli $\kappa_T \Pi/2 \ll 1$. Ostatecznie, ciśnienie osmotyczne wyraża się prostym wzorem:

$$\Pi = -\frac{RT \ln x_A}{v_A^*}, \tag{9.28}$$

który otrzymujemy ze związków (9.26) i (9.27).

15. Słupek wody w kapilarze, wznoszący się powyżej powierzchni roztworu, odpowiada ciśnieniu osmotycznemu $\Pi$, przy czym

$$\Pi = \rho g h, \tag{9.29}$$

gdzie $g$ oznacza przyspieszenie ziemskie. Jeśli roztwór jest silnie rozcieńczony, to

$$\begin{aligned} \ln x_A = \ln(1 - x_B) &\approx -x_B = -n_B/n \\ &\approx -n_B/n_A = -n_B v_A^*/V, \end{aligned} \tag{9.30}$$

gdzie $A$ oznacza rozpuszczalnik, a $B$ substancję rozpuszczoną. Po podstawieniu (9.30) do (9.28) dostajemy:

$$\Pi = \frac{RT n_B}{V} = \frac{RT m}{VM}. \tag{9.31}$$

Wysokość słupa wody w kapilarze, $h$, wyznaczamy z równań (9.29) i (9.31), skąd

$$h = \frac{RTm}{VM\rho g}\,.$$

Zauważmy, że wzór ten można też wykorzystać do wyznaczenia masy cząsteczkowej, $M$, mianowicie

$$M = \frac{RTm}{V\rho gh}\,.$$

16. Substancja $B$ jest nielotna, więc warunek równowagi ciecz-para przyjmuje postać:

$$\mu_A^c(T,p,x_A^c) = \mu_A^g(T,p,x_A^g) = \mu_A^{*g}(T,p), \tag{9.32}$$

bo przyjęliśmy $x_B^g = 0$, czyli $x_A^g = 1$; $\mu_A^{*g}$ oznacza potencjał chemiczny czystej substancji $A$ w fazie gazowej. Dla roztworu doskonałego mamy ponadto:

$$\mu_A^c = \mu_A^{*c}(T,p) + RT\ln x_A^c. \tag{9.33}$$

Biorąc następnie różniczkę obu stron równości $\mu_A^c = \mu_A^{*g}$, przy stałym $p$, dostajemy

$$(-s_A^{*c} + R\ln x_A^c)dT + RTd\ln x_A^c = -s_A^{*g}dT, \tag{9.34}$$

przy czym skorzystaliśmy ze związku termodynamicznego $(\partial\mu/\partial T)_p = -s$, gdzie $s$ jest entropią molową. Z równości (9.34) wynika związek:

$$\left(\frac{\partial \ln x_A^c}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta s_A^* + R\ln x_A^c}{RT}\,, \tag{9.35}$$

gdzie $\Delta s_A^* = s_A^{*g} - s_A^{*c}$ oznacza różnicę entropii molowych fazy gazowej i ciekłej dla czystej substancji $A$ w temperaturze $T$. Należy jednak pamiętać, że $T$ różni się od temperatury przemiany ciecz-para dla czystego rozpuszczalnika $A$

pod ciśnieniem $p$, czyli $T_A^*$ (temperatura wrzenia czystego rozpuszczalnika). Rzeczywiście z połączenia (9.32) z (9.33) wynika, że

$$\Delta\mu_A^* = \mu_A^{*g}(T,p) - \mu_A^{*c}(T,p) = RT \ln x_A^c < 0,$$

dla $x_A^c \neq 1$, czyli $\mu_A^{*c}(T,p) > \mu_A^{*g}(T,p)$. To oznacza, że w temperaturze $T$, w której zachodzi wrzenie roztworu pod ciśnieniem $p$, czysty rozpuszczalnik byłby już w fazie gazowej. Jeśli jednak temperatura $T$ nie różni się zbytnio od $T_A^*$, to potencjał chemiczny $\mu_A^{*c}(T,p)$ odpowiada tzw. przegrzanej cieczy. Taka ciecz nie jest wprawdzie w równowadze termodynamicznej z parą, gdyż stosunkowo niewielkie zaburzenie może spowodować gwałtowną przemianę całej cieczy w parę, niemniej można ją otrzymać w warunkach laboratoryjnych. Podobnie można uzyskać przechłodzoną parę, której potencjał chemiczny jest wyższy od potencjału chemicznego cieczy o tej samej temperaturze i ciśnieniu.

Zauważmy dalej, że dla entalpii molowej czystego rozpuszczalnika mamy $h_A^* = Ts_A^* + \mu_A^*$, więc przy ustalonej temperaturze $T$

$$\Delta h_A^* = T\Delta s_A^* + \Delta\mu_A^* = T\Delta s_A^* + RT \ln x_A^c.$$

Po wstawieniu tego związku do (9.35) mamy ostatecznie

$$\left(\frac{\partial \ln x_A^c}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta h_A^*}{RT^2}\,. \tag{9.36}$$

Formalnie w tym wzorze $\Delta h_A^*$ było liczone dla temperatury wrzenia roztworu, $T$. Jednak możemy pominąć niewielką różnicę między temperaturami wrzenia roztworu i czystego rozpuszczalnika, i podstawić wartość $\Delta h_A^*$ odpowiadającą temperaturze $T_A^*$.

17. Musimy po prostu scałkować równanie (9.36) z poprzedniego zadania przy założeniu, że $\Delta h_A^*$ nie zależy od temperatury. Całkując od temperatury $T_A^*$ do $T$, dostajemy:

$$\ln x_A^c = \frac{\Delta h_A^*}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^*}\right). \tag{9.37}$$

Ponieważ entalpia parowania rozpuszczalnika, $\Delta h_A^*$, jest dodatnia, więc ze wzoru (9.37) wynika, że roztwór wrze w wyższej temperaturze niż czysty rozpuszczalnik, czyli $T > T_A^*$. (Zauważmy, że taki sam wzór wynika z rozwiązania zadania 10, gdy położymy $p_B^* = 0$, czyli $p = p_A = p_A^* x_A^c$.) Wykorzystamy teraz dwa założenia: (1) $x_B^c$ jest małe, więc

$$\ln x_A^c = \ln(1 - x_B^c) \approx -x_B^c, \tag{9.38}$$

i (2) temperatura wrzenia, $T$, odpowiadająca $x_B^c$ jest bliska $T_A^*$, zatem

$$1/T - 1/T_A^* \approx -\Delta T/(T_A^*)^2, \tag{9.39}$$

gdzie $\Delta T = T - T_A^*$ określa przesunięcie temperatury wrzenia roztworu w stosunku do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Z połączenia (9.37), (9.38) i (9.39) dostajemy:

$$\Delta T = \frac{R(T_A^*)^2}{\Delta h_A^*}\, x_B^c \approx \frac{R(T_A^*)^2}{\Delta h_A^*}\,\frac{n_B}{n_A}. \tag{9.40}$$

W praktyce związek pomiędzy $\Delta T$ i stężeniem substancji $B$ zapisuje się często jako

$$\Delta T = \mathcal{K}_e m_B, \tag{9.41}$$

gdzie $m_B$ oznacza molalność substancji rozpuszczonej, $B$. Molalność to liczba moli substancji rozpuszczonej przypadająca na jednostkę masy rozpuszczalnika, czyli

$$m_B = \frac{n_B}{n_A M_A};$$

zwykle podaje się ją w kg/mol (jeśli wartość liczbową masy cząsteczkowej $M_A$ podzielimy przez 1000, to otrzymamy wartość molalności w kg/mol). Żeby wzory (9.40) i (9.41) zgadzały się, współczynnik $\mathcal{K}_e$, zwany stałą ebulioskopową, musi mieć postać:

$$\mathcal{K}_e = \frac{M_A R (T_A^*)^2}{\Delta h_A^*} \,.$$

Tak więc, jeśli entalpię przemiany wyrazimy w J/mol, stałą gazową w J/(K mol), temperaturę w K, a masę cząsteczkową (wyrażoną w g/mol) podzielimy przez 1000, to $\mathcal{K}_e$ będzie miała wymiar K/(mol kg$^{-1}$).

18. Molalność roztworu liczymy ze wzoru (9.41) (zob. zad. 17), skąd po podstawieniu danych

$$m_B = \Delta T/\mathcal{K}_e = 1,8/2,53\,\mathrm{mol/kg} = 0,711\,\mathrm{mol/kg}.$$

Z definicji molalności mamy $n_B/n_A = m_B M_A$, gdzie $M_A = 78\,\mathrm{g/mol}$ jest masą cząsteczkową benzenu, zatem $n_B/n_A = 0,055$. Ponieważ masa roztworu wynosi

$$\begin{aligned} m &= M_A n_A + M_B n_B = n_A(M_A + M_B n_B/n_A) \\ &= n_A\, 81,52\,\mathrm{g/mol}, \end{aligned}$$

więc dla $m = 100\,\mathrm{g}$ mamy $n_A = 1,227\,\mathrm{mol}$, $n_B = 0,067\,\mathrm{mol}$. Masa nielotnego składnika wynosi więc

$$M_B n_B = 64 \cdot 0,067 = 4,29\,\mathrm{g}.$$

19. Ponieważ składnik $B$ nie jest obecny w ciele stałym, więc warunek równowagi ciecz-ciało stałe ma postać:

$$\mu_A^c(T, p, x_A^c) = \mu_A^s(T, p, x_A^s) = \mu_A^{*s}(T, p),$$

gdzie $\mu_A^{*s}$ oznacza potencjał chemiczny czystego rozpuszczalnika w fazie stałej. Wykorzystując doskonałość roztworu, dostajemy

$$\mu_A^{*c}(T,p) + RT \ln x_A^c = \mu_A^{*s}(T,p).$$

Dalej wyprowadzenie przebiega identycznie jak w przypadku równowagi ciecz-para dla roztworu ciekłego rozpuszczalnika $A$ z nielotną substancją $B$ (zob. zad. 16 i 17). Musimy jedynie wielkości odpowiadające gazowi zastąpić wielkościami odpowiadającymi fazie stałej. Wobec tego entalpię molową parowania, $h_A^{*g} - h_A^{*c}$, zastępujemy entalpią molową krzepnięcia, $h_A^{*s} - h_A^{*c} = -\Delta h_A^*$, gdzie przez $\Delta h_A^*$ oznaczyliśmy tu entalpię molową topnienia, która jest dodatnia. Tak więc mamy tylko zmianę znaku w stosunku do zjawiska wrzenia roztworu (por. wyrażenie (9.37)), tzn.

$$\ln x_A^c = \frac{\Delta h_A^*}{R}\left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T}\right),$$

czyli $T < T_A^*$, gdzie $T_A^*$ oznacza temperaturę krzepnięcia (topnienia) czystego rozpuszczalnika. Gdy zawartość składnika $B$ w roztworze jest mała, to przesunięcie temperatury przemiany ciecz-ciało stałe możemy zapisać w postaci analogicznej jak dla przemiany ciecz-gaz, tj.

$$\Delta T = \mathcal{K}_k m_B,$$

gdzie $m_B$ jest molalnością składnika $B$, a

$$\mathcal{K}_k = \frac{M_A R (T_A^*)^2}{\Delta h_A^*}.$$

nosi nazwę stałej krioskopowej. Zauważmy, że ze względu na obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu w stosunku do temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, tu przesunięcie temperatury jest zdefiniowane jako $\Delta T = T_A^* - T$, czyli jest dodatnie.

20. Liczymy najpierw liczbę moli etanolu (składnik $B$), którego masa cząsteczkowa $M_B = 46\,\mathrm{g/mol}$:

$$n_B = 24\,\mathrm{g}/M_B = 0,522\,\mathrm{mol},$$

a ponieważ masa rozpuszczalnika (wody) to 1 kg, więc molalność etanolu wynosi

$$m_B = 0,522\,\mathrm{mol/kg}.$$

Z kolei $\Delta T = 0,97\,\mathrm{K}$, więc dla stałej krioskopowej wody dostajemy wartość:

$$\mathcal{K}_k = \Delta T/m_B = 1,86\ \mathrm{K/(mol\ kg^{-1})}.$$

21. Molalność acetonu (składnik $B$) musi wynosić

$$m_B = \Delta T/\mathcal{K}_k = 0,5/3,70\,\mathrm{mol/kg},$$

więc liczba moli $B$ zawarta w 1,5 kg rozpuszczalnika to

$$n_B = m_B \cdot 1,5\,\mathrm{kg} = 0,203\,\mathrm{mol}.$$

Masa cząsteczkowa acetonu $M_B = 58\,\mathrm{g/mol}$, więc w 1,5 kg kwasu octowego należy rozpuścić 11,77 g acetonu.

22. Jak zwykle oznaczymy rozpuszczalnik symbolem $A$, a substancję rozpuszczoną symbolem $B$. Podobnie jak w zadaniu 19 chodzi o stan równowagi między ciekłym roztworem i ciałem stałym, z tym że tutaj ciało stałe tworzy substancja rozpuszczana (naftalen), a nie rozpuszczalnik. Poza tym rozumowanie przebiega analogicznie. Równość potencjałów chemicznych składnika $B$ w roztworze i w fazie stałej ma postać:

$$\mu_B^c = \mu_B^{*c}(T,p) + RT\ln x_B^c = \mu_B^{*s}(T,p),$$

przy czym wykorzystaliśmy założenie o doskonałości roztworu, oraz że faza stała to czysty składnik $B$. Ponieważ przyjęliśmy ponadto, że entalpia topnienia naftalenu nie zależy od temperatury, więc możemy napisać związek (zob. zad. 19):

$$\ln x_B^c = \frac{\Delta h_B^*}{R}\left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T}\right),$$

gdzie $T_B^*$ oznacza temperaturę topnienia czystej substancji $B$, a $\Delta h_B^*$ jej entalpię topnienia. Związek ten nazywa się linią rozpuszczalności substancji $B$ w ciekłym rozpuszczalniku. Określa on maksymalne stężenie substancji $B$ w roztworze (wyrażone ułamkiem molowym $x_B^c$) w temperaturze $T \leq T_B^*$, czyli stężenie roztworu nasyconego. Powyżej tego stężenia nadmiar substancji $B$ wytrąca się w postaci ciała stałego.

Dla danych z zadania dostajemy:

$$\ln x_B^c = \frac{19000}{8,314}\,(1/352,3 - 1/298) = -1,18\,.$$

Ułamek molowy naftalenu w roztworze nasyconym wynosi więc $x_B^c = 0,307$.

23. Zauważmy najpierw, że rozróżnienie między linią krzepnięcia i linią rozpuszczalności jest dosyć umowne (por. zad. 19 i 22), gdyż zależy tylko od tego, czy dany składnik jest rozpuszczalnikiem, czy substancją rozpuszczoną. W obu przypadkach określamy skład fazy ciekłej współistniejącej z fazą stałą, bądź to substancji $A$, bądź substancji $B$. Przy przyjętych założeniach obie linie krzepnięcia (rozpuszczalności) mają postać:

$$\ln x_A^c = \frac{\Delta h_A^*}{R}\left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T}\right),$$
$$\ln x_B^c = \frac{\Delta h_B^*}{R}\left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T}\right),$$

gdzie $x_B^c = 1 - x_A^c$. Jeżeli na jednej osi odłożymy $\ln x_A^c$, a na drugiej $1/T$, to otrzymamy linie, których nachylenia mają przeciwny znak. Punkt eutektyczny odpowiada punktowi przecięcia tych dwóch linii, przy czym temperatura $T_e$ leży poniżej temperatur topnienia (krzepnięcia) obu składników. Po podstawieniu danych z zadania mamy: $x_A^c = x_e = 0,4$, $x_B^c = 0,6$ oraz $T_e = 0,9T_A^* = 0,84T_B^*$, czyli $1/T_A^* = 0,9/T_e$, $1/T_B^* = 0,84/T_e$. Dostajemy stąd:

$$\ln 0,4 = -0,916 = \frac{\Delta h_A^*}{RT_e}(0,9-1) = -0,1\,\frac{\Delta h_A^*}{RT_e},$$
$$\ln 0,6 = -0,511 = \frac{\Delta h_B^*}{RT_e}(0,84-1) = -0,16\,\frac{\Delta h_B^*}{RT_e},$$

zatem stosunek entalpii topnienia wynosi:

$$\Delta h_A^*/\Delta h_B^* = 9,16/3,19 = 2,87.$$

24. Zauważmy najpierw, że

$$\frac{\partial}{\partial n_i} RT \sum_j n_j \ln x_j = RT \ln x_i,$$

bo

$$\sum_j n_j \frac{\partial}{\partial n_i}(\ln n_j - \ln n) = \sum_j (\delta_{ij} - x_j) = 0,$$

gdzie $\delta_{ij}$ oznacza deltę Kroneckera. Wobec tego z definicji nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa, $G^E$, wynika, że

$$\frac{\partial G^E}{\partial n_i} = \mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i = \mu_i^E. \tag{9.42}$$

Zgodnie z definicją roztworu prostego (zob. (9.11))

$$G^E = ng^E = ng_{AB}x_Ax_B = g_{AB}n_An_B/n,$$

skąd po podstawieniu do (9.42)

$$\mu_A^E = g_{AB}(n_B/n - n_A n_B/n^2) = g_{AB}x_B(1 - x_A) = g_{AB}x_B^2;$$

analogicznie $\mu_B^E = g_{AB}x_A^2$. Sprawdźmy teraz, czy $\mu_A^E$ i $\mu_B^E$ spełniają równanie Gibbsa-Duhema:

$$x_A d\mu_A^E + x_B d\mu_B^E = 0.$$

Przy ustalonych $T$ i $p$ mamy: $d\mu_A^E = 2g_{AB}x_B dx_B$ oraz $d\mu_B^E = 2g_{AB}x_A dx_A$, a ponieważ $dx_B = -dx_A$, więc równanie Gibbsa-Duhema jest spełnione przez nadmiarowe potencjały chemiczne.

Współczynniki aktywności wyznaczamy ze związku:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i,$$

skąd $\gamma_A = \exp(g_{AB}x_B^2/RT)$, $\gamma_B = \exp(g_{AB}x_A^2/RT)$ .

25. Żeby wyznaczyć aktywności, musimy skorzystać ze związku $p_i = p_i^* a_i^c$ (zob. (9.9)), gdzie $a_i^c$ oznacza aktywność $i$-tego składnika w cieczy. Dla składnika $A$ mamy:

$$a_A^c = p_A/p_A^* = 0,018/0,031 = 0,58\,,$$

a dla składnika $B$:

$$a_B^c = p_B/p_B^* = 0,023/0,029 = 0,79\,.$$

Współczynnik aktywności otrzymujemy, dzieląc aktywność przez ułamek molowy, więc: $\gamma_A^c = a_A^c/x_A^c = 0,58/0,2 = 2,9$, $\gamma_B^c = a_B^c/x_B^c = 0,79/0,8 = 0,99$. Współczynnik aktywności składnika $B$, czyli rozpuszczalnika (bo $x_B^c \gg x_A^c$) jest bardzo bliski jedności, więc dla tego składnika prawo Raoulta jest lepiej spełnione.

26. Z prawa Daltona mamy $p_A = px_A^g$, $p_B = px_B^g$, gdzie $p$ jest ciśnieniem pary nad roztworem, zatem (zob. (9.9))

$$px_A^g = p_A^* \gamma_A^c x_A^c, \qquad px_B^g = p_B^* \gamma_B^c x_B^c.$$

Ponieważ w punkcie azeotropowym skład pary jest taki sam jak skład cieczy, czyli $x_A^g = x_A^c = x_A^a$ oraz $x_B^g = x_B^c = x_B^a$, więc

$$p = p_A^* \gamma_A^c = p_B^* \gamma_B^c,$$

skąd

$$\gamma_B^c / \gamma_A^c = p_A^* / p_B^*.$$

Korzystając ze wzoru na współczynnik aktywności w roztworze prostym (zob. zad. 24) oraz ze związku $x_A + x_B = 1$, dostajemy:

$$\ln(p_A^*/p_B^*) = \ln(\gamma_B^c/\gamma_A^c) = g_{AB}(1 - 2x_A^a)/RT.$$

Stąd

$$\frac{g_{AB}}{RT} = \frac{\ln(p_A^*/p_B^*)}{1 - 2x_A^a} = -2,2907\,,$$

czyli $g_{AB} = -5675\,\mathrm{J/mol}$ dla $T = 298\,\mathrm{K}$. Ponieważ $g_{AB} < 0$, więc współczynniki aktywności są mniejsze od jedności, co oznacza, że odchylenie od prawa Raoulta jest ujemne.

