

1.1-1.4.4
1.5.1-1.5.6
1.5.8-1.5.11
2.4.1-2.4.3
3.1
3.2
5.3.1-5.3.6
7.1-7.4
7.7

1.1-1.4.4
Układ i otoczenie

Układ \rightarrow **Otwarty**
(następuje wymiana masy)

Zamknięty
(bez wymiany masy
z otoczeniem)

Układ może być też **izolowany** (nie zachodzi przepływ masy i energii) albo **nieizolowany** (zachodzi przepływ masy, albo energii, albo masy i energii).

Każdy układ **izolowany jest więc zamknięty** i każdy układ **otwarty jest nieizolowany**.

Układy **adiabaticzne** nie wymieniają z otoczeniem masy i ciepła, lecz mogą wymieniać energię **pod innymi postaciami**.

Stan układu określają zmienne **ekstensywne** (m, V, liczba moli, cząstek) i **intensywne** (T, p, stęż. ci). Zmienne **ekstensywne** są wprost proporcjonalne do masy układu.

Dwa układy mogą być **identyczne**, jeśli wartości wszystkich zmiennych są dla obu układów **jednakowe**.

Dwa układy są **podobne**, jeśli nie różnią się zmiennymi **intensywnymi**.

W chemii fizycznej stosowane są najczęściej trzy sposoby definiowania stężenia:

- Stężenie molowe $c = n/v$ [mol/dm³]
- Molalność $m = n/m$ [mol/kg]
- Ułamek molowy $x = n/\sum n$

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_k A_k + \nu_{k+1} A_{k+1} = 0$$

ξ - liczba postępu reakcji

ν - współczynnik stechiometryczny

$\xi = \Delta n_1 / \nu_1$, gdzie Δn_1 - zmiana liczby cząsteczek wywołana przebiegiem reakcji

$$d\xi = \frac{dn}{\nu}$$

$\xi > 0$ od lewej do prawej reakcja $\xi < 0$ od prawej do lewej

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

„Całkowita energia układu izolowanego jest wielkością stałą, niezależną od przebiegających w tym układzie procesów”

U-energia wewnętrzna. Jej określenie nie jest możliwe, w ch.fiz. badamy jej zmiany ΔU

Energia wewnętrzna jest jednoznaczłą funkcją stanu układu. Zmiana energii wewnętrznej układu zamkniętego, nieizolowanego jest według I zasady termodynamiki równa sumie energii dostarczonej do układu i odprowadzonej z układu pod jakąkolwiek postacią.

Dwa sposoby wymiany energia z otoczeniem: ciepło i praca. Układ wymienia ciepło przez **przewodzenie, konwekcję lub promieniowanie**. Inny sposób to praca.

Najczęściej zmiana pracy wiąże się ze zmianą objętości pod działaniem wewnętrznego ciśnienia lub przeciw temu ciśnieniu – **objętościowa** lub z pracą związaną z przepływem ładunków elektrycznych, pod działaniem różnicy potencjałów – **elektryczna**.

Dla układów izolowanych: $U = \text{const}$ $dU = 0$

Dla układów zamkniętych, nieizolowanych $\Delta U = Q + W$ $dU = Q_{el} + W_{el}$ (el-granicznie mały proces)

PRACA

Gaz w cylindrze, tłok o powierzchni S, bez tarcia, obciążony ciśnieniem p_{prac} , mniejszym od ciśnienia gazu.

Tłok zostaje przesunięty o odcinek x wskutek rozprężania gazu, wykonana zostaje **praca objętościowa**

$W_{obj} = - p_{prac} \Delta V$, dla granicznie małego przesunięcia tłoka: **$W_{el, obj} = - p_{prac} dV$**

Taki sam wzór opisuje pracę podczas wciskania tłoka, tylko wtedy $W > 0$, a p_{prac} jest ciśnieniem działającym od wnętrza cylindra. Ogólnie p_{prac} – ciśnienie przeciw któremu jest wykonana praca.

Ponieważ p_{prac} nie musi być stałe w czasie całego procesu, całkowita praca wynosi :

$$W_{obj} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{prac} dV$$

Najprościej jest w przypadku, gdy $p = \text{const}$, wtedy $W = - p_{prac} \Delta V$, lub gdy p_{prac} jest ciśnieniem panującym w układzie. Wtedy jednak jest to niemożliwe, ale możemy traktować to jako przypadek graniczny, w którym p_{prac} i p różnią się nieznacznie. **W takim przypadku po każdym nieznacznym przesunięciu tłoka o odcinek dx należy zmienić odpowiednio ciśnienie zewnętrzne, by było ono nieco wyższe od ciśnienia gazu zamkniętego tłokiem. Taki proces, przebiegający przez szereg stanów równowagi nazywamy quasi-statycznym.**

a) Izotermiczne sprężanie lub rozprężanie gazu

$$W_{obj} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{prac} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

b) Adiabaticzne sprężanie lub rozprężanie gazu

Obowiązuje wzór **poissona** $pV^k = \text{const}$, $k = \frac{c_p}{c_v}$, $pV^k = p_1V_1^k = p_2V_2^k$

$$\begin{aligned} W_{obj} &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{prac} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1^k}{V^k} dV = \frac{p_1V_1^k}{k-1} (V_2^{1-k} - V_1^{1-k}) \\ &= \frac{1}{k-1} (p_2V_2^k V_2^{1-k} - p_1V_1^k V_1^{1-k}) = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{k-1} \end{aligned}$$

Wzór jest słuszny dla każdej przemiany adiabaticznej.