27. Przyjmijmy najpierw, że jest to mieszanina azeotropowa. Wówczas skład w punkcie azeotropowym, $x_A^a$, wyznaczamy ze wzoru (zob. zad. 26):

$$1 - 2x_A^a = \frac{\ln(p_A^*/p_B^*)}{g_{AB}/RT} = \frac{\ln 3}{0,9} = 1,22.$$

Równość ta nie może być jednak spełniona, bo $0 < x_A^a < 1$, co oznacza, że nie jest to mieszanina azeotropowa.

28. Istnienie luki mieszalności oznacza utratę stabilności dyfuzyjnej w punkcie krytycznym, co odpowiada warunkowi (zob. (9.16) i (9.17))

$$\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_A x_B} + \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = 0.$$

Dla roztworu prostego $g^E = g_{AB}(T,p)x_A x_B$, więc

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_A^2}\right)_{T,p} = -2g_{AB}(T,p).$$

Warunek utraty stabilności dyfuzyjnej:

$$\frac{1}{x_A x_B} - \frac{2g_{AB}(T,p)}{RT} = 0\,,$$

może być spełniony tylko, gdy $g_{AB} > 0$, co oznacza $g^E > 0$, czyli w przypadku dodatnich odchyleń od doskonałości. Zakładając dalej dodatniość $g_{AB}$, zauważmy, że gdy $2g_{AB}/RT$ jest mniejsze od minimalnej wartości funkcji $1/x_A x_B$, która wypada w $x_A = 1/2$ i wynosi 4, czyli gdy

$$g_{AB}(T,p)/RT < 2,$$

to warunek stabilności dyfuzyjnej jest zawsze spełniony. Natomiast równość

$$g_{AB}(T,p)/RT = 2,$$

odpowiada temperaturze krytycznej, $T^{kr}$, gdyż warunek stabilności załamuje się w $T = T^{kr}$ tylko dla jednego składu – składu krytycznego $x_A^{kr} = 1/2$. Dla składów $x_A \neq x_A^{kr}$ warunek stabilności jest spełniony w $T = T^{kr}$.

29. Warunek na temperaturę krytyczną (zob. zad. 28) przybiera postać równania:

$$g_{AB}(T)/RT = -2\,\mathrm{K}^{-2}(T-T_0)^2 + 5\,\mathrm{K}^{-1}(T-T_0) = 2,$$

które ma dwa pierwiastki: $T_1 = T_0 + 0,5\,\mathrm{K}$ i $T_2 = T_0 + 2\,\mathrm{K}$, przy czym

$$g_{AB}/RT < 2 \text{ dla } T < T_1 \text{ i dla } T > T_2$$

oraz

$$g_{AB}/RT > 2 \text{ dla } T_1 < T < T_2.$$

Tak więc dla temperatur niższych od $T_1$ lub wyższych od $T_2$ warunek stabilności dyfuzyjnej jest spełniony, czyli składniki są całkowicie mieszalne, natomiast dla temperatur $T_1 < T < T_2$ istnieje luka mieszalności. Krzywa mieszalności jest zatem krzywą zamkniętą, $T_1$ jest dolną, a $T_2$ górną temperaturą krytyczną.

# Rozdział 10

# Równowaga w układach z reakcjami chemicznymi

## 10.1 Termochemia

Reakcjom chemicznym z reguły towarzyszy pewien efekt cieplny, wydzielanie albo pochłanianie ciepła. Jeżeli układ, w którym zachodzi reakcja, wydziela ciepło, mówimy o reakcji egzotermicznej, a gdy je pobiera – o reakcji endotermicznej. Analizą efektów cieplnych reakcji chemicznych zajmuje się termochemia.

Rozważmy układ zamknięty, czyli niewymieniający materii z otoczeniem, w którym zachodzi reakcja chemiczna. Z definicji entalpia układu, $H$, dana jest wzorem

$$H = U + pV,$$

gdzie $U$ jest energią wewnętrzną, a $V$ jest objętością układu. Jeśli ciśnienie, $p$, w układzie jest ustalone, to z pierwszej zasady termodynamiki,

$$\Delta U = Q + W,$$

gdzie $Q$ oznacza ciepło dostarczone do układu, a $W$ pracę wykonaną nad układem, dostajemy:

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

Jeśli układ może wykonywać tylko pracę objętościową, czyli $W = -p\Delta V$, to

$$\Delta H = Q,$$

przy czym $\Delta H < 0$ dla reakcji egzotermicznej oraz $\Delta H > 0$ dla reakcji endotermicznej.

Składniki uczestniczące w reakcji chemicznej nazywamy reagentami. Będziemy je oznaczać indeksem $\mathcal{R}$, który przebiega zbiór wszystkich reagentów. Formalnie każdą reakcję chemiczną można zapisać w postaci:

$$\sum_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} \nu_{\mathcal{R}}\mathcal{R} \longrightarrow \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} \nu_{\mathcal{R}}\mathcal{R},$$

gdzie $\nu_{\mathcal{R}}$ oznacza współczynnik stechiometryczny stojący przy reagencie $\mathcal{R}$. Po lewej stronie zapisujemy substancje użyte do reakcji, czyli substraty, więc w sumowaniu po lewej $\mathcal{R}$ należy do zbioru substratów, $\mathcal{R} \in \{\text{substraty}\}$. Po prawej stronie zapisujemy produkty, czyli substancje otrzymane w wyniku reakcji, stąd sumowanie jest po $\mathcal{R} \in \{\text{produkty}\}$. Zauważmy, że chociaż reakcja chemiczna jest na ogół procesem nieodwracalnym, to mówiąc o zmianie entalpii, porównujemy dwa stany równowagowe, których entalpie są dobrze określone. Stan początkowy to niezmieszane substraty, a stan końcowy to rozdzielone produkty reakcji. Zmiana entalpii układu w wyniku reakcji chemicznej nosi nazwę entalpii reakcji. Zwykle ta zmiana jest odnoszona do warunków standardowych, czyli ciśnienia 1 bar. Mówimy wówczas o standardowej entalpii reakcji. Tak więc standardowa entalpia reakcji jest zmianą entalpii układu w procesie, w którym niezmieszane substraty w stanach standardowych przechodzą w wyniku reakcji chemicznej w rozdzielone produkty również w stanach standardowych. Przez stan standardowy substancji rozumiemy tu jej czystą, stabilną postać w danej temperaturze i pod ciśnieniem 1 bar. Z definicji tej wynika, że funkcje termodynamiczne w stanie standardowym zależą od temperatury. Jednak w przypadku reakcji chemicznych dane termodynamiczne odnosi się zwykle do temperatury 25 °C, czyli 298,15 K.

Zgodnie z powyższym zapisem reakcji chemicznej, standardową (molową) entalpię reakcji, $\Delta h_r^0$, przedstawiamy jako

$$\Delta h_r^0 = \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} \nu_{\mathcal{R}} h_{\mathcal{R}}^0 - \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} \nu_{\mathcal{R}} h_{\mathcal{R}}^0,$$

gdzie $h_{\mathcal{R}}^0$ oznacza molową entalpię reagenta $\mathcal{R}$ w stanie standardowym. W powyższej równości wszystkie współczynniki stechiometryczne są liczbami dodatnimi. Wyraz związany z substratami odpowiada stanowi początkowemu, więc wchodzi ze znakiem minus, a wyraz związany z produktami odpowiada stanowi końcowemu, więc wchodzi ze znakiem plus. Wygodnie jest przyjąć konwencję, że znak minus stojący przed sumą po substratach włącza się do definicji współczynnika stechiometrycznego substratu. Wówczas

$$\Delta h_r^0 = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} h_{\mathcal{R}}^0,$$

gdzie $\sum_{\mathcal{R}}$ oznacza sumowanie po wszystkich reagentach, przy czym $\nu_{\mathcal{R}} < 0$, gdy $\mathcal{R}$ jest substratem, oraz $\nu_{\mathcal{R}} > 0$, gdy $\mathcal{R}$ jest produktem. Na przykład dla reakcji:

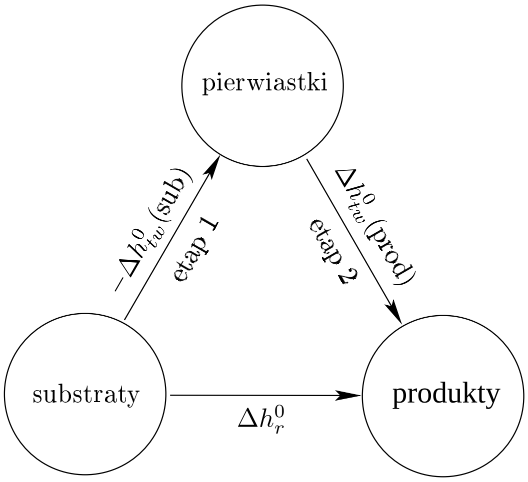
$$A + 2B \rightarrow 3C + D$$

standardowa entalpia reakcji ma postać:

$$\Delta h_r^0 = 3h_C^0 + h_D^0 - h_A^0 - 2h_B^0,$$

co można zapisać jako

$$\Delta h_r^0 = \nu_A h_A^0 + \nu_B h_B^0 + \nu_C h_C^0 + \nu_D h_D^0,$$




Rysunek 10.1: Diagram przedstawiający schematycznie prawo Hessa (zob. związek (10.1)). Żeby obliczyć standardową entalpię reakcji, $\Delta h^0_r$, reakcję {substraty} $\to$ {produkty} rozkładamy na dwa etapy: (1) rozkład substratów na pierwiastki, (2) synteza produktów reakcji z pierwiastków. Obu etapom towarzyszy standardowa entalpia tworzenia, $\Delta h^0_{tw}$, z tym że rozkład substratów na pierwiastki jest procesem odwrotnym do ich tworzenia, więc $\Delta h^0_{tw}(\mathrm{sub})$ wchodzi ze znakiem minus. Niezależnie od drogi, po której przebiega proces, zmiana entalpii jest taka sama, bo zależy tylko od stanu początkowego (substraty) i końcowego (produkty).

gdzie dla substratów: $\nu_A = -1$, $\nu_B = -2$, a dla produktów: $\nu_C = 3$, $\nu_D = 1$. Formalnie odpowiada to przeniesieniu substratów na prawą stronę w równaniu reakcji. W dalszej części będziemy stosować tę konwencję.

Ponieważ entalpia jest funkcją stanu, więc nie jest istotny proces, w wyniku którego układ przechodzi od stanu początkowego do stanu końcowego. Jeśli zatem interesującą nas reakcję można rozłożyć na kilka reakcji pośrednich, to entalpię tej reakcji można wyznaczyć, sumując entalpie reakcji pośrednich (prawo Hessa). W szczególności każdą reakcję można rozbić na dwa etapy: (1) rozkład wszystkich substratów na tworzące je pierwiastki, (2) synteza z tych pierwiastków produktów reakcji (zob. Rys. 10.1). W odniesieniu do reakcji syntezy związku z pierwiastków mówimy o standardowej molowej entalpii tworzenia. Zauważmy, że do wyznaczenia $\Delta h_r^0$ dla danej reakcji wystarczy znać standardowe (molowe) entalpie tworzenia, $\Delta h_{tw}^0(\mathcal{R})$, dla wszystkich reagentów. Z prawa Hessa mamy bowiem:

$$\begin{aligned}\Delta h_r^0 = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \Delta h_{tw}^0(\mathcal{R}) = &\sum_{\mathcal{R} \in \{\text{produkty}\}} \nu_{\mathcal{R}} \Delta h_{tw}^0(\mathcal{R}) \\ - &\sum_{\mathcal{R} \in \{\text{substraty}\}} |\nu_{\mathcal{R}}| \Delta h_{tw}^0(\mathcal{R}),\end{aligned} \tag{10.1}$$

gdzie pierwszy wyraz po prawej stronie odpowiada syntezie produktów reakcji z pierwiastków, a drugi wyraz – rozkładowi substratów na pierwiastki.

## 10.2 Reakcje w mieszaninie gazów doskonałych

Reakcje chemiczne przebiegają samorzutnie do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej, zwanego też równowagą chemiczną. W równowadze chemicznej reakcja przebiega w obie strony z jednakową szybkością, a stężenia reagentów nie zmieniają się. Na przykład reakcja

$$3\mathrm{H}_2(g) + \mathrm{N}_2(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NH}_3(g)$$

może przebiegać w jedną albo drugą stronę w zależności od warunków zewnętrznych oraz początkowych stężeń reagentów. Rozróżnienie na substraty i produkty jest więc umowne, bo np. amoniak może być traktowany albo jako produkt reakcji syntezy, albo jako substrat w reakcji rozkładu. W związku z tym przyjmuje się, że kierunek z lewa na prawo jest umownie traktowany jako dodatni, a z prawa na lewo jako ujemny. Zgodnie z tą konwencją substancje po lewej stronie nazywamy substratami, a substancje po prawej stronie produktami. Powyższą reakcję możemy też zapisać jako:

$$0 \rightleftharpoons -3\mathrm{H}_2(g) - \mathrm{N}_2(g) + 2\mathrm{NH}_3(g),$$

skąd $\nu_{\mathrm{H}_2} = -3$, $\nu_{\mathrm{N}_2} = -1$ i $\nu_{\mathrm{NH}_3} = 2$. Tak więc w ogólnym przypadku równanie reakcji w stanie równowagi ma postać:

$$0 \rightleftharpoons \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mathcal{R},$$

przy czym $\nu_{\mathcal{R}} < 0$ dla substratów i $\nu_{\mathcal{R}} > 0$ dla produktów.

W trakcie reakcji zmieniają się ilości poszczególnych reagentów. Jeżeli układ jest zamknięty (nie wymienia materii z otoczeniem), to zmiany te nie są od siebie niezależne. Mianowicie przyrosty liczby moli poszczególnych reagentów, czyli $dn_{\mathcal{R}}$, muszą być proporcjonalne do ich współczynników stechiometrycznych, $\nu_{\mathcal{R}}$, co można wyrazić wzorem:

$$dn_{\mathcal{R}} = \nu_{\mathcal{R}} d\xi,$$

gdzie parametr $\xi$ nazywa się liczbą postępu reakcji. Ponieważ kierunek reakcji z lewa na prawo uznaliśmy umownie za dodatni, więc temu kierunkowi musi odpowiadać wzrost liczby postępu reakcji, czyli $d\xi > 0$, skąd $dn_{\mathcal{R}} < 0$ dla substratów i $dn_{\mathcal{R}} > 0$ dla produktów, zgodnie ze znakami współczynników stechiometrycznych. Całkując powyższy związek, dostajemy

$$n_{\mathcal{R}}(\xi) = n_{\mathcal{R}}(0) + \nu_{\mathcal{R}} \xi, \tag{10.2}$$

gdzie liczby $n_{\mathcal{R}}(0)$ oznaczają początkowe ilości reagentów. W trakcie przebiegu reakcji w kierunku dodatnim, czyli z lewa na prawo, ubywa substratów, a przybywa produktów.

Będziemy zakładać, że reakcja przebiega w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Reakcja przebiega samorzutnie w kierunku, w którym maleje energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna), $G = G(T, p, \{n_{\mathcal{R}}(\xi)\})$, gdzie przez $\{n_{\mathcal{R}}\}$ oznaczyliśmy skrótowo zależność $G$ od liczb moli wszystkich reagentów. W zależności od początkowych ilości reagentów liczba postępu reakcji, $\xi$, rośnie albo maleje, aż do osiągnięcia przez układ stanu równowagi, czyli minimum funkcji $G$. Ponieważ wszystkie liczby $n_{\mathcal{R}}$ zależą od $\xi$, więc możemy traktować $G$ jako funkcję $T$, $p$ i $\xi$. Różniczkując $G$ względem $\xi$ przy stałych $T$ i $p$, dostajemy:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_{\mathcal{R}} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathcal{R}}}\right)_{T,p} \frac{dn_{\mathcal{R}}}{d\xi} = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}} \, .$$

Wielkość $A$ nosi nazwę powinowactwa chemicznego. Warunek konieczny równowagi chemicznej:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0,$$

odpowiada więc równaniu :

$$A(T,p,\xi) = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}}(T,p,\xi) = 0, \tag{10.3}$$

którego rozwiązaniem jest równowagowa wartość liczby postępu reakcji, $\xi_{eq}$. W praktyce, żeby rozwiązać to równanie, musimy znać potencjały chemiczne, $\mu_{\mathcal{R}}$, wszystkich reagentów.

Rozważmy sytuację, gdy wszystkie reagenty są gazami doskonałymi. Wówczas ich potencjały chemiczne dane są wzorem:

$$\mu_{\mathcal{R}} = \mu^0_{\mathcal{R}}(T) + RT \ln(p_{\mathcal{R}}/p^0),$$

gdzie $p^0$ oznacza ciśnienie stanu standardowego ($p^0 = 1\,\mathrm{bar}$), $\mu^0_{\mathcal{R}}(T)$ oznacza potencjał chemiczny odpowiadający temu ciśnieniu, a $p_{\mathcal{R}}$ jest ciśnieniem cząstkowym reagenta $\mathcal{R}$. W stanie równowagi chemicznej mamy równość $\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}} = 0$, skąd po podstawieniu wyrażenia na $\mu_{\mathcal{R}}$ dostajemy:

$$RT \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \ln(p_{\mathcal{R}}/p^0) = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu^0_{\mathcal{R}}(T). \tag{10.4}$$

Suma po prawej stronie (10.4),

$$\begin{aligned}\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu^0_{\mathcal{R}}(T) &= \sum_{\mathcal{R} \in \{\text{produkty}\}} \nu_{\mathcal{R}} \mu^0_{\mathcal{R}}(T) - \sum_{\mathcal{R} \in \{\text{susbtraty}\}} |\nu_{\mathcal{R}}| \mu^0_{\mathcal{R}}(T) \\ &= \Delta g^0_r,\end{aligned}$$

nazywa się standardową entalpią swobodną reakcji. Podobnie jak $\Delta h^0_r$, czyli standardowa entalpia reakcji, $\Delta g^0_r$ jest różnicą między standardową entalpią swobodną rozdzielonych produktów i niezmieszanych substratów, występujących w ilościach zgodnych ze stechiometrią reakcji. Biorąc funkcję exp z obu stron równości (10.4), możemy zapisać warunek równowagi chemicznej w postaci zwanej prawem działania mas:

$$\prod_{\mathcal{R}} \left( \frac{p_{\mathcal{R}}}{p^0} \right)^{\nu_{\mathcal{R}}} = K_p(T), \tag{10.5}$$

gdzie wielkość

$$K_p(T) = \mathrm{e}^{-\Delta g^0_r / RT},$$

nazywa się stałą równowagi reakcji. Po prawej stronie (10.5) mamy $K_p$, która zależy tylko od temperatury, a po lewej – wielkość zależną od ciśnień cząstkowych. Związek (10.5) jest więc warunkiem, jaki muszą spełniać ciśnienia cząstkowe gazów w danej temperaturze w stanie równowagi chemicznej.

Prawo działania mas można też wyrazić w postaci warunku na skład mieszaniny. Zgodnie z prawem Daltona $p_{\mathcal{R}} = p x_{\mathcal{R}}$, gdzie $x_{\mathcal{R}}$ jest ułamkiem molowym $\mathcal{R}$, a $p$ oznacza całkowite ciśnienie mieszaniny gazów. Stąd po podstawieniu $p_{\mathcal{R}}$ do (10.5) dostajemy:

$$\prod_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}}^{\nu_{\mathcal{R}}} = K_x(T, p), \tag{10.6}$$

gdzie

$$K_x(T, p) = (p/p^0)^{-\Delta n} K_p(T),$$

a $\Delta n = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}}$ oznacza zmianę całkowitej liczby moli gazów w wyniku reakcji chemicznej. Tak więc w prawie działania mas, zapisanego w postaci (10.6), po prawej stronie jest stała reakcji, $K_x$, czyli wielkość zależna tylko od temperatury i całkowitego ciśnienia, a po lewej – wielkość zależna tylko od składu mieszaniny.

Łatwo zauważyć, że lewe strony równości (10.5) i (10.6) mają postać ilorazu, co wynika z różnych znaków $\nu_{\mathcal{R}}$ dla substratów i produktów. W przypadku równości (10.6) mamy:

$$\prod_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}}^{\nu_{\mathcal{R}}} = \prod_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} x_{\mathcal{R}}^{\nu_{\mathcal{R}}} \Big/ \prod_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} x_{\mathcal{R}}^{|\nu_{\mathcal{R}}|}.$$

Z postaci ilorazowej wynika np., że duża wartość stałej $K_x$ oznacza przesunięcie równowagi w stronę produktów, czyli że ułamek molowy przynajmniej jednego substratu jest mały. W szczególności, bardzo duża wartość $K_x$ oznacza, że w praktyce reakcja dobiegła do końca, tj. do wyczerpania się jednego z substratów. Analogicznie, mała wartość $K_x$ odpowiada przesunięciu reakcji w stronę substratów. Prawo działania mas narzuca warunek na skład mieszaniny, dla którego reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, przy czym warunek ten zależy zarówno od temperatury, jak i ciśnienia. Stężenia reagentów w stanie równowagi zależą także od początkowego składu mieszaniny. Wynika to z postaci ułamka molowego $x_R$ jako funkcji liczby postępu reakcji:

$$x_{\mathcal{R}}(\xi) = \frac{n_{\mathcal{R}}(\xi)}{n(\xi)} = \frac{n_{\mathcal{R}}(0) + \nu_{\mathcal{R}}\xi}{n(0) + \xi\Delta n} = \frac{x_{\mathcal{R}}(0) + \nu_{\mathcal{R}}x}{1 + x\Delta n},$$

gdzie $n(\xi) = \sum_{\mathcal{R}} n_{\mathcal{R}}(\xi)$, a $x = \xi/n(0)$. Podstawiając $x_{\mathcal{R}}(\xi)$ do (10.6), dostajemy równanie na równowagową wartość liczby postępu reakcji.

## 10.3 Reakcje w roztworach

### Roztwór doskonały i doskonały rozcieńczony

Rozszerzymy teraz nasze rozważania na reakcje zachodzące w roztworach ciekłych. Załóżmy najpierw, że mamy roztwór dwóch składników: $A$ i $B$, oraz że ciecz jest w równowadze z parą. Jeśli parę można przybliżyć gazem doskonałym, to ze względu na równość potencjałów chemicznych w gazie i w cieczy dostajemy:

$$\mu_i^c = \mu_i^g = \mu_{i,dosk}^0(T) + RT\ln(p_i/p^0), \tag{10.7}$$

gdzie $i = A, B$, a $p_i$ jest ciśnieniem cząstkowym składnika $i$ w fazie gazowej. Użyliśmy tu indeksu '*dosk*', żeby podkreślić, że chodzi o potencjał chemiczny gazu doskonałego. Jeśli ciecz jest roztworem doskonałym, to w całym zakresie składów spełnione jest prawo Raoulta: $p_i = p_i^* x_i$, dla $i = A, B$, gdzie $x_i$ oznacza ułamek molowy składnika $i$ w roztworze (dla prostoty pomijamy tu przy ułamku molowym indeks odnoszący się do fazy ciekłej), skąd

$$\mu_i^c = \mu_{i,dosk}^0(T) + RT\ln(p_i^*/p^0) + RT\ln x_i.$$

Ciśnienie równowagi ciecz-para czystego składnika, $p_i^*$, jest funkcją temperatury. Ponieważ dwa pierwsze wyrazy po prawej stronie też zależą tylko od temperatury, więc możemy napisać:

$$\mu_i^c = \mu_i^0(T) + RT\ln x_i, \tag{10.8}$$

gdzie $\mu_i^0(T) = \mu_{i,dosk}^0(T) + RT\ln[p_i^*(T)/p^0]$. Zauważmy, że $\mu_i^0(T)$ jest potencjałem chemicznym czystego składnika $i$ w równowadze ciecz-para, tj.

$$\mu_i^0(T) = \mu_i^*(T, p_i^*(T)).$$

Rozważmy następnie roztwór, w którym $A$ jest rozpuszczalnikiem, a $B$ jest substancją rozpuszczoną. Nawet jeśli roztwór ten nie jest doskonały, to wiadomo, że w granicy dużych rozcieńczeń do rozpuszczalnika stosuje się prawo Raoulta: $p_A = p_A^* x_A$, skąd

$$\mu_A^c = \mu_A^0(T) + RT\ln x_A, \tag{10.9}$$

gdzie $\mu_A^0(T) = \mu_A^*(T, p_A^*(T))$. Natomiast do substancji rozpuszczonej stosuje się prawo Henry'ego: $p_B = K_B x_B$, gdzie współczynnik $K_B$, zwany stałą Henry'ego, jest funkcją temperatury (zob.

rozdz. 9 zad. 4, 12, 13). Przypomnijmy, że prawo Henry'ego stosuje się zwłaszcza do gazów rozpuszczonych w cieczy. Podobnie jak poprzednio zakładamy, że składnik $B$ nad roztworem jest gazem doskonałym, więc stosując (10.7) dla $i = B$, z ciśnieniem $p_B$ określonym przez prawo Henry'ego, dostajemy:

$$\mu_B^c = \mu_B^0(T) + RT \ln x_B, \tag{10.10}$$

gdzie $\mu_B^0(T) = \mu_{B,dosk}^0(T) + RT \ln[K_B(T)/p^0]$. Równania (10.9) i (10.10) stosują się w przypadku, gdy $x_A \approx 1$, a $x_B = 1 - x_A \approx 0$. Formalnie mają one taką samą postać, a jedynie wyrażenia na $\mu_A^0$ i $\mu_B^0$ różnią się.

W przypadku roztworu o większej liczbie składników, znajdującego się w warunkach równowagi ciecz-para, także możemy stosować dla potencjałów chemicznych postać (10.8) pod warunkiem, że wszystkie substancje rozpuszczone występują w niskich stężeniach i do każdej z nich stosuje się prawo Henry'ego, a do rozpuszczalnika stosuje się prawo Raoulta. Jeśli w takim roztworze zachodzi reakcja chemiczna, to łatwo sprawdzić, stosując warunek równowagi chemicznej (10.3), że prawo działania mas przyjmuje postać:

$$\prod_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}}^{\nu_{\mathcal{R}}} = K(T),$$

gdzie stała reakcji $K(T) = \mathrm{e}^{-\Delta g_r^0/RT}$, a $\Delta g_r^0 = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}}^0(T)$.

## Reguła faz Gibbsa w układach chemicznych

Przypomnijmy najpierw, że w układach, w których nie zachodzą reakcje chemiczne, reguła faz Gibbsa ma postać (zob. równanie (8.6)):

$$l_s = r + 2 - f,$$

gdzie $r$ oznacza liczbę składników, $f$ – liczbę współistniejących faz, a $l_s$ – liczbę stopni swobody, czyli niezależnych parametrów termodynamicznych, których zmiana nie narusza warunku równowagi $f$ faz. Powyższy związek wynika z faktu, że w układzie, w którym współistnieją różne fazy, temperatura, ciśnienie oraz potencjał chemiczny każdego składnika muszą mieć takie same wartości we wszystkich fazach. Oznacza to, że stan całego układu jest opisany przez $r+2$ parametry intensywne: $T$, $p$ i $\mu_1, \ldots, \mu_r$. Nie są to jednak zmienne niezależne, bo dla każdej fazy musi być spełnione równanie Gibbsa-Duhema (zob. równanie (8.4)). Wobec tego mamy $f$ równań:

$$s^\phi dT - v^\phi dp + \sum_{\mathcal{R}=1}^{r} x^\phi_\mathcal{R} d\mu_\mathcal{R} = 0, \tag{10.11}$$

które wynikają z obustronnego podzielenia (8.4) przez całkowitą liczbę moli. Indeks $\phi = 1, \ldots, f$ numeruje poszczególne fazy, przy czym entropia molowa, $s$, objętość molowa, $v$, oraz ułamki molowe, $x_1, \ldots, x_r$, mają na ogół różne wartości w różnych fazach. Odejmując od całkowitej liczby zmiennych liczbę równań, które muszą spełniać, dostajemy liczbę zmiennych niezależnych: $l_s = r + 2 - f$.

Gdy w układzie współistnieje $f$ faz i dodatkowo zachodzi reakcja chemiczna, to oprócz równań (10.11) musimy uwzględnić warunek równowagi chemicznej (zob. (10.3)):

$$\sum_{\mathcal{R}=1}^{r} \nu_\mathcal{R} \mu_\mathcal{R} = 0.$$

Liczba zmiennych niezależnych zmniejsza się więc o jeden, czyli $l_s = r+1-f$. W ogólności w układzie może przebiegać równocześnie kilka reakcji chemicznych. Załóżmy, że mamy $c$ reakcji i dla każdej z nich spełniony jest warunek (10.3):

$$\sum_{\mathcal{R}=1}^{r} \nu^\varrho_\mathcal{R} \mu_\mathcal{R} = 0, \tag{10.12}$$

gdzie $\varrho = 1, \ldots, c$ numeruje reakcje, przy czym każda reakcja jest scharakteryzowana przez inny zbiór współczynników stechiometrycznych. Równania (10.12) razem z (10.11) dają w sumie $f + c$

związków, które muszą być spełnione przez $r+2$ zmienne. Stąd liczba stopni swobody wynosi

$$l_s = r + 2 - f - c\,. \tag{10.13}$$

Specjalny przypadek stanowią reakcje, które przebiegają do końca, czyli praktycznie do wyczerpania się jednego ze składników biorących udział w reakcji. Gdy reakcja ustaje, jeden ze składników znika z układu, więc $r$ zmniejsza się o jeden. Jednocześnie liczba reakcji, $c$, też zmniejsza się o jeden. Jednak ze względu na (10.13) liczba stopni swobody, $l_s$, nie zmienia się. Wynika stąd ważny wniosek praktyczny. Mianowicie badając stan równowagi danego układu chemicznego, nie trzeba rozważać wszystkich potencjalnych reakcji chemicznych, które mogą w nim zachodzić, o ile te reakcje przebiegły do końca i pewne składniki praktycznie zniknęły z układu. Przykładem reakcji biegnącej do końca jest reakcja utleniania srebra:

$$2\mathrm{Ag_2O}(s) \rightleftharpoons 4\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{O_2}(g). \tag{10.14}$$

Jak się wkrótce przekonamy, w reakcjach z udziałem gazów oraz czystych substancji w fazie stałej lub ciekłej prawo działania mas zawiera tylko aktywności tych pierwszych, co w przypadku gazów doskonałych prowadzi do warunku (10.5). Tak więc dla reakcji (10.14) warunek równowagi ma postać:

$$p_{\mathrm{O_2}} = p^0 K_p(T),$$

gdzie $p_{\mathrm{O_2}}$ oznacza ciśnienie cząstkowe tlenu. Jeśli utrzymujemy ciśnienie tlenu niższe od wartości równowagowej, $p^0 K_p(T)$, to reakcja biegnie do końca w prawą stronę, czyli $\mathrm{Ag_2O}$ znika. Z kolei, gdy ciśnienie tlenu jest większe od wartości równowagowej, to reakcja biegnie do końca w lewo, tzn. całe srebro utlenia się.

Można to porównać do stanu równowagi w układzie ciecz-para. W danej temperaturze współistnienie zachodzi dla ściśle określonej wartości ciśnienia $p_w$. Jeśli $p > p_w$, to z układu zniknie para, a gdy $p < p_w$, to zniknie ciecz, czyli przemiana pary w ciecz lub cieczy w parę dobiegnie do końca.

## Ogólna postać warunku równowagi chemicznej

W warunku równowagi chemicznej (10.3) występują potencjały chemiczne wszystkich reagentów. Musimy więc określić ogólną postać potencjału chemicznego składnika $\mathcal{R}$ w mieszaninie. W tym celu wprowadza się pojęcie aktywności składnika, $a_\mathcal{R}$, z którym zetknęliśmy się już w rozdziale 9.2. Aktywność jest wielkością bezwymiarową i jest określona względem pewnego stanu odniesienia, charakterystycznego dla każdego składnika, który nazywa się jego stanem standardowym. Przez analogię do postaci potencjału chemicznego dla gazu doskonałego lub roztworu doskonałego przedstawiamy potencjały chemiczne składników mieszaniny jako

$$\mu_\mathcal{R} = \mu^0_\mathcal{R} + RT \ln a_\mathcal{R}, \tag{10.15}$$

gdzie $\mu^0_\mathcal{R}$ odpowiada stanowi standardowemu. Ponieważ z definicji $a_\mathcal{R} = 1$ w stanie standardowym, więc postać aktywności zależy od jego wyboru. Zanim podamy kilka przykładów zauważmy, że z równania (10.15) wynika od razu uogólniona postać prawa działania mas, analogiczna do (10.6), mianowicie:

$$\prod_\mathcal{R} a_\mathcal{R}^{\nu_\mathcal{R}} = K(T,p), \tag{10.16}$$

gdzie stała reakcji $K = \mathrm{e}^{-\Delta g^0_r/RT}$, a $\Delta g^0_r = \sum_\mathcal{R} \nu_\mathcal{R}\mu^0_\mathcal{R}$. Chociaż formalnie $K$ zależy zarówno od temperatury, jak i od ciśnienia, to w przypadku cieczy i ciała stałego zależność od ciśnienia można na ogół zaniedbać. Natomiast musi być ona uwzględniana w przypadku gazów (zob. równanie (10.6)).

### Aktywność gazu

Jak wiemy, potencjał gazu doskonałego ma postać:

$$\mu^*_\mathcal{R}(T,p) = \mu^0_\mathcal{R}(T) + RT \ln(p/p^0),$$

przy czym gwiazdka oznacza, że chodzi o czystą substancję $\mathcal{R}$, a nie o składnik mieszaniny. Stan standardowy jest tu stanem czystej substancji pod ciśnieniem $p^0 = 1$ bar. Wobec tego aktywność gazu doskonałego jest dana wzorem:

$$a^*_{\mathcal{R}} = a^* = p/p^0,$$

niezależnie od substancji tworzącej gaz.

Gdy $\mathcal{R}$ jest jednym ze składników mieszaniny gazów doskonałych, to $p$ należy po prostu zastąpić ciśnieniem cząstkowym tego gazu, $p_{\mathcal{R}}$. Aktywność składnika $\mathcal{R}$ wynosi więc:

$$a_{\mathcal{R}} = p_{\mathcal{R}}/p^0. \tag{10.17}$$

Gdy $\mathcal{R}$ jest gazem rzeczywistym, to ciśnienie cząstkowe, $p_{\mathcal{R}}$, zastępujemy lotnością, $f_{\mathcal{R}}$, czyli

$$a_{\mathcal{R}} = f_{\mathcal{R}}/f^0_{\mathcal{R}},$$

gdzie $f^0_{\mathcal{R}}$ jest lotnością gazu w stanie standardowym. Dla gazu doskonałego lotność jest po prostu równa ciśnieniu cząstkowemu, $f_{\mathcal{R}} = p_{\mathcal{R}}$, a ponieważ w granicy niskiego ciśnienia gaz rzeczywisty dąży do gazu doskonałego, więc $f_{\mathcal{R}} \to p_{\mathcal{R}}$.

### Aktywność czystej substancji w fazie ciekłej lub stałej

Na podstawie równania Gibbsa-Duhema (zob. równanie (8.4)) wiemy, że potencjał chemiczny czystej substancji jest funkcją temperatury i ciśnienia, co można zapisać jako

$$\mu^*_{\mathcal{R}}(T,p) = \mu^0_{\mathcal{R}}(T) + RT\ln a^*_{\mathcal{R}}(T,p). \tag{10.18}$$

Za stan standardowy czystej substancji przyjmuje się stan tej substancji pod ciśnieniem $p^0 = 1\,\text{bar}$, więc z definicji $a^*_{\mathcal{R}}(T,p^0) = 1$. Zauważmy następnie, że $d\mu = vdp$, dla $T = const$, więc ze względu na niewielką objętość molową cieczy i ciał stałych, w porównaniu z objętością molową gazów, zmiana potencjału chemicznego wywołana taką samą zmianą ciśnienia jest znacznie mniejsza w przypadku cieczy i ciał stałych niż w przypadku gazów. Tak więc w zagadnieniach dotyczących stanu równowagi chemicznej można zazwyczaj zaniedbać zależność aktywności od ciśnienia dla czystej substancji w fazie ciekłej lub stałej i przyjąć, że w szerokim zakresie ciśnień

$$a^*_{\mathcal{R}}(T,p) \approx a^*_{\mathcal{R}}(T,p^0) = 1. \tag{10.19}$$

Oczywiście jednostkowa aktywność nic nie wnosi do prawa działania mas (zob. (10.16)) poza czynnikiem 1 i w związku z tym w równaniu (10.16) czyste ciecze i ciała stałe są pomijane.

### Aktywność składników roztworu

*Składnik w roztworze doskonałym.* W roztworze doskonałym potencjał chemiczny każdego składnika dany jest wzorem:

$$\mu_{\mathcal{R}} = \mu^*_{\mathcal{R}}(T,p) + RT\ln x_{\mathcal{R}}. \tag{10.20}$$

Stanem standardowym składnika $\mathcal{R}$ w roztworze jest więc stan czystej substancji $\mathcal{R}$ o tej samej temperaturze i ciśnieniu co roztwór, a jego aktywność jest po prostu równa ułamkowi molowemu:

$$a_{\mathcal{R}} = x_{\mathcal{R}}.$$

*Rozpuszczalnik w roztworze rzeczywistym.* W roztworach rzeczywistych rozpuszczalnik i substancję rozpuszczoną traktuje się odmiennie. W przypadku rozpuszczalnika wyrażenie (10.20) stosuje się na ogół do roztworu silnie rozcieńczonego, gdy ułamek molowy rozpuszczalnika dąży do 1. Dla bardziej stężonych roztworów modyfikacja (10.20) polega na zastąpieniu ułamka molowego rozpuszczalnika jego aktywnością. Jeśli zatem $A$ oznacza rozpuszczalnik, to

$$\mu_A = \mu^*_A(T,p) + RT\ln a_A, \tag{10.21}$$

czyli $a_A = 1$ dla czystego rozpuszczalnika, niezależnie od temperatury i ciśnienia. Stosując następnie do $\mu^*_A$ wyrażenie (10.18), dostajemy

$$\mu_A = \mu^0_A(T) + RT\ln a_A + RT\ln a^*_A(T,p). \tag{10.22}$$

Jednak ponieważ aktywność czystej cieczy lub ciała stałego jest w przybliżeniu 1, więc ostatni wyraz w (10.22) można na ogół pominąć.

*Substancja rozpuszczona w roztworze rzeczywistym.* Stan standardowy dla substancji rozpuszczonej, którą dla odróżnienia oznaczymy tu przez $B$, wybiera się inaczej niż w przypadku rozpuszczalnika. Punktem odniesienia dla zachowania się substancji rozpuszczonej jest roztwór doskonały rozcieńczony. Potencjał chemiczny ma wówczas postać (zob. rozdz. 9.2 zad. 4):

$$\mu_B = \mu_B^\infty(T,p) + RT \ln x_B, \tag{10.23}$$

gdzie indeks $\infty$ oznacza nieskończenie duże rozcieńczenie składnika $B$. Jak widać, stan standardowy odpowiada tu $x_B = 1$. Trzeba jednak pamiętać, że dla rzeczywistych substancji związek (10.23) jest na ogół spełniony tylko w granicy $x_B \to 0$. Co więcej, w odróżnieniu od potencjału chemicznego czystej substancji, $\mu_B^*$, postać $\mu_B^\infty$ zależy także od rozpuszczalnika, więc w ogólności $\mu_B^\infty \neq \mu_B^*$. Innymi słowy, stan standardowy nie jest tu stanem rzeczywistej substancji, lecz hipotetycznej substancji o potencjale chemicznym $\mu_B^\infty(T,p)$.

W gruncie rzeczy jest to podobna sytuacja, jak w przypadku rozrzedzonego gazu rzeczywistego, którego własności zbliżają się do własności gazu doskonałego. Związek

$$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT \ln(p/p^0)$$

jest spełniony tylko w granicy $p \to 0$. Jednak stan standardowy odpowiada ciśnieniu $p^0 = 1$ bar, dla którego własności gazu rzeczywistego są już nieco inne niż gazu doskonałego (choć odchylenia mogą być bardzo niewielkie). Tak więc $\mu^0(T)$ nie odnosi się do stanu rzeczywistego gazu pod ciśnieniem $p^0$, lecz do stanu hipotetycznej substancji, jaką jest gaz doskonały.

Uogólnienie wyrażenia (10.23) na przypadek większych stężeń wymaga zastąpienia ułamka molowego aktywnością, czyli

$$\mu_B = \mu_B^\infty(T,p) + RT \ln a_B. \tag{10.24}$$

Porównując (10.23) z (10.24), widzimy, że w granicy nieskończonego rozcieńczenia, czyli dla $x_B \to 0$, mamy $a_B \to x_B$. Najwygodniej to wyrazić, wprowadzając współczynnik aktywności, $\gamma_B$, i zapisując aktywność jako

$$a_B = \gamma_B x_B. \tag{10.25}$$

Cała informacja o odchyleniach od doskonałości jest więc zawarta w $\gamma_B$, przy czym $\gamma_B \to 1$, gdy $x_B \to 0$.

Zamiast ułamka molowego stosuje się też inne miary koncentracji substancji $B$ w roztworze, np. stężenie molowe, $[B]$, (liczba moli $B$ na litr roztworu) lub molalność, $m_B$, (liczba moli $B$ na 1 kg rozpuszczalnika). Oznaczmy koncentrację składnika $B$ w roztworze przez $c_B$, niezależnie od tego jak ją mierzymy (np. za $c_B$ możemy podstawić $[B]$ albo $m_B$). Spodziewamy się, że dla małych stężeń $c_B$ jest proporcjonalne do ułamka molowego, co możemy zapisać jako

$$x_B = \chi\, c_B/c^0, \quad \text{gdy } x_B \to 0. \tag{10.26}$$

Bezwymiarowy współczynnik $\chi$ nie zależy od stężenia, chociaż jego postać zależy od definicji $c_B$, a $c^0$ po prostu ustala jednostkę koncentracji. Po podstawieniu $x_B$ do (10.23) dostajemy:

$$\mu_B = \mu_B^\infty + RT \ln \chi + RT \ln(c_B/c^0) = \mu_B^0 + RT \ln(c_B/c^0), \tag{10.27}$$

gdzie $\mu_B^0 = \mu_B^\infty + RT \ln \chi$ jest potencjałem chemicznym nowego stanu standardowego. Ten nowy stan standardowy odpowiada koncentracji $c_B$ równej 1 w jednostkach $c^0$. Podobnie jak (10.23), wyrażenie (10.27) spełnione jest w granicy nieskończonego rozcieńczenia ($c_B \to 0$). Analogicznie do (10.24) dla większych stężeń przyjmujemy

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B. \tag{10.28}$$

Aktywność, $a_B$, zapisujemy teraz w postaci:

$$a_B = \gamma_B c_B / c^0, \tag{10.29}$$

przy czym

$$\gamma_B \to 1, \quad \text{dla } c_B \to 0. \tag{10.30}$$

Tak więc przy zmianie sposobu pomiaru stężenia zmienia się także definicja aktywności (zob. zad. 26) oraz definicja stanu standardowego. Porównując wyrażenia (10.25) i (10.29), widzimy, że aktywności różnią się w nich o czynnik $\chi$, co wynika z podstawienia (10.26) do (10.25). Zmienia się także postać funkcyjna współczynnika aktywności, jednak niezależnie od definicji stężenia posiada on własność (10.30). Inaczej mówiąc, aktywność jest zawsze tak wyskalowana, że staje się proporcjonalna do aktualnej miary stężenia, gdy stężenie substancji rozpuszczonej dąży do zera. Warto tu zauważyć, że w praktyce wielkość bezwymiarową $c_B/c^0$ oznacza się po prostu przez $c_B$, co nie prowadzi do nieporozumień, jeśli konsekwentnie używamy tych samych jednostek.

## 10.4 Roztwory jonowe

Wiele substancji występujących w roztworach rozpada się na jony; np. w nasyconym roztworze wodnym soli kuchennej zachodzi reakcja:

$$\mathrm{NaCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Na}^+(aq) + \mathrm{Cl}^-(aq),$$

gdzie $\mathrm{Na}^+(aq)$ i $\mathrm{Cl}^-(aq)$ oznaczają, odpowiednio, jony sodu i chloru w roztworze wodnym. Podobnie jak w przypadku substancji niejonowych, potencjały chemiczne jonów zapisujemy w postaci:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+, \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-,$$

przy czym $a_+ = \gamma_+ c_+$ i $a_- = \gamma_- c_-$, gdzie $c_+$ i $c_-$ oznaczają koncentracje poszczególnych jonów w roztworze, a $\gamma_+$ i $\gamma_-$ ich współczynniki aktywności. Jeśli roztwór jest elektrycznie obojętny, to całkowita molowa entalpia swobodna jonów, $g_j$, wynosi:

$$g_j = \mu_+ + \mu_- = g_j^{dosk} + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-),$$

gdzie

$$g_j^{dosk} = \mu_+^{dosk} + \mu_-^{dosk} = \mu_+^0 + RT \ln c_+ + \mu_-^0 + RT \ln c_-,$$

odpowiada roztworowi doskonałemu rozcieńczonemu. Tak więc cała informacja o odchyleniach od doskonałości jest zawarta w iloczynie współczynników aktywności, $\gamma_+\gamma_-$. Co więcej, nie można eksperymentalnie określić osobnych wkładów pochodzących od jonów dodatnich i ujemnych, a jedynie ich łączny efekt. W związku z tym wprowadza się średni współczynnik aktywności, $\gamma_\pm$, zdefiniowany jako średnia geometryczna:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2}, \tag{10.31}$$

i każdemu z jonów przypisuje się taki sam wkład, tj.:

$$\mu_+ = \mu_+^{dosk} + RT \ln \gamma_\pm, \quad \mu_- = \mu_-^{dosk} + RT \ln \gamma_\pm.$$

Wpływ oddziaływań elektrostatycznych jest na tyle silny, że nawet w przypadku rozcieńczonych roztworów jonowych występują znaczne odchylenia od doskonałości, czyli $\gamma_\pm$ różni się istotnie od 1. Mówi o tym związek pomiędzy koncentracją jonów i współczynnikiem $\gamma_\pm$, zwany granicznym prawem Debye'a-Hückela. W rozważanym tu przypadku dwóch jonów ma ono postać:

$$\ln \gamma_\pm = -wc^{1/2}, \tag{10.32}$$

gdzie $w$ jest dodatnim współczynnikiem liczbowym zależnym od wartościowości jonów, a $c = c_+ = c_-$. Prawo to obowiązuje dla małej koncentracji jonów. Z (10.32) wynika, że $\gamma_\pm \to 1$, gdy $c \to 0$, ale pochodna $d\gamma_\pm/dc$ w $c = 0$ jest nieskończona, co tłumaczy spore odchylenia $\gamma_\pm$ od jedności nawet dla stosunkowo małych koncentracji jonów.

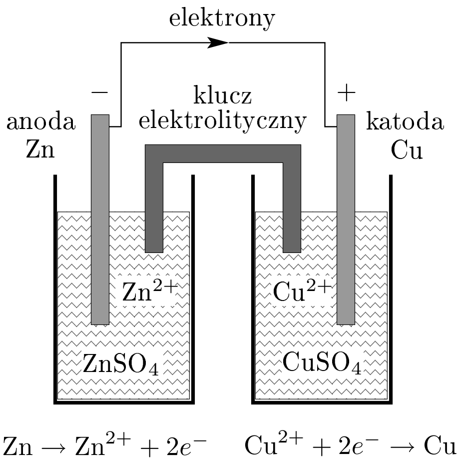
### Praca reakcji. Ogniwo elektrochemiczne

Jeżeli w układzie zamkniętym przebiega pewien proces spontaniczny w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, to zmiana entalpii swobodnej układu spełnia nierówność:

$$\Delta G \leq 0.$$

Proces taki można wykorzystać do wykonania przez układ pracy nieobjętościowej, np. pracy związanej z przebiegiem reakcji w ogniwie elektrochemicznym. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki dla pracy $W$ wykonanej przez układ istnieje ograniczenie: $|W| \leq |\Delta G|$. Maksymalną (co do modułu) pracę uzyskuje się w procesie odwracalnym; wówczas $W = \Delta G$. Przypomnijmy, że proces jest odwracalny, jeżeli przebiega nieskończenie wolno i w każdym momencie można odwrócić jego kierunek. Jeżeli w reakcji uczestniczą jony, to szybkość reakcji można kontrolować przy pomocy pola elektrycznego. Można dowolnie zmniejszać szybkość reakcji, albo odwrócić jej kierunek, przykładając do elektrod napięcie zewnętrzne o przeciwnym znaku i minimalnie niższe, albo minimalnie wyższe, od napięcia wytworzonego w ogniwie w wyniku samorzutnej reakcji chemicznej. Takie ogniwo elektrochemiczne nazywa się ogniwem odwracalnym. Jednak nie wszystkie ogniwa działają w sposób odwracalny. W dalszym ciągu będziemy się zajmować tylko ogniwami odwracalnymi, gdyż można do nich stosować prawa termodynamiki.

Zakładamy, że w ogniwie powstaje różnica potencjałów generowana samorzutną reakcją chemiczną. Schemat ogniwa został przedstawiony na Rys.10.2. Składa się ono z dwóch półogniw, przy czym każde półogniwo to elektroda metalowa zanurzona w roztworze swoich jonów. Jest to tylko jeden z typów ogniw elektrochemicznych, który posłuży nam do zilustrowania ogólnej zasady działania ogniwa odwracalnego. Różnica potencjałów powstaje wskutek tego, że atomy jednej z elektrod (oznaczmy ją symbolem $Y$) wykazują tendencję do przechodzenia do roztworu w postaci jonów $Y^{z+}$, czyli do pozostawiania elektronów, $e^-$, na elektrodzie,




Rysunek 10.2: Przykład ogniwa elektrochemicznego. Każda elektroda jest zanurzona w roztworze swoich jonów. Roztwory połączone są przewodnikiem jonowym (tzw. klucz elektrolityczny).

co sprawia, że uzyskuje ona ładunek ujemny, a otaczający ją roztwór ładunek dodatni. Tak jest np. w przypadku elektrody cynkowej zanurzonej w roztworze $ZnSO_4$. Z kolei na drugiej elektrodzie ($X$) zachodzi proces odwrotny. Jony $X^{z+}$ z roztworu mają tendencję do osadzania się na elektrodzie, wskutek czego uzyskuje ona ładunek dodatni, a otaczający ją roztwór ładunek ujemny (np. elektroda miedziana w roztworze $CuSO_4$). Jeśli obwód nie jest zamknięty, to po pewnym czasie ustala się stan równowagi pomiędzy każdą elektrodą i roztworem, w którym jest zanurzona (przyjmujemy, że są to roztwory wodne):

$$X^{z+}(aq) + ze^- \rightleftharpoons X(s),$$

$$Y(s) \rightleftharpoons Y^{z+}(aq) + ze^-.$$

Strzałka w prawo pokazuje kierunek, w którym reakcja przebiega samorzutnie po zanurzeniu elektrody w roztworze.

Po połączeniu elektrod przewodnikiem i umożliwieniu przepływu jonów pomiędzy roztworami obwód elektryczny zostaje zamknięty i zaczyna płynąć prąd, w wyniku czego równowaga w półogniwach zostaje zaburzona. Elektrony płynące od ujemnie naładowanej elektrody $Y$ do dodatnio naładowanej elektrody $X$ powodują zmniejszanie się ładunków zgromadzonych na elektrodach, co w konsekwencji uruchamia reakcję redukcji (przyłączania elektronów) na elektrodzie $X$:

$$X^{z+}(aq) + ze^- \to X(s), \tag{10.33}$$

i reakcję utleniania (oddawania elektronów) na elektrodzie $Y$:

$$Y(s) \to Y^{z+}(aq) + ze^-. \tag{10.34}$$

Elektroda, na której zachodzi redukcja, nazywa się katodą, a elektroda, na której zachodzi utlenianie – anodą. Dodając równanie (10.33) do (10.34), dostajemy reakcję sumaryczną zachodzącą w ogniwie w wyniku przepływu prądu elektrycznego:

$$X^{z+}(aq) + Y(s) \to X(s) + Y^{z+}(aq). \tag{10.35}$$

W ogniwie odwracalnym kierunek reakcji (10.35) można w każdej chwili odwrócić, przykładając odpowiednie napięcie z zewnętrznego źródła.

### Równanie Nernsta

Żeby otrzymać związek stanowiący pomost pomiędzy elektrochemią i termodynamiką, rozważmy pracę elementarną, $W_{el}$, potrzebną do przepłynięcia ładunku $dq$ przy różnicy potencjałów $\mathcal{E}$, czyli

$$W_{el} = -\mathcal{E} dq,$$

przy czym znak minus oznacza, że praca jest ujemna, gdy wykonuje ją układ. Z kolei przypłynięcie ładunku $dq$ wiąże się z postępem reakcji w ogniwie wzorem:

$$dq = zeN_A d\xi = zF d\xi,$$

gdzie $e$ oznacza ładunek elektronu, a iloczyn $e$ i liczby Avogadro,

$$F = eN_A = 96\,485\,\mathrm{C/mol},$$

to jedna z podstawowych stałych fizycznych, zwana stałą Faradaya. Dla ogniwa pracującego odwracalnie przy stałych $T$ i $p$ praca reakcji chemicznej jest równa zmianie entalpii swobodnej układu, czyli

$$W_{el} = -\mathcal{E}zFd\xi = (dG)_{T,p}, \tag{10.36}$$

skąd

$$\mathcal{E}zF = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = A. \tag{10.37}$$

Jak pamiętamy (zob. (10.3)), $A = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}}\mu_{\mathcal{R}}$ oznacza powinowactwo chemiczne. $\mathcal{E}$ nazywa się napięciem ogniwa w warunkach bezprądowych lub siłą elektromotoryczną (SEM) ogniwa. Ściśle rzecz biorąc, żeby omawiany proces można było uznać za odwracalny, musi on zachodzić nieskończenie powoli. Ponieważ natężenie prądu, $I$, to ładunek przepływający przez przewodnik w jednostce czasu, więc $I$ musi być nieskończenie małe, żeby proces przebiegał kwazistatycznie. Jak już wspomnieliśmy, można to osiągnąć, przykładając do elektrod napięcie zewnętrzne skierowane przeciwnie niż SEM ogniwa. Innymi słowy, można określić wartość $\mathcal{E}$ dla danego ogniwa, dobierając znane napięcie zewnętrzne tak, by w układzie nie płynął prąd.

Zauważmy, że przypomina to np. pomiar ciśnienia w układzie. Jeśli mamy naczynie z gazem, przy czym jedną ze ścianek naczynia jest ruchomy tłok, to żeby zmierzyć ciśnienie gazu, musimy do tłoka przyłożyć siłę zewnętrzną o znanej wartości, która zrównoważy siłę wywieraną przez gaz. Podobnie, obliczając pracę w procesie odwracalnym, np. izotermicznym, zakładamy, że siła wywierana na tłok przez gaz jest równoważona siłą zewnętrzną, tak by tłok mógł się poruszać nieskończenie wolno. W przypadku ogniwa odpowiednikiem ciśnienia wywieranego przez gaz jest SEM ogniwa, a ruchowi tłoka odpowiada ruch elektronów w przewodniku łączącym elektrody. Z kolei odpowiednikiem siły zewnętrznej kontrolującej ruch tłoka jest napięcie zewnętrzne, przy pomocy którego można kontrolować ruch elektronów w przewodniku, czyli przepływ prądu.

Podstawiając do (10.37) $A = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}}$ dla reakcji (10.35) i wyrażając potencjały chemiczne przez aktywności, można przekształcić (10.37) do postaci zwanej równaniem Nernsta:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_X a_{Y^{z+}}}{a_Y a_{X^{z+}}}\right), \tag{10.38}$$

gdzie wielkość

$$\mathcal{E}^0 = -\Delta g_r^0 / zF \tag{10.39}$$

nazywa się napięciem standardowym ogniwa. Biorąc pod uwagę związek pomiędzy stałą reakcji, $K$, i entalpią swobodną reakcji, $\Delta g_r^0$: $\Delta g_r^0 = -RT \ln K$, dostajemy

$$\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \tag{10.40}$$

Tak więc na podstawie pomiarów elektrochemicznych, które pozwalają wyznaczyć napięcie standardowe ogniwa na podstawie związku (10.38), uzyskujemy wartość stałej $K$ dla reakcji zachodzącej w ogniwie. Podstawiając (10.40) do (10.38), widzimy, że stan równowagi chemicznej dla reakcji (10.35) odpowiada $\mathcal{E} = 0$.

### Potencjał półogniwa

W praktyce wygodnie jest mówić o potencjale pojedynczej elektrody, który jest mierzony względem umownej elektrody odniesienia. W tym celu wprowadza się pojęcie półogniwa. W rozważanym tu przypadku półogniwo składa się z pojedynczej elektrody zanurzonej w roztworze swoich jonów. Żeby określić jego potencjał należy zbudować ogniwo, w którym drugim półogniwem jest elektroda odniesienia. W ten sposób można wyznaczyć potencjały obu półogniw, z których zbudowane jest interesujące nas ogniwo. Tak więc $\mathcal{E}$ dla danego ogniwa można przedstawić jako różnicę potencjałów pomiędzy elektrodą prawą (zwyczajowo jest nią katoda) i lewą (anoda):

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_P - \mathcal{E}_L, \tag{10.41}$$

gdzie

$$\mathcal{E}_P = \mathcal{E}_P^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_X}{a_{X^{z+}}}\right), \quad \mathcal{E}_L = \mathcal{E}_L^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_Y}{a_{Y^{z+}}}\right),$$

a $\mathcal{E}_P^0$ i $\mathcal{E}_L^0$ oznaczają potencjały standardowe półogniw, przy czym $\mathcal{E}_P^0 - \mathcal{E}_L^0 = \mathcal{E}^0$.

Zauważmy, że postać ilorazu aktywności dla obu półogniw wynika z postaci reakcji w półogniwie zapisanych jako:

$$X^{z+}(aq) + ze^- \rightleftharpoons X(s), \quad Y^{z+}(aq) + ze^- \rightleftharpoons Y(s).$$

W reakcjach tych współczynniki stechiometryczne są równe jedności (elektronów nie uwzględnia się), więc wszystkie aktywności występują w pierwszej potędze. Jednak dla ogólnej postaci reakcji w półogniwie współczynniki stechiometryczne mogą się różnić, co ma wpływ na postać ilorazu aktywności (zob. zad. 33 i 35).

Ponieważ $\mathcal{E}_P$ i $\mathcal{E}_L$ mają taką samą postać, więc potencjał półogniwa można ogólnie przedstawić w postaci:

$$\mathcal{E}_{półogniwa} = \mathcal{E}_{półogniwa}^0 - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}}\right), \tag{10.42}$$

gdzie indeksy *Red* i *Ox* oznaczają, odpowiednio, formę zredukowaną i formę utlenioną substancji. W naszym przypadku formie zredukowanej odpowiada obojętny elektrycznie materiał elektrody, a formie utlenionej – dodatnie jony metalu w roztworze. Dla formy zredukowanej mamy zatem $a_{Red} = 1$, jako że jest to aktywność czystej substancji w fazie stałej. Ze wzoru (10.42) wynika więc, że $\mathcal{E}_{półogniwa} = \mathcal{E}_{półogniwa}^0$, gdy aktywność jonów w roztworze też jest równa 1 ($a_{Ox} = 1$).

W ogólności formą zredukowaną może być jon. Na przykład, jeżeli roztwór zawiera jony żelaza, to w obecności niereagującej elektrody platynowej zachodzi reakcja utleniania–redukcji:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}.$$

Formą zredukowaną jest więc tu jon $Fe^{2+}$, a formą utlenioną jon $Fe^{3+}$.

### Szereg napięciowy

Poszczególne metale można uporządkować w tzw. szereg napięciowy, przy czym miejsce w tym szeregu zależy od wartości potencjału standardowego metalu. Potencjały standardowe są mierzone względem elektrody odniesienia zwanej standardowym półogniwem wodorowym (SPW). Potencjał standardowy półogniwa wodorowego jest umownie traktowany jako zerowy w każdej temperaturze. SPW składa się z gazowego wodoru pod ciśnieniem 1 atm i elektrody platynowej (Pt), zanurzonej w roztworze kwasu o jednostkowej aktywności jonów wodorowych. Gazowy wodór w postaci bąbelków pozostaje w kontakcie z elektrodą Pt. Na elektrodzie zachodzi reakcja, w wyniku której jony wodorowe o aktywności $a = 1$ łączą się z elektronami, dając gazowy wodór pod ciśnieniem 1 atm, co zapisujemy jako:

$$2H^+(a = 1) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(1\,\mathrm{atm}).$$

Żeby wyznaczyć potencjał standardowy półogniwa $X$, należy zbudować ogniwo złożone z elektrody $X$, zanurzonej w roztworze o jednostkowej aktywności jonów $X^{z+}$, oraz z SPW. Napięcie zmierzone pomiędzy elektrodami Pt i $X$ w takim ogniwie jest z definicji potencjałem standardowym półogniwa $X$. Jako przykład weźmy elektrodę cynkową w równowadze z jonami $Zn^{2+}$ w roztworze soli $ZnSO_4$. Natomiast SPW stanowi elektroda Pt zanurzona w roztworze kwasu $H_2SO_4$ i pozostająca w kontakcie z gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 atm. Sumaryczna reakcja dla tego ogniwa to:

$$\mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{H}^+(a=1) \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(a=1) + \mathrm{H}_2(1\,\mathrm{atm}).$$

Mierząc potencjał standardowy, $\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_P^0 - \mathcal{E}_L^0$, wyznaczamy $\mathcal{E}_P^0$, gdyż $\mathcal{E}_L^0$ odnosi się do SPW, a zgodnie z umową potencjał standardowy SPW równa się zero w każdej temperaturze.

Tabela 1. Szereg napięciowy.

| Elektroda | Reakcja Elektrodowa | $\mathcal{E}^0/V$ w 298 K |
|---|---|---|
| Li | $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | $-3,045$ |
| K | $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | $-2,925$ |
| Na | $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | $-2,714$ |
| Mg | $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | $-2,37$ |
| Zn | $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | $-0,763$ |
| Fe | $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | $-0,44$ |
| Sn | $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | $-0,136$ |
| Pb | $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | $-0,126$ |
| Pt | $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ | $0,0$ |
| Pt | $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | $0,153$ |
| Ag | $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | $0,222$ |
| Cu | $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | $0,339$ |
| Pt | $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | $0,771$ |
| Ag | $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | $0,799$ |
| Pt | $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | $1,360$ |
| Au | $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$ | $1,50$ |

W ten sposób można uporządkować potencjały standardowe, $\mathcal{E}^0$, metali we wspomniany szereg napięciowy (zob. Tab. 1). Znajomość szeregu napięciowego ma znaczenie praktyczne. Zauważmy bowiem, że ze względu na związek: $\mathcal{E}^0 = -\Delta g_r^0/zF$, znak potencjału standardowego określa kierunek, w którym reakcja w ogniwie przebiega samorzutnie, gdy reagenty znajdują się w swoich stanach standardowych. Załóżmy, że metal $X$ jest bardziej elektrododatni niż wodór ($\mathcal{E}^0 > 0$), jak np. miedź. Wówczas na elektrodzie $X$ będzie zachodzić reakcja redukcji, czyli metal ten będzie wytrącany z roztworu swych jonów, tzn. będzie się osadzał na elektrodzie $X$. Jeśli natomiast metal $X$ jest bardziej elektroujemny niż wodór, jak np. cynk, to reakcja redukcji będzie zachodzić na elektrodzie Pt, czyli wodór będzie wypierany z roztworu.

## 10.5 Zadania

1. Obliczyć standardową entalpię reakcji:

$$\mathrm{C_2H_4}(g) + \mathrm{H_2}(g) \to \mathrm{C_2H_6}(g),$$

korzystając z następujących reakcji:

$$\mathrm{C_2H_4}(g) + 3\mathrm{O_2}(g) \to 2\mathrm{CO_2}(g) + 2\mathrm{H_2O}(c),$$

$$\mathrm{H_2}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \to \mathrm{H_2O}(c),$$

$$\mathrm{C_2H_6}(g) + \frac{7}{2}\mathrm{O_2}(g) \to 2\mathrm{CO_2}(g) + 3\mathrm{H_2O}(c),$$

przy czym standardowe entalpie reakcji wynoszą, odpowiednio, $-1411,3\,\mathrm{kJ/mol}$, $-285,8\,\mathrm{kJ/mol}$ oraz $-1559,8\,\mathrm{kJ/mol}$.

2. Obliczyć standardową entalpię tworzenia 1 mola $\mathrm{N_2O_5}$, korzystając z danych dla następujących reakcji:

$$2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_2}(g) \to 2\mathrm{NO_2}(g),$$

$$4\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \to 2\mathrm{N_2O_5}(g),$$

$$\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \to 2\mathrm{NO}(g).$$

Standardowe entalpie kolejnych reakcji to: $-114,1\,\mathrm{kJ/mol}$, $-110,2\,\mathrm{kJ/mol}$ oraz $180,5\,\mathrm{kJ/mol}$.

3. Wyprowadzić związek pomiędzy zmianą entalpii, $\Delta H$, oraz zmianą energii wewnętrznej, $\Delta U$, dla reakcji zachodzącej w stałej temperaturze, gdy wszystkie reagenty są gazami doskonałymi.

4. Reakcja spalania propanu to:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(c).$$

Obliczyć standardową entalpię reakcji w oparciu o standardowe entalpie tworzenia: $\Delta h_{tw}(C_3H_8(g)) = -103,7\,\mathrm{kJ/mol}$, $\Delta h_{tw}(CO_2(g)) = -393,5\,\mathrm{kJ/mol}$, $\Delta h_{tw}(H_2O(c)) = -285,8$ kJ/mol. Następnie traktując wszystkie gazy jako gazy doskonałe i przyjmując, że w wyniku reakcji powstały 4 mole ciekłej wody, obliczyć zmianę objętości oraz energii wewnętrznej układu. Temperatura układu przed i po reakcji wynosi $25\,^\circ\mathrm{C}$.

5. Mamy reakcję syntezy amoniaku:

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g).$$

Obliczyć zmianę energii wewnętrznej oraz entalpii dla tej reakcji, zakładając, że substraty i produkty reakcji znajdują się w stanie standardowym. Jaka praca została wykonana w tym procesie? Temperatura na początku i na końcu procesu wynosi 298 K, a entalpia tworzenia amoniaku: $\Delta h_{tw}(NH_3(g)) = -46,1\,\mathrm{kJ/mol}$. Wskazówka. Przyjąć, że występujące tu gazy są doskonałe.

6. Obliczyć ciepło tworzenia metanu z pierwiastków:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

w $T = 298\,\mathrm{K}$, zakładając: (1) $p = const = 1\,\mathrm{bar}$, (2) $V = const$ oraz wykorzystując reakcje tworzenia:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(c), \quad \Delta h^0_{tw} = -285,8\,\mathrm{kJ/mol},$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g), \quad \Delta h^0_{tw} = -393,5\,\mathrm{kJ/mol},$$

oraz reakcję spalania

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(c),$$

dla której $\Delta h_r^0 = -890,3\,\mathrm{kJ/mol}$. Wskazówka. Przyjąć, że wodór i metan są gazami doskonałymi.

7. Załóżmy, że znana jest standardowa entalpia reakcji, $\Delta h_r^0$, w temperaturze $T_1$ oraz molowe pojemności cieplne przy stałym ciśnieniu $p = 1\,\mathrm{bar}$, $c_p^0(T)$, dla wszystkich reagentów. Znaleźć wyrażenie na $\Delta h_r^0$ w temperaturze $T_2$.

8. Standardowa entalpia reakcji:

$$2A(g) + B(g) \to 3C(g),$$

w temperaturze 298 K wynosi $\Delta h_r^0 = -20\,\mathrm{kJ/mol}$. Substancje $A$ i $B$ są zbudowane z cząsteczek liniowych, podczas gdy cząsteczka substancji $C$ ma 6 stopni swobody (ruch postępowy i obroty). Obliczyć $\Delta h_r^0$ w temperaturze 340 K. Wskazówka. Przyjąć, że substancje $A$, $B$ i $C$ są gazami doskonałymi.

9. Jak zmieni się stała równowagi $K_x(T,p)$ dla reakcji: (a) $\mathrm{CO}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{COCl}(g) + \mathrm{Cl}(g)$, (b) $2\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{SO_3}(g)$, jeśli w stałej temperaturze ciśnienie wzrośnie dwukrotnie?

10. Reakcja

$$3A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$$

przebiega pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze w naczyniu, w którym w chwili początkowej znajdowały się 2 mole $A$, 1/3 mola $B$, 1 mol $C$ oraz 1/2 mola $D$. Wyznaczyć minimalną i maksymalną wartość liczby postępu reakcji. Następnie zakładając, że wszystkie reagenty są gazami doskonałymi, a stan równowagi chemicznej odpowiada $\xi = \xi_{eq} = 1/4$ mola, obliczyć stałą reakcji $K_x(T,p)$.

11. Reakcja

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

przebiega w stałej temperaturze pod ciśnieniem 1 bar. Znaleźć stężenia reagentów w stanie równowagi chemicznej, jeśli stała równowagi dla tej reakcji wynosi $K_p = 1$. Rozważyć dwa przypadki stężeń początkowych: (a) $x_A(0) = 1/2$, $x_B(0) = 1/2$, $x_C(0) = 0$; (b) $x_A(0) = 1/4$, $x_B(0) = 3/4$, $x_C(0) = 0$. Przyjąć, że substancje $A$, $B$ i $C$ są gazami doskonałymi.

12. Powyżej 200 °C pięciochlorek fosforu ulega rozkładowi na trójchlorek fosforu i chlor:

$$\mathrm{PCl_5}(g) \rightleftharpoons \mathrm{PCl_3}(g) + \mathrm{Cl_2}(g).$$

Przed rozpoczęciem reakcji próbka $PCl_5$ miała masę 1,9 g. Reakcja przebiega w temperaturze 320 °C i pod ciśnieniem 0,314 bar. Po dojściu do stanu równowagi układ zajmuje objętość $V_{eq} = 2,4 l$. Obliczyć stałą równowagi, $K_p$, oraz procent cząsteczek $PCl_5$, które uległy rozkładowi, przyjmując, że substancje biorące udział w reakcji są gazami doskonałymi.

13. Jak zmienia się stała równowagi reakcji, $K_p(T)$, z temperaturą (rośnie czy maleje), jeśli pod ciśnieniem 1 bar reakcja jest (a) egzotermiczna, (b) endotermiczna? Założyć, że reagenty są gazami doskonałymi?

14. Położenie stanu równowagi chemicznej w zależności od ciśnienia określa stała $K_x(T, p)$. Jak zmienia się $K_x$ z ciśnieniem, gdy w wyniku reakcji objętość układu (a) rośnie, (b) maleje? Założyć, że reagenty są gazami doskonałymi?

15. Udowodnić, że dla gazów doskonałych spełniony jest związek:

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi=\xi_{eq}} = \Delta h_r^0,$$

gdzie $A(T, p, \xi) = -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \mu_{\mathcal{R}}$ jest powinowactwem chemicznym, a następnie pokazać, że

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta h_r^0$$

w stanie równowagi chemicznej, czyli dla $\xi = \xi_{eq}$.

16. Stan równowagi chemicznej, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = 0$, odpowiada minimum entalpii swobodnej, zatem dla $\xi = \xi_{eq}$ musi być spełniony warunek stabilności $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p} > 0$. Udowodnić, że dla gazów doskonałych warunek stabilności jest zawsze spełniony.

17. Powiązać znak $(\partial \xi_{eq}/\partial T)_p$, gdzie $\xi_{eq}$ oznacza równowagową wartość liczby postępu reakcji, ze znakiem ciepła reakcji, $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$. W analogiczny sposób powiązać ze sobą wielkości: $(\partial \xi_{eq}/\partial p)_T$ i $(\partial V/\partial \xi)_{T,p}$; $H$ jest entalpią układu, a $V$ jego objętością. W oparciu o te związki sformułować regułę Le Chateliera (zob. zad. 13 i 14).

18. Reakcja rozkładu:

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

jest endotermiczna. W temperaturze $T_0$ i pod ciśnieniem $p_0$ ustalił się stan równowagi, w którym ułamek molowy składnika $A$ wynosi $x_A(T_0, p_0)$. W którym kierunku przesunie się równowaga chemiczna, gdy: (a) temperatura zmieni się do $T_1 > T_0$ przy stałym ciśnieniu $p = p_0$, (b) ciśnienie zmieni się do $p_1 > p_0$ w stałej temperaturze $T = T_0$.

19. Załóżmy, że znane są wartości stałej równowagi, $K_p$, oraz standardowej entalpii reakcji, $\Delta h_r^0$, w temperaturze $T_0$. Jaka będzie wartość $K_p$ w temperaturze $T_1 > T_0$, jeśli $T_1$ nie różni się zbytnio od $T_0$?

20. Standardowa entalpia reakcji w temperaturze $T_0 = 298\,\mathrm{K}$ wynosi $\Delta h_r^0 = 32\,\mathrm{kJ/mol}$. Oszacować wartość stałej reakcji $K_p$ w temperaturze $T_1 = 310\,\mathrm{K}$ w stosunku do $K_p(T_0)$.

21. W substancji $A$ zachodzi reakcja rozkładu:

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g),$$

przy czym wszystkie trzy substancje można uważać za gazy doskonałe. Reakcja zachodzi pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze. W temperaturze $T_1 = 300\,\mathrm{K}$ 40% cząsteczek $A$ ulega rozpadowi, podczas gdy w temperaturze $T_2 = 315\,\mathrm{K}$ ich ilość zwiększa się do 42%. Ile wynosi ciepło reakcji, $\Delta h_r^0$? Wskazówka. Przyjąć, że $\Delta h_r^0$ nie zależy od temperatury.

22. Reakcja rozkładu substancji $A$ przebiega zgodnie z równaniem:

$$A(g) \rightleftharpoons \nu_B B(g) + \nu_C C(g).$$

Stopień dysocjacji, $\alpha$, dla reakcji rozkładu jest zdefiniowany następująco. Oznaczmy przez $n_A$ liczbę moli $A$ w układzie w stanie równowagi, a przez $n_d$ liczbę moli tej części substancji $A$, która uległa rozkładowi na $B$ i $C$; wówczas $\alpha = n_d/n_p$, gdzie $n_p = n_A + n_d$ jest początkową liczbą moli $A$ w układzie (przed rozpoczęciem reakcji). Powiązać $\alpha$ ze stałą równowagi reakcji, $K_p$, zakładając, że $A$, $B$ i $C$ są gazami doskonałymi.

23. W układzie trójskładnikowym zachodzi reakcja:

$$A(c) \rightleftharpoons 2B(c) + C(g).$$

Układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Ile niezależnych parametrów termodynamicznych należy podać, żeby określić stan tego układu, jeśli: (a) ciecze $A$ i $B$ mieszają się w dowolnych proporcjach, (b) tworzą dwie fazy ciekłe?

24. Układ trójskładnikowy, w którym biegnie reakcja:

$$A(c) \rightleftharpoons B(c) + C(g),$$

znajduje się w równowadze ciecz-gaz w temperaturze $T$, przy czym ciecze $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały. Wyrazić ciśnienie gazu nad roztworem jako funkcję ciśnienia cząstkowego składnika $C$, $p_C$, zakładając, że jest to gaz doskonały, oraz że można pominąć obecność tego składnika w roztworze. Przyjąć jako znane wielkości: stałą reakcji, $K(T)$, oraz ciśnienia $p_A^*(T)$ i $p_B^*(T)$ dla współistnienia ciecz-para czystych substancji $A$ i $B$.

25. Napisać warunek równowagi chemicznej dla reakcji:

$$\mathrm{CuO}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{Cu}(s) + \mathrm{H_2O}(g).$$

Przyjąć, że występujące tu gazy są gazami doskonałymi.

26. Załóżmy, że dla pewnego roztworu dwuskładnikowego znamy aktywność składnika $B$ (substancji rozpuszczonej): $a_B = \gamma_B x_B$, gdzie współczynnik aktywności, $\gamma_B$, jest znaną funkcją temperatury, ciśnienia i ułamków molowych. Jak zmieni się postać aktywności i współczynnika aktywności, gdy za miarę stężenia składnika $B$ w roztworze przyjmiemy jego molalność, $m_B$?

27. Tak jak w poprzednim zadaniu rozważamy roztwór dwuskładnikowy. Znaleźć związek pomiędzy aktywnością wyrażoną jako funkcja ułamka molowego substancji rozpuszczonej, $x_B$, i aktywnością wyrażoną jako funkcja stężenia molowego, $[B]$. Zdefiniować nowy stan standardowy i określić jego potencjał chemiczny, $\mu_B^0$, względem potencjału $\mu_B^\infty$ (zob. równanie (10.23)).

28. Zapisać warunek równowagi chemicznej dla następujących reakcji:

$$NH_3(g) + H_2O(c) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq),$$
$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq).$$

W pierwszej reakcji gaz rozpuszcza się w wodzie, w wyniku czego powstaje słaby elektrolit, a druga reakcja dotyczy nasyconego roztworu wodnego trudno rozpuszczalnej soli. Wskazówka. Przyjąć, że roztwór wodny $BaSO_4(s)$ jest roztworem nasyconym, i że trudno rozpuszczalna sól w roztworze wodnym jest całkowicie zjonizowana.

29. Uogólnić pojęcie iloczynu rozpuszczalności (zob. zad. 28) dla nasyconego roztworu wodnego trudno rozpuszczalnej soli o wzorze $A_xB_y$, dla której reakcja dysocjacji ma postać:

$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons xA(aq) + yB(aq),$$

gdzie $A$ i $B$ oznaczają, odpowiednio, jon dodatni i jon ujemny. Zastosować wyprowadzone wyrażenie do obliczenia stężenia molowego jonów w nasyconym roztworze wodnym soli $Ag_2CO_3$, przyjmując, że aktywności jonów można zastąpić ich stężeniami molowymi, a stała rozpuszczalności wynosi $K_s = 6,2 \times 10^{-12}$ (w temperaturze 25 °C i w jednostkach wynikających z jednostki stężenia molowego).

30. Potencjały standardowe elektrody cynkowej i miedzianej w 298 K wynoszą, odpowiednio, $-0.763$ V i $+0,339$ V. Oblicz stałą równowagi reakcji: $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$.

31. W stopionej soli kuchennej, NaCl, jony $Na^+$ (kationy) i jony $Cl^-$ (aniony) mogą poruszać się swobodnie, dzięki czemu stopiona sól przewodzi prąd elektryczny, mimo że kryształ soli jest izolatorem. Jest to tzw. przewodnictwo jonowe. Na

elektrodzie podłączonej do ujemnego bieguna baterii (katodzie) zachodzi reakcja

$$\mathrm{Na}^+ + e^- \to \mathrm{Na},$$

a na elektrodzie podłączonej do bieguna dodatniego (anodzie) zachodzi reakcja:

$$2\mathrm{Cl}^- \to \mathrm{Cl}_2 + 2e^-.$$

Taki proces nazywa się elektrolizą. Załóżmy, że natężenie prądu płynącego przez stopioną sól wynosi 10 A. Jak długo trzeba czekać, żeby uzyskać 46 g metalicznego sodu na katodzie i ile w tym czasie wyprodukuje się gazowego chloru na anodzie?

32. W ogniwie odwracalnym zachodzi reakcja, w wyniku której powstaje siła elektromotoryczna $\mathcal{E} = 1,015\,\mathrm{V}$ w temperaturze $0\,^\circ\mathrm{C}$ i pod ciśnieniem atmosferycznym. Z pomiarów zależności $\mathcal{E}$ od temperatury wyznaczono wartość pochodnej $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p = -4,02\times10^{-4}\,\mathrm{V/K}$ w $0\,^\circ\mathrm{C}$. W oparciu o te dane obliczyć ciepło reakcji zachodzącej w ogniwie, przyjmując, że w reakcji utleniania każdy atom metalu przechodzący do roztworu oddaje 2 elektrony. Jaka część tego ciepła nie może zostać wykorzystana na wykonanie pracy?

33. W skład półogniwa wodorowego (zwanego też elektrodą wodorową) wchodzi elektroda platynowa zanurzona w roztworze jonów wodorowych i pozostająca w kontakcie z gazowym wodorem. Platyna nie bierze bezpośredniego udziału w reakcji, a jedynie ułatwia ustalenie się stanu równowagi pomiędzy gazowym wodorem i jego jonami w roztworze:

$$\mathrm{H}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H}_2(g),$$

oraz służy jako kontakt elektryczny. Znaleźć związek pomiędzy potencjałem półogniwa wodorowego, ciśnieniem gazowego wodoru oraz aktywnością jonów wodorowych w roztworze. O ile zmieni się ten potencjał, jeśli w temperaturze

25 °C (a) ciśnienie wodoru spadnie 9 razy, przy ustalonej aktywności jonów wodorowych, (b) aktywność jonów wodorowych wzrośnie 3 razy, przy ustalonym ciśnieniu?

34. Obliczyć potencjał półogniwa zbudowanego z elektrody cynkowej w równowadze z jonami cynku w roztworze o aktywności $a_{\mathrm{Zn}^{2+}} = 0,1$, w temperaturze 25 °C, przyjmując wartość potencjału standardowego $\mathcal{E}^0_{\mathrm{Zn}} = -0,763\,\mathrm{V}$.

35. Zbudowano ogniwo złożone z półogniwa wodorowego (elektrody wodorowej) oraz z drugiego półogniwa, w którym elektrodę stanowi czyste srebro (Ag) w kontakcie ze stałym chlorkiem srebra (AgCl). Obie elektrody zanurzone są we wspólnym elektrolicie, kwasie solnym (HCl). Na elektrodzie wodorowej zachodzi utlenianie:

$$\frac{1}{2}\mathrm{H}_2(g) \rightleftharpoons \mathrm{H}^+(aq) + e^-,$$

a na elektrodzie Ag-AgCl zachodzi redukcja:

$$\mathrm{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl}^-(aq).$$

Zapisać sumaryczną reakcję dla tego ogniwa oraz wyprowadzić wyrażenie na jego SEM. Od jakich wielkości zależy SEM? Czy można wykorzystać to ogniwo do wyznaczenia średniego współczynnika aktywności jonów, $\gamma_\pm$, dla elektrolitu (zob. równanie (10.31))?

## 10.6 Rozwiązania

1. Rozwiązując zadania tego typu, traktujemy symbol $\rightarrow$ w taki sam sposób jak znak równości i dodajemy reakcje tak jak równania algebraiczne. Analogicznie postępujemy ze standardowymi entalpiami reakcji. Łatwo sprawdzić, że dodając

stronami reakcję pierwszą i drugą, i od ich sumy odejmując trzecią, dostajemy interesującą nas reakcję. Wobec tego $\Delta h_r^0$ dla tej reakcji wynosi:

$$\begin{aligned}\Delta h_r^0 &= (-1411,3 - 285,8 + 1559,8)\,\mathrm{kJ/mol}\\ &= -137,3\,\mathrm{kJ/mol}.\end{aligned}$$

Ujemna wartość $\Delta h_r^0$ oznacza, że jest to reakcja egzotermiczna, bo entalpia stanu końcowego jest mniejsza od entalpii stanu początkowego, czyli układ oddał ciepło do otoczenia.

2. Interesująca nas reakcja tworzenia $N_2O_5$ z pierwiastków to

$$N_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \to N_2O_5(g).$$

Mnożąc pierwszą i trzecią z wymienionych reakcji przez 2, a następnie dodając do siebie wszystkie trzy, dostajemy:

$$2N_2(g) + 5O_2(g) \to 2N_2O_5(g).$$

Tak samo postępujemy z entalpiami, tzn.:

$$(-2\cdot 114,1 - 110,2 + 2\cdot 180,5)\,\mathrm{kJ/mol} = 2\Delta h_{tw}^0(N_2O_5(g)),$$

więc $\Delta h_{tw}^0(N_2O_5(g)) = 11,3\,\mathrm{kJ/mol}$. Jest to reakcja endotermiczna, gdyż w stanie końcowym układ ma wyższą entalpię niż w stanie początkowym, czyli do układu zostało dostarczone ciepło.

3. Ponieważ $T = const$, a $pV = nRT$ dla gazu doskonałego, więc

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + RT\Delta n,$$

gdzie $\Delta n = n_k - n_p$ oznacza zmianę liczby moli gazów w wyniku reakcji, przy czym liczba moli w stanie początkowym wynosi

$$n_p = \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} n_{\mathcal{R}},$$

a w stanie końcowym

$$n_k = \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} n_{\mathcal{R}}$$

skąd

$$\Delta n = \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} n_{\mathcal{R}} - \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} n_{\mathcal{R}}.$$

4. Podstawiamy standardowe entalpie tworzenia poszczególnych związków ze znakiem + dla produktów i − dla substratów, i z odpowiednim współczynnikiem stechiometrycznym. Tak więc standardowa entalpia reakcji spalania propanu wynosi:

$$\begin{aligned}\Delta h_r^0 &= (-3\cdot 393,5 - 4\cdot 285,8 + 103,7)\,\mathrm{kJ/mol}\\ &= -2220\,\mathrm{kJ/mol}.\end{aligned}$$

Zauważmy, że $\Delta h_{tw}^0(\mathrm{O_2}(g))$=0, jako że jest to pierwiastek.

Przed reakcją było 6 moli gazów i 0 moli cieczy, natomiast po reakcji są 3 mole gazu i 4 mole ciekłej wody. Zmiana objętości gazów doskonałych wynosi:

$$\Delta V = \frac{RT\Delta n}{p} = -\frac{3RT}{p} = -74,3\,\mathrm{l},$$

gdzie $p = 1\,\mathrm{bar}$, a $\Delta n = -3$ jest zmianą liczby moli gazu. Jednocześnie przybyły 4 mole, czyli 72 g ciekłej wody, co daje 72 cm$^3$ cieczy. Jak widać, objętość wody powstałej z reakcji jest ponad 1000 razy mniejsza od zmiany objętości gazu, więc można ją pominąć. Ponieważ entalpia $H = U + pV$, a ciśnienie jest stałe, więc

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - p\Delta V = \Delta H + 3RT = (-2220 + 7,4)\,\mathrm{kJ}\\ &= -2212,6\,\mathrm{kJ}.\end{aligned}$$

5. W tej reakcji, żeby otrzymać 1 mol amoniaku musimy wziąć w sumie 2 mole wodoru i azotu, przy czym zmiana entalpii wynosi $\Delta H = -46,1\,\mathrm{kJ/mol}$. Praca wykonana przez układ w przeliczeniu na 1 mol $NH_3$ to:

$$W = -p\Delta V = -RT\Delta n = 2,5\,\mathrm{kJ/mol},$$

skąd

$$\Delta U = \Delta H + W = (-46,1 + 2,5)\,\mathrm{kJ/mol} = -43,6\,\mathrm{kJ/mol}.$$

6. Po pomnożeniu reakcji tworzenia wody przez 2 i dodaniu do niej reakcji tworzenia $CO_2$, a następnie odjęciu reakcji spalania metanu, dostajemy reakcję tworzenia metanu, zatem

$$\begin{aligned}\Delta h^0_{tw}(\mathrm{CH_4}(g)) &= 2\Delta h^0_{tw}(\mathrm{H_2O}(c)) + \Delta h^0_{tw}(\mathrm{CO_2}(g)) - \Delta h^0_r \\ &= -74,8\,\mathrm{kJ/mol}.\end{aligned}$$

Gdy reakcja przebiega pod stałym ciśnieniem, to ciepło $Q = \Delta H$. Natomiast dla reakcji zachodzącej w stałej objętości $Q = \Delta U$, bo układ nie wykonuje żadnej pracy. Mamy więc (zob. zad. 3)

$$Q = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - RT\Delta n,$$

gdzie $\Delta n$ jest przyrostem liczby moli substancji gazowych biorących udział w reakcji. Zauważmy, że jeśli w reakcji uczestniczą także ciała stałe lub ciecze, to ich wkład do $pV$ jest na ogół znacznie mniejszy niż dla gazów ze względu na znacznie mniejsze objętości molowe. W omawianej reakcji dwa mole wodoru są zastąpione przez jeden mol metanu, czyli $\Delta n = 1 - 2 = -1$, stąd

$$Q = \Delta h^0_{tw}(\mathrm{CH_4}(g)) + RT = -72,3\,\mathrm{kJ/mol}.$$

7. Ponieważ molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem

$$c_p(T,p) = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p,$$

gdzie $h$ jest entalpią molową, więc w szczególności dla ciśnienia standardowego $p = 1\,\mathrm{bar}$ mamy:

$$c_p^0(T) = \frac{dh^0}{dT}.$$

Różniczkując standardową entalpię reakcji po $T$, dostajemy związek (równanie Kirchhoffa):

$$\frac{d\Delta h_r^0}{dT} = \Delta c_p^0,$$

gdzie

$$\Delta c_p^0 = \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{produkty}\}} \nu_{\mathcal{R}}\, c_{p,\mathcal{R}}^0 \;-\; \sum_{\mathcal{R}\in\{\text{substraty}\}} |\nu_{\mathcal{R}}|\, c_{p,\mathcal{R}}^0,$$

a $c_{p,\mathcal{R}}^0$ oznacza molową pojemność cieplną reagenta $\mathcal{R}$ pod ciśnieniem 1 bar. Scałkowanie równania Kirchhoffa od $T_1$ do $T_2$ prowadzi do związku:

$$\Delta h_r^0(T_2) = \Delta h_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0(T)dT.$$

8. Wiadomo z fizyki statystycznej (zasada ekwipartycji energii), że molowa energia wewnętrzna gazu doskonałego wynosi $RT/2$ razy liczba stopni swobody cząsteczki gazu (traktujemy tu cząsteczkę jako ciało sztywne pozbawione struktury wewnętrznej). Cząsteczka liniowa ma 5 stopni swobody, więc $U_A = 5n_ART/2$, $U_B = 5n_BRT/2$, natomiast cząsteczka $C$ ma 6 stopni swobody, zatem $U_C = 3n_CRT$. Dla wszystkich gazów doskonałych równanie stanu ma tę samą

postać: $pV = nRT$. Dla entalpii molowych poszczególnych gazów dostajemy:

$$h_A = h_B = 7RT/2, \quad h_C = 4RT$$

skąd obliczamy $c_p$ przez zróżniczkowanie po $T$:

$$c_{p,A} = c_{p,B} = 7R/2, \quad c_{p,C} = 4R.$$

Jak widać, $c_p$ nie zależy tu ani od ciśnienia, ani od temperatury. Dla $\Delta c_p^0$ dostajemy:

$$\Delta c_p^0 = 3c_{p,C} - 2c_{p,A} - c_{p,B} = 3R/2.$$

Wobec tego

$$\Delta h_r^0(T_2) = \Delta h_r^0(T_1) + (T_2 - T_1)3R/2,$$

skąd po podstawieniu $T_1 = 298\,\mathrm{K}$, $T_2 = 340\,\mathrm{K}$ dostajemy:

$$\Delta h_r^0(340\,\mathrm{K}) = -19,48\,\mathrm{kJ/mol}.$$

9. Z definicji stałej $K_x(T, p)$ mamy:

$$\frac{K_x(T, p_2)}{K_x(T, p_1)} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\Delta n}.$$

Dla reakcji (a) $\Delta n = 0$, a dla reakcji (b) $\Delta n = -1$, więc jeśli $p_2/p_1 = 2$, to w przypadku (a) stała $K_x$ nie zmieni się, a w przypadku (b) $K_x$ wzrośnie dwukrotnie.

10. Początkowe ilości reagentów w molach: $n_A(0) = 2$, $n_B(0) = 1/3$, $n_C(0) = 1$, $n_D(0) = 1/2$, zatem (zob. (10.2))

$$n_A = 2 - 3\xi, \;\; n_B = 1/3 - \xi, \;\; n_C = 1 + \xi, \;\; n_D = 1/2 + 2\xi.$$

Ponieważ wszystkie liczby moli muszą być dodatnie, więc dostajemy warunek na $\xi$:

$$-1/4 \leq \xi \leq 1/3,$$

który określa minimalną i maksymalną wartość liczby postępu reakcji. Podstawiając $\xi_{eq} = 1/4$ mola, dostajemy (w molach): $n_A = 5/4$, $n_B = 1/12$, $n_C = 5/4$, $n_D = 1$, więc ułamki molowe w stanie równowagi chemicznej wynoszą: $x_A = 15/43$, $x_B = 1/43$, $x_C = 15/43$, $x_D = 12/43$. Z prawa działania mas mamy

$$K_x(T,p) = \frac{x_C x_D^2}{x_A^3 x_B} = \frac{144 \cdot 43}{225} = 27,52.$$

11. Założyliśmy, że $A$, $B$ i $C$ są gazami doskonałymi, więc prawo działania mas dla tej reakcji ma postać:

$$\frac{x_C^2}{x_A x_B} = K_p = 1,$$

przy czym ułamki molowe są funkcjami liczby postępu reakcji, $\xi$:

$$x_A(\xi) = x_A(0) - x, \quad x_B(\xi) = x_B(0) - x, \quad x_C(\xi) = 2x,$$

gdzie $x = \xi/n(0)$. Dostajemy stąd równanie kwadratowe na zmienną $x$:

$$4x^2 = [x_A(0) - x][x_B(0) - x],$$

które ma 2 pierwiastki:

$$x = \frac{1}{6}\left[-1 \pm \sqrt{1 + 12 x_A(0) x_B(0)}\right].$$

Ujemny pierwiastek musimy odrzucić, bo ułamki molowe są liczbami nieujemnymi, a ponieważ $x_C(0) = 0$, więc $x_C \geq 0$ tylko wtedy, gdy $x \geq 0$. W przypadku (a) $x_A(0) = x_B(0) = 1/2$, skąd $x_{eq} = 1/6$, a stężenia w stanie równowagi wynoszą: $x_A = x_B = x_C = 1/3$. W przypadku (b) $x_A(0) = 1/4$, $x_B(0) = 3/4$, skąd $x_{eq} = 0,134$, a stężenia w stanie równowagi wynoszą: $x_A = 0,116$, $x_B = 0,616$, $x_C = 0,268$.

12. Oznaczmy substancje $PCl_5$, $PCl_3$, $Cl_2$, odpowiednio, jako $A$, $B$ i $C$. Masa cząsteczkowa $PCl_5$ wynosi $M_A = 208\,\mathrm{g/mol}$, czyli początkowa liczba moli to $n(0) = n_A(0) = 0,91 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$. Z kolei liczbę moli w stanie równowagi chemicznej, $n_{eq} = n(\xi_{eq})$, dostajemy z równania stanu gazu doskonałego:

$$n_{eq} = \frac{pV_{eq}}{RT} = \frac{0,314 \times 10^5 \cdot 2,4 \times 10^{-3}}{8,314 \cdot 593} = 1,52 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}.$$

Zmiany liczby moli reagentów w trakcie reakcji wynoszą:

$$n_A(\xi) = n(0) - \xi, \quad n_B(\xi) = \xi, \quad n_C(\xi) = \xi,$$

skąd $n(\xi) = n(0) + \xi$, więc $\xi_{eq} = n_{eq} - n(0) = 0,61 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$. Procent cząsteczek $PCl_5$, które uległy rozkładowi:

$$\frac{n_A(0) - n_A(\xi_{eq})}{n_A(0)} = \frac{\xi_{eq}}{n(0)} = 0,67,$$

czyli 67%. Żeby obliczyć stałą $K_p$, musimy najpierw znaleźć ułamki molowe reagentów w stanie równowagi:

$$x_A = \frac{n_A(\xi_{eq})}{n_{eq}} = 0,1974, \quad x_B = x_C = \frac{\xi_{eq}}{n_{eq}} = 0,4013.$$

Ponieważ w stanie równowagi

$$\frac{x_B x_C}{x_A} = \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-1} K_p(T),$$

więc

$$K_p(320\,^\circ\mathrm{C}) = 0,314 \cdot 0,8158 = 0,256.$$

13. Ponieważ pytanie jest o kierunek zmian stałej równowagi reakcji wskutek zmiany temperatury pod ciśnieniem 1 bar, musimy najpierw wyprowadzić związek pomiędzy $dK_p/dT$

i standardową entalpią reakcji. Przypomnijmy, że stała równowagi reakcji jest zdefiniowana jako:

$$\ln K_p(T) = -\Delta g_r^0(T)/RT,$$

gdzie $\Delta g_r^0$ jest standardową entalpią swobodną reakcji. Po obustronnym zróżniczkowaniu tego związku po $T$ dostajemy:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{1}{RT^2}\left(\Delta g_r^0 - T\frac{d\Delta g_r^0}{dT}\right).$$

Ponieważ $\Delta g_r^0 = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}}\mu_{\mathcal{R}}^0$, więc

$$\begin{aligned}\Delta g_r^0 - Td\Delta g_r^0/dT &= \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}}(\mu_{\mathcal{R}}^0 - Td\mu_R^0/dT)\\ &= \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} h_{\mathcal{R}}^0 = \Delta h_r^0,\end{aligned}$$

gdzie wykorzystaliśmy tożsamość:

$$h = \mu + Ts = \mu - T(\partial\mu/\partial T)_p$$

oraz definicję standardowej entalpii reakcji, $\Delta h_r^0$. Ostatecznie dostajemy związek termodynamiczny:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta h_r^0}{RT^2},$$

który nosi nazwę równania van't Hoffa. Wynika z niego, że znak $\Delta h_r^0$ określa kierunek zmian temperaturowych stałej równowagi $K_p$. Mianowicie, gdy reakcja biegnąca w kierunku dodatnim, czyli w prawo, jest egzotermiczna ($\Delta h_r^0 <$ 0), to wzrost temperatury spowoduje zmniejszenie stałej $K_p$. Położenie równowagi przesunie się więc w stronę substratów. Natomiast w przypadku reakcji endotermicznej ($\Delta h_r^0 > 0$) wzrost temperatury spowoduje zwiększenie $K_p$, czyli przesunięcie położenia równowagi w stronę produktów. Jest to przykład działania reguły Le Chateliera, która mówi, że pod wpływem czynnika zewnętrznego zaburzającego stan równowagi skład równowagowy zmieni się tak, by zminimalizować efekt zaburzenia. Na przykład dla reakcji egzotermicznej przesunięcie położenia równowagi w stronę substratów pod wpływem wzrostu temperatury jest równoznaczne z uruchomieniem reakcji odwrotnej, czyli endotermicznej. W wyniku tej reakcji układ zaczyna pochłaniać ciepło, co przeciwdziała wzrostowi temperatury, i w ten sposób zmniejsza efekt zaburzenia zewnętrznego.

14. Jest to podobne zagadnienie jak w poprzednim zadaniu, tylko że teraz pytanie jest o wpływ ciśnienia na stałą równowagi reakcji. Ponieważ z definicji $K_x = (p/p^0)^{-\Delta n} K_p(T)$, więc $\ln K_x = -\Delta n \ln(p/p^0) + \ln K_p(T)$, skąd

$$\left(\frac{d \ln K_x}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta n}{p} = -\frac{\Delta V}{RT},$$

gdzie $\Delta V = RT\Delta n/p$ oznacza zmianę objętości układu spowodowaną reakcją chemiczną. Tak więc wzrost ciśnienia spowoduje zmniejszenie stałej $K_x$ (przesunięcie w stronę substratów), gdy $\Delta V > 0$, oraz zwiększenie $K_x$ (przesunięcie w stronę produktów), gdy $\Delta V < 0$. Można to także wyrazić, używając reguły Le Chateliera. Na przykład, jeśli w wyniku reakcji objętość układu rośnie ($\Delta V > 0$), to wzrost ciśnienia spowoduje przesunięcie równowagi w stronę substratów, czyli uruchomienie reakcji odwrotnej z $\Delta V < 0$. Zmniejszając swoją objętość, układ dąży do zmniejszenia efektu zaburzenia zewnętrznego, jakim jest wzrost ciśnienia.

15. Z definicji powinowactwa chemicznego, $A = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$,

wynika, że w stanie równowagi chemicznej

$$
\begin{aligned}
T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi_{eq}} &= -\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \left[T d\mu^0_{\mathcal{R}}/dT + RT\ln(p_{\mathcal{R}}/p^0)\right] \\
&= T\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} s^0_R - RT\ln K_p = T\Delta s^0_r + \Delta g^0_r = \Delta h^0_r,
\end{aligned}
$$

gdzie wykorzystaliśmy postać potencjału chemicznego dla gazu doskonałego oraz definicję stałej równowagi: $\ln K_p = -\Delta g^0_r/RT$; $\Delta s^0_r$ jest standardową entropią reakcji. Entalpię układu, $H$, można wyrazić jako funkcję $T$, $p$ i liczby postępu reakcji, $\xi$, wykorzystując tożsamość

$$
H = G + TS = G - T(\partial G/\partial T)_{p,\{n_{\mathcal{R}}(\xi)\}}.
$$

Następnie różniczkując $H$ po $\xi$ przy stałych $T$ i $p$, dostajemy:

$$
\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -A + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi},
$$

a ponieważ $A = 0$ w stanie równowagi, więc

$$
\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta h^0_r
$$

dla $\xi = \xi_{eq}$. Lewą stronę powyższej równości można traktować jako ogólną definicję ciepła reakcji w stanie równowagi chemicznej, bo nie odwołuje się ona do specyficznych własności reagentów. Przy stałych $T$ i $p$ mamy

$$
dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi,
$$

więc jeśli skład odchyli się o $d\xi$ od składu równowagowego, $\xi_{eq}$, to układ pobierze ciepło $dH$. Pochodna $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$ obliczona w $\xi_{eq}$ jest więc ciepłem pobieranym przez układ, na jednostkę liczby postępu reakcji, gdy skład reagentów odchyla się nieznacznie od stanu równowagi.

16. Pokażemy to bezpośrednim rachunkiem, wykorzystując postać potencjału chemicznego dla gazu doskonałego:

$$\mu_{\mathcal{R}}(T,p) = \mu^0_{\mathcal{R}}(T) + RT\ln(p/p^0) + RT\ln x_{\mathcal{R}}.$$

Z definicji powinowactwa chemicznego mamy

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\mathcal{R}}}{\partial \xi}\right)_{T,p},$$

Ułamki molowe są zdefiniowane jako

$$x_{\mathcal{R}}(\xi) = \frac{n_{\mathcal{R}}(\xi)}{n(\xi)} = \frac{n_{\mathcal{R}}(0) + \nu_{\mathcal{R}}\xi}{n(\xi)},$$

gdzie $n(\xi) = \sum_{\mathcal{R}} n_{\mathcal{R}}(\xi) = n(0) + \xi\Delta n$, a $\Delta n = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}}$. Ponieważ

$$\begin{aligned}\sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\mathcal{R}}}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= RT \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \frac{\partial \ln x_{\mathcal{R}}}{\partial \xi} \\ &= RT \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \left[\frac{\nu_{\mathcal{R}}}{n_{\mathcal{R}}(0) + \nu_{\mathcal{R}}\xi} - \frac{\Delta n}{n(\xi)}\right]\end{aligned}$$

więc

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \frac{RT}{n(\xi)} \left[\sum_{\mathcal{R}} \frac{\nu^2_{\mathcal{R}}}{x_{\mathcal{R}}(\xi)} - (\Delta n)^2\right].$$

Następnie przekształcamy sumę po prawej stronie, wykorzystując tożsamość $\sum_{\mathcal{R}'} x_{\mathcal{R}'} = 1$:

$$\begin{aligned}\sum_{\mathcal{R}} \frac{\nu^2_{\mathcal{R}}}{x_{\mathcal{R}}} &= \sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \frac{\nu^2_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'}}{x_{\mathcal{R}}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \left(\frac{\nu^2_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'}}{x_{\mathcal{R}}} + \frac{\nu^2_{\mathcal{R}'} x_{\mathcal{R}}}{x_{\mathcal{R}'}}\right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \frac{(\nu_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'} - \nu_{\mathcal{R}'} x_{\mathcal{R}})^2}{x_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'}} + \sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \nu_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}'}.\end{aligned}$$

Zauważmy, że

$$\sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \nu_{\mathcal{R}}\nu_{\mathcal{R}'} = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \cdot \sum_{\mathcal{R}'} \nu_{\mathcal{R}'} = (\Delta n)^2,$$

zatem

$$\sum_{\mathcal{R}} \frac{\nu_{\mathcal{R}}^2}{x_{\mathcal{R}}} - (\Delta n)^2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathcal{R},\mathcal{R}'} \frac{(\nu_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'} - \nu_{\mathcal{R}'} x_{\mathcal{R}})^2}{x_{\mathcal{R}} x_{\mathcal{R}'}} \geq 0.$$

Formalnie równość zachodzi, gdy $x_{\mathcal{R}} = const \cdot \nu_{\mathcal{R}}$. Jest to jednak przypadek niefizyczny, bo nie spełnia warunku $x_{\mathcal{R}} \geq 0$, gdyż współczynniki stechiometryczne substratów są ujemne, a produktów dodatnie. Tak więc w przypadku gazów doskonałych warunek stabilności jest spełniony dla wszystkich dopuszczalnych wartości $x_{\mathcal{R}}$. To oznacza, że $G$ jest wypukłą funkcją $\xi$ przy ustalonych $T$ i $p$.

17. Warunek równowagi chemicznej jest określony równaniem $A = 0$, gdzie z definicji

$$A(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

Rozwiązaniem równania $A = 0$ jest równowagowa liczba postępu reakcji $\xi_{eq}(T, p)$. Entalpia swobodna musi spełniać warunek stabilności (zob. zad. 16):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0, \tag{10.43}$$

analogiczny do warunku dodatniości ściśliwości lub ciepła właściwego. Wobec tego zależność $A$ od $\xi$ można odwrócić i traktować $\xi$ jako funkcję $T$, $p$ i $A$. Warunek równowagi chemicznej można więc przedstawić jako:

$$\xi_{eq}(T, p) = \xi(T, p, A = 0),$$

skąd

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,A=0}.$$

Do przekształcenia pochodnej przy stałym $A$ używamy znanej tożsamości, która pozwala zamieniać rolami zmienne niezależne i zależne, mianowicie (zob. (7.21)):

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,A=0} = -\left.\frac{(\partial A/\partial T)_{p,\xi}}{(\partial A/\partial \xi)_{p,T}}\right|_{\xi=\xi_{eq}}.$$

Ponieważ w stanie równowagi, czyli dla $\xi = \xi_{eq}$,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

(zob. zad. 15), więc ostatecznie dostajemy:

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T}\right)_p = \left.\frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,p}}{T|(\partial A/\partial \xi)_{T,p}|}\right|_{\xi=\xi_{eq}}, \qquad (10.44)$$

przy czym wykorzystaliśmy warunek (10.43). Znak pochodnej po lewej stronie jest więc określony przez znak ciepła reakcji, $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}\big|_{\xi=\xi_{eq}}$, który jest dodatni dla reakcji endotermicznych, a ujemny dla reakcji egzotermicznych. Wnioskujemy stąd, że wzrost temperatury przy stałym ciśnieniu przesuwa równowagę chemiczną w tym kierunku, w którym układ pochłania ciepło: w stronę produktów w przypadku reakcji endotermicznej, a w stronę substratów w przypadku reakcji egzotermicznej (ponieważ reakcja odwrotna jest endotermiczna, więc jest to także przesunięcie równowagi w kierunku pochłaniania ciepła przez układ).

W podobny sposób przekształcamy pochodną $\xi_{eq}$ po ciśnieniu:

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,A=0} = -\left.\frac{(\partial A/\partial p)_{T,\xi}}{(\partial A/\partial \xi)_{T,p}}\right|_{\xi=\xi_{eq}}. \qquad (10.45)$$

Ponieważ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial \xi}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \tag{10.46}$$

więc łącząc (10.45) z (10.46) i wykorzystując (10.43), dostajemy

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \xi)_{T,p}}{|(\partial A/\partial \xi)_{T,p}|}\bigg|_{\xi=\xi_{eq}}. \tag{10.47}$$

Z (10.46) oraz definicji $A$ dostajemy

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} \left(\frac{\partial \mu_{\mathcal{R}}}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \sum_{\mathcal{R}} \nu_{\mathcal{R}} v_{\mathcal{R}},$$

gdzie $v_{\mathcal{R}}$ są cząstkowymi objętościami molowymi reagentów. Z równości (10.47) wnioskujemy, że wzrost ciśnienia w stałej temperaturze przesuwa równowagę chemiczną w tym kierunku, w którym maleje objętość układu. Gdy $\partial V/\partial \xi < 0$ przesunięcie jest w stronę produktów, a gdy $\partial V/\partial \xi > 0$ w stronę substratów (ponieważ w reakcji odwrotnej objętość maleje, więc odpowiada to także przesunięciu równowagi w kierunku zmniejszenia objętości układu). Podsumowując, wyrażenia (10.44) i (10.47) stanowią matematyczne sformułowanie reguły Le Chateliera.

18. Zgodnie z regułą Le Chateliera (zob. zad. 17) w przypadku (a) równowaga przesunie się w kierunku, w którym układ pochłania ciepło. Ponieważ reakcja rozkładu jest endotermiczna, więc równowaga przesunie się w kierunku większego stężenia produktów, czyli w nowym położeniu równowagi $x_A(T_1, p_0) < x_A(T_0, p_0)$. W przypadku (b) równowaga przesunie się w kierunku, w którym maleje objętość. Ponieważ w wyniku rozkładu 1 mol gazu zostaje zastąpiony dwoma molami, więc równowaga przesunie się w kierunku większego stężenia substratu, czyli $x_A(T_0, p_1) > x_A(T_0, p_0)$.

19. Jeśli temperatury $T_1$ i $T_0$ nie różnią się zbytnio, to w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że $\Delta h_r^0$ nie zależy od $T$ dla $T_0 < T < T_1$. Wówczas z równania van't Hoffa dostajemy:

$$\begin{aligned}\ln K_p(T_1) &= \ln K_p(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta h_r^0}{RT^2} dT \\ &= \ln K_p(T_0) + \frac{\Delta h_r^0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\end{aligned}$$

Oczywiście ten wzór obowiązuje także, gdy $T_1 < T_0$.

20. Przyjmijmy, że $\Delta h_r^0$ nie zależy od temperatury w interesującym nas przedziale temperatur, więc

$$\ln[K_p(T_1)/K_p(T_0)] = \frac{32000}{8,314}(1/298 - 1/310) = 0,50,$$

stąd $K_p(T_1) = 1,65 K_p(T_0)$.

21. Zauważmy, że $x_B = x_C = (1 - x_A)/2$, więc prawo działania mas dla tej reakcji ma postać:

$$\frac{(1 - x_A)^2}{4x_A^2} = K_x(T, p) = K_p(T),$$

bo $\Delta n = 0$. W $T_1 = 300$ K, $1 - x_A = 0,40$, a w $T_2 = 315$ K, $1 - x_A = 0,42$, skąd

$$K_p(T_1) = 0,111, \quad K_p(T_2) = 0,131.$$

Ciepło reakcji liczymy ze wzoru (zob. zad. 19):

$$\Delta h_r^0 = \frac{R \ln[K_p(T_2)/K_p(T_1)]}{1/T_1 - 1/T_2},$$

skąd $\Delta h_r^0 = 8,68$ kJ/mol.

22. Prawo działania mas dla tej reakcji ma postać:

$$\frac{(p_B/p^0)^{\nu_B}(p_C/p^0)^{\nu_C}}{p_A/p_0} = K_p(T),$$

gdzie $p_A = px_A$, $p_B = px_B$ i $p_C = px_C$ oznaczają ciśnienia cząstkowe. Po podstawieniu ciśnień cząstkowych, dostajemy prawo działania mas wyrażone przez ułamki molowe:

$$\frac{x_B^{\nu_B} x_C^{\nu_C}}{x_A} = \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\Delta n} K_p(T) = K_x(T,p),$$

gdzie $\Delta n = \nu_B + \nu_C - 1$. Pozostaje nam wyrazić ułamki molowe przez stopień dysocjacji, $\alpha$. Całkowita liczba moli w układzie w stanie równowagi wynosi:

$$n = n_A + n_B + n_C,$$

przy czym zgodnie z definicją stopnia dysocjacji $n_A = n_p - n_d = (1-\alpha)n_p$. Ponieważ z równania reakcji wynika, że $n_B = \nu_B n_d$, $n_C = \nu_C n_d$, więc $n_B = \nu_B \alpha n_p$, $n_C = \nu_C \alpha n_p$, skąd

$$n = (1 - \alpha + \nu_B\alpha + \nu_C\alpha)n_p = (1 + \alpha\Delta n)n_p.$$

Po podstawieniu: $x_{\mathcal{R}} = n_{\mathcal{R}}/n$, dla $\mathcal{R} = A, B, C$, dostajemy:

$$x_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha\Delta n}, \quad x_B = \frac{\nu_B\alpha}{1+\alpha\Delta n}, \quad x_C = \frac{\nu_C\alpha}{1+\alpha\Delta n}.$$

Tak więc mamy następujący związek pomiędzy stopniem dysocjacji i stałą reakcji:

$$\frac{(\nu_B\alpha)^{\nu_B}(\nu_C\alpha)^{\nu_C}}{1-\alpha}(1+\alpha\Delta n)^{-\Delta n} = K_x(T,p).$$

Jeśli $\alpha \ll 1$, to powyższe wyrażenie można uprościć do postaci:

$$K_x(T,p) \approx \nu_B^{\nu_B}\nu_C^{\nu_C}\alpha^{\nu_B+\nu_C}.$$

23. Liczba składników w układzie wynosi $r = 3$. W układzie biegnie jedna reakcja chemiczna, czyli $c = 1$. Substancja $C$ jest gazem, a substancje $A$ i $B$ są cieczami, przy czym w przypadku (a) $A$ i $B$ tworzą jednorodną mieszaninę, więc liczba faz $f = 2$, a w przypadku (b) $A$ i $B$ tworzą dwie fazy ciekłe, które są w równowadze z gazem, więc $f = 3$. Oczywiście, w gazie nad roztworem znajdują się nie tylko cząsteczki składnika $C$, ale także cząsteczki składników $A$ i $B$. Liczba niezależnych parametrów, które określają stan układu w równowadze termodynamicznej, odpowiada liczbie stopni swobody układu, $l_s = r + 2 - f - c$. Tak więc w przypadku (a) $l_s = 3 + 2 - 2 - 1 = 2$, a w przypadku (b) $l_s = 3 + 2 - 3 - 1 = 1$.

24. Ciecze $A$ i $B$ tworzą roztwór doskonały, więc stosuje się do nich prawo Raoulta: $p_A = p_A^*(T)x_A$, $p_B = p_B^*(T)x_B$, gdzie $p_A$ i $p_B$ oznaczają ciśnienia cząstkowe pary nad roztworem, a $x_A$ i $x_B$ ułamki molowe $A$ i $B$ w roztworze. Zgodnie z równaniem (10.9) dla cieczy w równowadze z parą mamy:

$$\mu_A = \mu_A^0(T) + RT \ln x_A, \quad \mu_B = \mu_B^0(T) + RT \ln x_B,$$

a dla gazu doskonałego $C$:

$$\mu_C = \mu_C^0(T) + RT \ln(p_C/p^0).$$

Prawo działania mas dla reakcji $A(c) \rightleftharpoons B(c) + C(g)$ ma więc postać:

$$\frac{x_B(p_C/p_0)}{x_A} = K(T).$$

Całkowite ciśnienie gazu nad roztworem, $p$, jest sumą trzech ciśnień cząstkowych:

$$p = p_A + p_B + p_C = p_A^* x_A + p_B^* x_B + p_C.$$

Ponieważ obecność składnika $C$ w roztworze można zaniedbać, więc

$$x_A + x_B + x_C \approx x_A + x_B = 1,$$

co po podstawieniu do prawa działania mas daje:

$$(1 - x_A)p_C = p^0 K(T) x_A,$$

skąd

$$x_A = \frac{p_C}{p^0 K + p_C}, \quad x_B = \frac{p^0 K}{p^0 K + p_C}.$$

Ostatecznie

$$p = \frac{p_A^* p_C + p_B^* p^0 K}{p^0 K + p_C} + p_C.$$

25. Prawo działania mas dla tej reakcji ma postać:

$$\frac{a_{\mathrm{Cu}} a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{CuO}} a_{\mathrm{H_2}}} = K.$$

Ponieważ CuO i Cu są czystymi substancjami w fazie stałej, można przyjąć, że ich aktywności są równe 1. Tak więc w prawie działania mas pozostają tylko aktywności substancji gazowych:

$$\frac{a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{H_2}}} = \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2}}} = K_p,$$

gdzie wykorzystaliśmy związek (10.17). W tym przypadku stała równowagi reakcji $K = K_p$.

26. Oznaczmy rozpuszczalnik symbolem $A$, a jego masę cząsteczkową przez $M_A$. Molalność jest zdefiniowana jako liczba moli substancji rozpuszczonej, $B$, w 1 kg rozpuszczalnika, więc jednostką molalności jest $m^0 = 1\,\mathrm{mol/kg}$, skąd

$$m_B/m^0 = \frac{n_B}{n_A M_A} \cdot \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}} = \frac{n_B 1000}{n_A (M_A/M^0)},$$

gdzie $M^0 = 1\,\mathrm{g/mol}$ jest jednostką masy cząsteczkowej. Dzieląc licznik i mianownik przez całkowitą liczbę moli, $n = n_A + n_B$, dostajemy:

$$m_B/m^0 = \frac{x_B 1000}{x_A (M_A/M^0)}.$$

Zastosujemy najpierw powyższy wzór w granicy $x_B \to 0$. Ponieważ $x_A \to 1$, więc dostajemy:

$$x_B = \chi m_B/m^0, \quad \text{gdy } x_B \to 0,$$

gdzie $\chi = 10^{-3}(M_A/M^0)$. Natomiast dla dowolnych stężeń mamy następujący związek pomiędzy $x_B$ i $m_B$:

$$x_B/(1-x_B) = \chi m_B/m^0,$$

a stąd

$$x_B = \frac{\chi m_B/m^0}{1+\chi m_B/m^0}. \tag{10.48}$$

Aktywność wyrażona jako funckja ułamka molowego ma postać:

$$a_B^x = \gamma_B^x x_B,$$

przy czym dodaliśmy indeks $x$, żeby odróżnić ją od aktywności wyrażonej jako funkcja molalności, czyli

$$a_B^m = \gamma_B^m m_B/m^0.$$

W granicy nieskończenie dużego rozcieńczenia oba współczynniki aktywności dążą do 1, więc

$$a_B^x = x_B = \chi m_B/m_0 = \chi a_B^m.$$

Wynika stąd, że aktywności $a_B^x$ i $a_B^m$ różnią się tylko o stały czynnik $\chi$. Wobec tego dla dowolnego stężenia mamy:

$$a_B^m = \chi^{-1} a_B^x = \gamma_B^x x_B = \gamma_B^x \frac{m_B/m^0}{1+\chi m_B/m_0} = \gamma_B^m m_B/m^0,$$

gdzie współczynnik aktywności $\gamma_B^m$ ma postać:

$$\gamma_B^m(T,p,m_B) = \frac{\gamma^x(T,p,x_B)}{1+\chi m_B/m^0},$$

przy czym $x_B$ należy wyrazić jako funkcję $m_B$ z równania (10.48). Jak łatwo sprawdzić, $\gamma_B^m \to 1$, gdy $m_B \to 0$, tak jak powinno być.

27. Z definicji stężenia molowego:

$$[B] = n_B/V,$$

przy czym objętość roztworu, $V$, można wyrazić przez cząstkowe objętości molowe rozpuszczalnika (składnik $A$) i substancji rozpuszczonej (składnik $B$), $v_A$ i $v_B$:

$$V = n_A v_A + n_B v_B.$$

Dzieląc licznik i mianownik przez całkowitą liczbę moli, $n = n_A + n_B$, dostajemy:

$$[B] = \frac{x_B}{x_A v_A + x_B v_B}$$

Gdy $x_B \to 0$, to $x_A \to 1$, więc

$$[B]/c^0 = x_B/(c^0 v_A^*),$$

gdzie $c^0 = 1\,\mathrm{mol/l}$, a $v_A^*$ oznacza objętość molową czystego rozpuszczalnika. Stąd

$$x_B = \chi \frac{[B]}{c^0},$$

przy czym $\chi = c^0 v_A^*$. Zauważmy, że inaczej niż w przypadku molalności (poprzednie zadanie), współczynnik $\chi$ zależy tu od temperatury i ciśnienia, chociaż zależność objętości molowej od ciśnienia można na ogół pominąć w przypadku cieczy i ciała stałego. Oznaczając przez $a_B^c$ aktywność jako funkcję stężenia molowego, w granicy nieskończonego rozcieńczenia mamy $a_B^c = [B]/c^0$ oraz

$$a_B^x = x_B = \chi[B]/c^0 = \chi a_B^c.$$

Granica nieskończonego rozcieńczenia służy do wyznaczenia współczynnika proporcjonalności $\chi$, ale związek $a_B^x = \chi a_B^c$ musi być spełniony dla dowolnych stężeń. Ponieważ

$$\mu_B = \mu_B^\infty + RT \ln a_B^x = \mu_B^\infty + RT \ln \chi + RT \ln a_B^c,$$

więc

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B^c, \tag{10.49}$$

gdzie

$$\mu_B^0 = \mu_B^\infty + RT \ln \chi = \mu_B^\infty + RT \ln(c^0 v_A^*)$$

jest nowym standardowym potencjałem chemicznym. Zauważmy, że gdyby związek $a_B^c = [B]/c^0$, który dla rzeczywistego roztworu obowiązuje tylko w granicy $[B] \to 0$, był spełniony w całym zakresie stężeń, to stan standardowy odpowiadałby stężeniu $[B]/c^0 = 1$. Tak więc charakteryzując stan standardowy substancji rozpuszczonej, wygodnie jest odwoływać się do stanu hipotetycznej substancji, która dla dowolnego stężenia zachowuje się tak samo jak w roztworze nieskończenie rozcieńczonym. Należy przy tym podkreślić, że jest to zabieg czysto formalny, gdyż w praktyce $\mu_B^0$ wyznacza się w oparciu o własności roztworu silnie rozcieńczonego. Mianowicie zapiszmy aktywność w postaci $a_B^c = \gamma_B^c[B]/c^0$, gdzie $\gamma_B^c$ oznacza współczynnik aktywności; wówczas ze względu na (10.49)

$$\mu_B - RT \ln([B]/c^0) = \mu_B^0 + RT \ln \gamma_B^c. \tag{10.50}$$

Stężenie molowe i temperatura są parametrami, które kontrolujemy (zakładamy $p = const$). Załóżmy następnie, że z pomiarów termodynamicznych jesteśmy w stanie wyznaczyć potencjał chemiczny $\mu_B$. Po lewej stronie (10.50) mamy zatem znane wielkości. Natomiast po prawej stronie są dwie nieznane wielkości: $\mu_B^0$ i $\gamma_B^c$. Ponieważ jednak współczynnik aktywności dąży do 1, gdy $[B] \to 0$, więc ekstrapolując związek (10.50) do $[B] = 0$, możemy wyznaczyć $\mu_B^0$. Innymi słowy, gdy dla danej temperatury $[B] \to 0$, to lewa strona (10.50) dąży do stałej, którą z definicji jest potencjał standardowy, $\mu_B^0$.

28. W przypadku pierwszej reakcji mamy 4 składniki, przy czym zakładamy, że woda występuje praktycznie w postaci czystej substancji, czyli pomijamy wpływ niewielkiej ilości jonów na jej aktywność, tj., $a_{H_2O} \approx 1$. Z kolei amoniak jest gazem, więc $a_{NH_3} \approx p_{NH_3}/p_0$, gdzie $p_{NH_3}$ oznacza ciśnienie cząstkowe amoniaku nad roztworem. Warunek równowagi ma więc postać:

$$\frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{p_{NH_3}} = K.$$

Jeśli chodzi o drugą reakcję, to mowa jest o roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnej soli. Mamy więc współistnienie praktycznie czystego kryształu soli z roztworem, w którym rozpuszczone są cząsteczki soli. Ponieważ aktywność czystego ciała stałego jest w przybliżeniu równa 1, więc jako warunek równowagi dostajemy:

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = K_s,$$

gdzie przez $K_s$ oznaczyliśmy stałą równowagi reakcji. To, że sól jest trudno rozpuszczalna, oznacza jej małe stężenie w roztworze. W przypadku elektrolitów, do których należą roztwory wodne soli, substancja rozpuszczona występująca w małym stężeniu jest praktycznie całkowicie zjonizowana. Wobec tego stała $K_s$ jest miarą rozpuszczalności soli w wodzie i w związku z tym nosi nazwę stałej rozpuszczalności lub iloczynu rozpuszczalności soli. Łatwo to zrozumieć, zastępując aktywności stężeniami molowymi, co jest uzasadnione w przypadku silnego rozcieńczenia. Mamy wówczas

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_s,$$

a ponieważ $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, więc stężenie każdego z jonów wynosi $K_s^{1/2}$. Tak więc stała $K_s$ dostarcza informacji o ropuszczalności soli w wodzie.

29. Roztwór nasycony jest w równowadze z solą $A_xB_y(s)$, której aktywność wynosi 1 (czysty kryształ). Wobec tego prawo działania mas dla reakcji $A_xB_y(s) \rightleftharpoons xA(aq) + yB(aq)$ ma postać iloczynu:
$$a_A^x a_B^y = K_s$$
($a_A$ i $a_B$ są aktywnościami jonów), który dla trudno rozpuszczalnych soli nazywa się iloczynem rozpuszczalności. Stosując ten wzór do roztworu wodnego soli $Ag_2CO_3$, która dysocjuje według równania:
$$\mathrm{Ag_2CO_3}(s) \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq),$$
mamy:
$$K_s = a^2_{\mathrm{Ag}^+} a_{\mathrm{CO_3^{2-}}} \approx [\mathrm{Ag}^+]^2[\mathrm{CO_3^{2-}}],$$
przy czym $[\mathrm{Ag}^+] = 2[\mathrm{CO_3^{2-}}]$. Dostajemy stąd
$$4[\mathrm{CO_3^{2-}}]^3 = K_s = 6,2 \times 10^{-12},$$
czyli $[\mathrm{CO_3^{2-}}] = 1,16 \times 10^{-4}$ mol/l oraz $[\mathrm{Ag}^+] = 2,32 \times 10^{-4}$ mol/l.

30. Skorzystamy ze związku pomiędzy potencjałem standardowym i stałą reakcji (związek (10.40)):
$$\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{zF} \ln K,$$
gdzie $F = 9,6485 \times 10^4$ C/mol, a $z = 2$. Potencjał standardowy, $\mathcal{E}^0 = 0,339 - (-0,763)\,\mathrm{V} = 1,102\,\mathrm{V}$, a współczynnik $RT/zF$ wynosi:
$$\frac{RT}{zF} = \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 9,6485} \times 10^{-4}\,\mathrm{J/C} = 1,284 \times 10^{-2}\,\mathrm{V},$$
skąd
$$K = \mathrm{e}^{\mathcal{E}^0 zF/RT} = \mathrm{e}^{85,8} = 1,8 \times 10^{37}.$$

Tak więc stała równowagi dla tej reakcji ma bardzo dużą wartość.

To zadanie można też rozwiązać w inny sposób. Mianowicie $\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0_P - \mathcal{E}^0_L$, gdzie $\mathcal{E}^0_P = 0,339\,\mathrm{V}$, a $\mathcal{E}^0_L = -0,763\,\mathrm{V}$, przy czym

$$\mathcal{E}^0_P = \frac{RT}{zF}\ln K_P, \quad \mathcal{E}^0_L = \frac{RT}{zF}\ln K_L.$$

$K_P$ ($K_L$) oznacza stałą równowagi dla reakcji w ogniwie, które składa się z półogniwa z elektrodą miedzianą (cynkową) i ze standardowego półogniwa wodorowego. Otrzymujemy stąd związek:

$$\frac{RT}{zF}\ln K = \frac{RT}{zF}\ln K_P - \frac{RT}{zF}\ln K_L,$$

skąd $K = K_P/K_L$. Podstawiając dane, dostajemy:

$$K_P = \mathrm{e}^{\mathcal{E}^0_P zF/RT} = \mathrm{e}^{26,4} = 2,9 \times 10^{11},$$

$$K_L = \mathrm{e}^{\mathcal{E}^0_L zF/RT} = \mathrm{e}^{-59,4} = 1,6 \times 10^{-26},$$

co daje $K = 1,8 \times 10^{37}$.

31. 46 g Na odpowiada 2 molom, więc żeby uzyskać taką ilość sodu na katodzie, przez sól musi przepłynąć ładunek dwóch moli elektronów (zgodnie z reakcją $2\mathrm{Na}^+ + 2e^- \rightarrow 2\mathrm{Na}$), czyli

$$F \cdot 2\,\mathrm{mol} = 1,9297 \times 10^5\,\mathrm{C}.$$

Ponieważ $1\,\mathrm{A} = 1\,\mathrm{C/s}$, więc czas, przez jaki musi płynąć prąd o natężeniu 10 A, wynosi:

$$1,9297 \times 10^5\,\mathrm{C}/10\,\mathrm{A} = 19297\,\mathrm{s} \approx 5,36\,\mathrm{h}.$$

W tym czasie na anodzie wyprodukuje się 1 mol gazowego chloru, bo na jedną cząsteczkę $Cl_2$ przypadają 2 elektrony oddane przez 2 jony $Cl^-$, a przepłynął ładunek $F \cdot 2\,\mathrm{mol}$. Tak więc na anodzie dostaniemy 70,9 g chloru.

32. Żeby rozwiązać to zadanie, należy najpierw znaleźć związek pomiędzy ciepłem reakcji i siłą elektromotoryczną. Nietrudno się domyślić, że należy skorzystać z równości (10.36), stanowiącej związek pomiędzy pracą prądu elektrycznego i zmianą entalpii swobodnej układu przy stałych $T$ i $p$. Zapiszemy ją tutaj jako

$$-\mathcal{E} zF\Delta\xi = \Delta G, \tag{10.51}$$

co jest uzasadnione, jeśli w trakcie postępu reakcji w ogniwie $\mathcal{E}$ nie zmienia się. Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem jest równe zmianie entalpii układu, $\Delta H$, w wyniku reakcji. Ponieważ

$$G = H - TS = H + T\frac{\partial G}{\partial T},$$

więc dla $T = const$ mamy:

$$\Delta H = \Delta G - T\frac{\partial \Delta G}{\partial T},$$

przy czym różniczkowanie jest przy stałym $p$ i stałych liczbach moli reagentów, czyli $\xi = const$. Podstawiając $\Delta G$ z równania (10.51), dostajemy:

$$\Delta H = zF\left[T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p - \mathcal{E}\right]\Delta\xi.$$

Taki sam związek musi być spełniony także dla różniczek, czyli

$$dH = zF\left[T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p - \mathcal{E}\right]d\xi.$$

Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem to zmiana entalpii przypadająca na jeden mol reakcji, czyli $(\partial H/\partial\xi)_{T,p}$. Tak więc szukany związek pomiędzy ciepłem reakcji i SEM ogniwa ma postać:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = zF\left[T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p - \mathcal{E}\right].$$

Możemy teraz podstawić dane dla temperatury 0 °C, czyli $T = 273,15\,\mathrm{K}$, co daje:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -2 \cdot 96485\,(273,15 \cdot 4,02 \times 10^{-4} + 1,015)\,\mathrm{C\,V/mol} = -217,05\,\mathrm{kJ/mol}.$$

Maksymalna praca nieobjętościowa, jaką można uzyskać z ogniwa pracującego odwracalnie w $T = const$ i $p = const$, wynosi $\Delta G$. Ta część ciepła reakcji, która nie może być zamieniona na pracę, jest równa różnicy

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S = -T\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = zFT\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p \Delta\xi.$$

Po przejściu od skończonych przyrostów do różniczek dostajemy, w przeliczeniu na 1 mol reakcji:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = zFT\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = -21,19\,\mathrm{kJ/mol}.$$

Stanowi to około 10% ciepła reakcji. Pozostałe 90% może być wykorzystane do wykonania pracy np. przez silnik elektryczny zasilany z tego ogniwa (pomijamy tu straty powstające w samym silniku). Jest to wartość maksymalna, której nie można przekroczyć ze względu na ograniczenia wynikające z praw termodynamiki. Zauważmy jednak, że prąd elektryczny uzyskany z ogniwa, zamiast do wykonania pracy może być wykorzystany do zasilania grzałki elektrycznej. Wówczas 100% energii, którą można uzyskać z reakcji chemicznej, zamieni się na ciepło, przy czym 10% tego ciepła pochodzi ze zmiany entropii układu, która maleje (układ oddaje ciepło), a pozostała część to ciepło wydzielające się w trakcie przepływu prądu przez grzałkę, czyli wskutek zamiany pracy prądu elektrycznego na ciepło.

33. W reakcji bierze udział gazowy wodór o ciśnieniu $p_{\mathrm{H}_2}$ oraz jony wodoru o aktywności $a_{\mathrm{H}^+}$. Wyrażenie na potencjał półogniwa można wyprowadzić analogicznie jak dla elektrody metalowej w równowadze ze swoimi jonami (zob. (10.42)). Musimy tylko uwzględnić różne współczynniki stechiometryczne. Mianowicie dla reakcji

$$\mathrm{H}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H}_2(g)$$

współczynnik przy gazowym wodorze wynosi 1/2, więc:

$$\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = \mathcal{E}^0_{\mathrm{H}_2} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a^{1/2}_{\mathrm{H}_2}}{a_{\mathrm{H}^+}}\right),$$

przy czym $z = 1$. Można przyjąć, że dla gazowego wodoru pod niezbyt wysokim ciśnieniem $a_{\mathrm{H}_2} = p_{\mathrm{H}_2}$ dla ciśnienia wyrażonego w atmosferach (tzn. ciśnieniu 1 atm odpowiada $a_{\mathrm{H}_2} = 1$). Z kolei aktywność jonów wodorowych zależy od ich stężenia w roztworze. Tak więc potencjał półogniwa wodorowego zależy zarówno od ciśnienia gazowego wodoru wokół elektrody, jak również od stężenia jonów wodorowych poprzez ich aktywność:

$$\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{p^{1/2}_{\mathrm{H}_2}}{a_{\mathrm{H}^+}}\right),$$

przy czym $\mathcal{E}^0_{\mathrm{H}_2} = 0$, zgodnie z definicją SPW. Jeśli aktywność jonów wodorowych jest ustalona, to zmiana $\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2}$ związana ze zmianą ciśnienia wodoru z $p_{\mathrm{H}_2} = p_1$ na $p_{\mathrm{H}_2} = p_2$ wynosi:

$$\Delta\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = \mathcal{E}_{\mathrm{H}_2}(p_2) - \mathcal{E}_{\mathrm{H}_2}(p_1) = \frac{RT}{2F}\ln(p_1/p_2).$$

Z kolei, gdy ustalone jest ciśnienie, a aktywność zmienia się od $a_{\mathrm{H}^+} = a_1$ do $a_{\mathrm{H}^+} = a_2$, to

$$\Delta\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = \mathcal{E}_{\mathrm{H}_2}(a_2) - \mathcal{E}_{\mathrm{H}_2}(a_1) = \frac{RT}{F}\ln(a_2/a_1).$$

Dla $T = 298,15\,\mathrm{K}$ mamy $RT/F = 0,0257\,\mathrm{V}$. W (a) mamy $p_1/p_2 = 9 = 3^2$, a w (b) $a_2/a_1 = 3$. W obu przypadkach dostajemy więc

$$\Delta\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = \frac{RT}{F}\ln 3 = 0,0282\,V.$$

34. Korzystamy ze wzoru (10.42) na potencjał półogniwa. Ponieważ formie zredukowanej odpowiada czysty cynk w fazie stałej, więc $a_{Red} = a_{\mathrm{Zn}} = 1$, skąd

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{\mathrm{Zn}} &= \mathcal{E}^0_{\mathrm{Zn}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{\mathrm{Zn}^{2+}} = \left(-0,763 + \frac{1}{2}\,0,0257\cdot\ln 0,1\right)\mathrm{V}\\ &= -(0,763 + 0,0296)\,\mathrm{V} = -0,7926\,\mathrm{V}.\end{aligned}$$

35. Dodając reakcje w półogniwach, dostajemy reakcję sumaryczną:

$$\frac{1}{2}\mathrm{H}_2(g) + \mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{H}^+(aq) + \mathrm{Cl}^-(aq).$$

Potencjały półogniw dane są następującymi wyrażeniami:

$$\mathcal{E}_{\mathrm{H}_2} = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{p^{1/2}_{\mathrm{H}_2}}{a_{\mathrm{H}^+}}\right)$$

(zob. zad. 33) oraz

$$\mathcal{E}_{\mathrm{Ag-AgCl}} = \mathcal{E}^0_{\mathrm{Ag-AgCl}} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{Ag}}a_{\mathrm{Cl}^-}}{a_{\mathrm{AgCl}}}\right).$$

Ponieważ aktywności ciała stałego pomijamy jako równe 1, więc SEM ogniwa wynosi:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\mathrm{Ag-AgCl}} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{H}^+}a_{\mathrm{Cl}^-}}{p^{1/2}_{\mathrm{H}_2}}\right).$$

Jak już pisaliśmy w rozdziale 10.4, nie można osobno zmierzyć aktywności anionów i kationów, lecz jedynie ich iloczyn. Przyjmując molalność jako miarę stężenia, mamy $a_{\mathrm{H}^+} = \gamma_+ m_+$, $a_{\mathrm{Cl}^-} = \gamma_- m_-$, skąd

$$a_{\mathrm{H}^+} a_{\mathrm{Cl}^-} = a_{\mathrm{HCl}} = \gamma^2 m^2,$$

gdzie $\gamma^2 = \gamma_\pm^2 = \gamma_+ \gamma_-$, a $m = m_+ = m_-$, bo molalności obu jonów są takie same (dla prostoty traktujemy tu $m$ jako wielkość bezwymiarową równą liczbowo molalności wyrażonej w kg/mol). Dla ciśnienia $p_{\mathrm{H}_2} = 1\,\mathrm{atm}$ możemy więc napisać:

$$\mathcal{E} + \frac{2RT}{F} \ln m = \mathcal{E}^0_{\mathrm{Ag-AgCl}} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma. \tag{10.52}$$

Lewa strona powyższej równości zawiera wielkości wyznaczane eksperymentalnie: SEM, $\mathcal{E}$, i molalność, $m$. Tak więc z (10.52) można obliczyć średni współczynnik aktywności jonów, $\gamma$, dla elektrolitu pod warunkiem, że znamy wartość potencjału standardowego. Z kolei potencjał standardowy, $\mathcal{E}^0_{\mathrm{Ag-AgCl}}$, można określić na podstawie pomiarów SEM dla roztworów rozcieńczonych. Ponieważ $\gamma \to 1$, gdy $m \to 0$, więc lewa strona równości dąży do stałej, równej $\mathcal{E}^0_{\mathrm{Ag-AgCl}}$, gdy ekstrapolujemy ją do wartości $m = 0$.

# Bibliografia


[1] P. W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 2001 (tłum. z ang.).

[2] P. W. Atkins, C. A. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta, *Chemia Fizyczna. Zbiór zadań z rozwiązaniami*, PWN, Warszawa 2001 (tłum. z ang.).

[3] G. M. Barrow, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 1978 (tłum. z ang.).

[4] H. B. Callen, *Thermodynamics*, 2nd ed., John Wiley, New York 1985.

[5] K. Gumiński, *Termodynamika*, wyd. 2, PWN, Warszawa 1972.

[6] R. Hołyst, A. Poniewierski, A. Ciach, *Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego, Warszawa 2005.

[7] *Chemia Fizyczna*, praca zbiorowa pod red. B. Kamieńskiego, wyd. 4, PWN, Warszawa 1980.

[8] M. Kamińska, *Termodynamika dla Studium Podyplomowego Fizyki z Astronomią*, rozdział o temperaturze empirycznej, http://bobo.fuw.edu.pl/~rjb/Termodynamika/

[9] A. I. Kartuszyńska, Ch. A. Lelczuk, A. G. Stromberg, *Zbiór zadań z termodynamiki chemicznej*, PWN, Warszawa 1977 (tłum. z ros.).

[10] D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamcis*, John Wiley, New York 1999.

[11] R. Kulessa, *Wykłady z termodynamiki*, http://users.uj.edu.pl /~kulessa/

[12] L. Pauling, *General Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York 1988.

[13] T. Penkala, *Podstawy chemii ogólnej*, wyd. 2, PWN, Warszawa 1971.

[14] C. F. Prutton, S. H. Maron, *Fundamental principles of Physical Chemistry*, MacMillan Company, New York 1948.

[15] E. B. Smith, *Podstawy termodynamiki chemicznej*, PWN, Warszawa 1990 (tłum. z ang.).

[16] W. Tomassi, *Podstawy termodynamiki chemicznej*, PWN, Warszawa 1953.

[17] K. Zalewski, *Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej*, PWN, Warszawa, 1966.