Energia wewnętrzna

Jeśli układ nie wymienia z otoczeniem pracy innej niż objętościowa, to energia wewnętrzna układu jest **funkcją liczb moli poszczególnych składników oraz dwóch zmiennych określających stan termiczny i mechaniczny układu**, których wybór jest dowolny, jednak najprostszą postać wzorów otrzymuje się, jeśli tymi zmiennymi są **objętość V i temperatura T**.

Przyjmujemy, że zostaje wykonana praca objętościowa, wówczas $dU = Q_{el} - p_{prac} dV$, a różniczka zupełna

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Dla procesu **izochorycznego** $dV=0$, a więc

$$dU = dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \text{ zatem } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

Pochodna ta wyraża **ilość ciepła wymienioną z otoczeniem przy jednostkowej zmianie temperatury, w stałej objętości**, czyli pojemność cieplną układu.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$$

Dla warunków **izotermicznych, bez stałej objętości**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Wzór wskazuje, że w **stałej temperaturze energia wewnętrzna układu gazu doskonałego nie zależy od jego objętości**.

$$p = \frac{nRT}{V}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nr}{V}, \text{ stad } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \frac{nR}{V} = -p + p = 0$$

Stąd można wyprowadzić wzór na ΔU

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dV$$

Dla gazu doskonałego ten człon = 0

Wyprowadzenie wzoru na adiabatę Poissona

$$\begin{aligned} dU &= W \\ nC_v dt + \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dV &= -p dV \\ nC_v dt + \left[-\frac{nRT}{V} + T \left(\frac{nR}{V}\right) \right] dV &= -\frac{nRT}{V} dV \\ \frac{c_v dT}{R} &= \frac{dV}{V} dV, \text{ podstawiając } k = \frac{c_p}{c_v} \text{ i } c_p = c_v + r \\ \frac{dT}{T} &= (1 - k) \frac{dV}{V}, \text{ całkujemy} \\ \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= (1 - k) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-k} \\ \left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-k}, = \left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k \end{aligned}$$

Entalpia

Jeśli zmienia się liczba moli w układzie, to energia jest funkcją, prócz temp i objętości, **postępu reakcji**.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

Jeżeli T i V const, to $dU=dQ$ =pochodna po postępie, stąd

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{T,V} = Qv, t = \Delta U r$$

Dla reakcji egzotermicznych $\Delta U r < 0$, dla endotermicznych $\Delta U r > 0$

Dla procesów **izobarycznych**, w celu ułatwienia obliczeń wprowadza się entalpię

$$H=U+pV, dH=dU+p dV+V dP$$

Dla procesów **quasi statycznych** $dU+p dV=Qel+\overline{W}el$, więc:

$$dH=Qel+VdP+W^{-}el$$

Praca innego rodzaju niż objętościowa

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$

Dla procesu izobarycznego (p=const)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = Cp$$

Zależność entalpii od ciśnienia w stałej T:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$dH = Cp dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$\Delta H = \int_{T1}^{T2} Cp dT + \int_{p1}^{p2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

Dla doskonałych =0 druga całka

Dla p i T=const

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta H r, \text{ bo } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi = \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Związek między Cp a Cv

$dH=dU+p dV+ V dP$, po podstawieniu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi + p dV + V dp$$

Dla procesu izobarycznego i przy braku reakcji chemicznej $dp=0$ i $d\xi = 0$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + p dV$$

$$Cp dT = Cv dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p \right] dV$$

$$Cp = Cv + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T,\xi}, \text{ podstawiając } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,ksi} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$Cp = Cv + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

$$Cp = Cv - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Współczynnik rozszerzalności obj. $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$ i ściśliwości termicznej $k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$Cp = Cv + VT \frac{\alpha^2}{k}$$

Prawo Kirchoffa - wyprowadzenie

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_i \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_i v_i C_{p,i}$$
$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i v_i C_{p,i} dT$$

Analogicznie dla U, tylko że z Cv

Prawo Hessa

„Wartości ciepła ΔU lub ΔH są jednoznacznie określone stanem układu przed rozpoczęciem i po zakończeniu reakcji, ro znaczy składem jakościowym i ilościowym, temperaturą i objętością układu, nie zależą natomiast od tego, w jaki sposób przebiegała reakcja. Jeśli równanie stechiometryczne danej reakcji można otrzymać przez dodanie równań kilku innych reakcji pomnożonych przez odpowiednie współczynniki liczbowe, to standardowe ciepło tej reakcji ΔH_r (lub ΔU_r) równe jest sumie standardowych ciepł tamtych reakcji, pomnożonych przez te same współczynniki liczbowe.”

DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

Określa zasady, które musi spełnić proces, aby niesprzeczny z I zasadą proces mógł przebiec.

Proces nazywamy **odwracalnym**, gdy istnieje do niego proces odwrotny, w którym zmienne przyjmują powrotem wartości X_1, X_2, X_3, \dots oraz przechodzi przez te same stany pośrednie, co w procesie pierwotnym, lecz w odwrotnej kolejności i wymienia w tym procesie z otoczeniem ilość masy, ciepła i pracy różniącą się jedynie znakiem od wymienionych w procesie pierwotnym.

Proces **nieodwracalny** nie spełnia tych warunków, np: rozprężanie gazu przeciw stałemu ciśnieniu lub do próżni (przy powtórny sprężeniu trzeba zużyć więcej pracy niż się jej zyskuje w rozprężaniu), przepływ ciepła między dwoma częściami o różnych temperaturach, przepływ masy między dwoma obszarami, w których stężenia są różne, każda reakcja chemiczna.

II zasada termodynamiki – wszystkie zjawiska zachodzące samorzutnie są nieodwracalne.

Rudolf Clausius w 1852r. Zdefiniował **entropię**

„Gd układ zamknięty o temperaturze T, jednakowej w każdym punkcie, wymienia z otoczeniem w procesie odwracalnym ciepło Q_{el} , wówczas entropia tego układu zmienia się o wartość dS

$$dS = \frac{Q_{el}}{T}$$

Zmiana entropii układu wywołana przebiegiem procesu jest określona wartościami zmiennych stanu układu **na początku i na końcu tego procesu** niezależnie od tego, czy proces był odwracalny czy nieodwracalny.

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} > 0 \text{ proces nieodwracalny}$$

$$dS - \frac{Q_{el}}{T} = 0 \text{ proces odwracalny}$$

Wyrażenie $dS - \frac{Q_{el}}{T}$ nazywamy **produkcją entropii**.

1. Entropia dowolnego układu, w dowolnym elementarnym procesie może się zmieniać z dwóch powodów: **transportu entropii z otoczenia Q_{el}/T i produkcji entropii wewnątrz układu.**
2. W procesach odwracalnych zmiana entropii układu jest równa transportowi entropii, a zatem równa co do wielkości i przeciwna znakiem entropii otoczenia. Sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest równa **zeru**.
3. W procesach nieodwracalnych produkcja entropii jest zawsze większa od zera.
4. W układzie izolowanym lub izolowanym adiabatycznie mogą przebiegać tylko takie procesy, które zwiększają jego entropię.
5. Jeżeli zmiana entropii układu jest większa niż produkcja entropii, to proces może zachodzić **samorzutnie**.

Energia swobodna i entalpia swobodna

Energia Swobodna: $F=U-TS$

Entalpia swobodna $G=H-TS$

$dG=dH-TdS-SdT$, $dH=Q_{el}+VdP+W_{el}$, $Q_{el}=Tds-TdiS$ (diS – produkcja entropii)

$dG=Tds-TdiS+Vdp+W_{el}-Tds-SdT$, a więc:

$$dG = -S dT + V dP + W_{el} - T diS$$

$$dF = -S dT - p dV + W_{el} - T diS$$

$$dH = T ds + V dp + W_{el} - T diS$$

$$dU = T ds - p dV + W_{el} - T diS$$

Dla procesu **izotermiczno-izobarycznego**

$dG = W_{el} - T diS$, a więc warunkiem **samorzutnego** procesu:

$dG < W_{el}$, $dG = W_{el}$ (równowaga)

Dla procesu **izochoryczno-izotermicznego**

$dF = W_{el} - T diS$

$dF < W_{el}$ (samorzutny), $dF = W_{el}$ (równowaga)

Powinowactwo chemiczne

Jeśli w układzie zamkniętym nie zmienia się temperatura, ciśnienie i stężenie, to nie zachodzą zatem samorzutne procesy przepływu ciepła i masy. Wtedy **produkcja entropii musi być proporcjonalna do zmiany liczby postępu reakcji**.

$$T diS = A d\xi \geq 0$$

Liczba postępu się zwiększa, $A > 0$ reakcja od lewej do prawej, $A < 0$ od prawej do lewej, $A = 0$ równowaga. **A-powinowactwo chemiczne**. $A(T, p, \xi)$

Wprowadzenie wzoru:

$$T diS = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} - C_{p, \xi} \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{p, \xi} \right] dp + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \right] d\xi \quad (T, p = 0)$$

$$T diS = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \right] d\xi, \text{ porównanie z wzorem de Dondera } (T diS = A d\xi), \text{ d\xi się upraszcza}$$

$$A = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} = T \Delta S_r - \Delta H_r = -\Delta G_r$$

1.5.1-1.5.6

Układy otwarte

$dU = U_i dn_i$, $dV = V_i dn_i$

$dU = Q_{el,przen} - p dV$

Q_{el,przen} – elementarne ciepło przenoszenia (energia dostarczona do układu wraz z dn_i molami cząsteczek składnika i)

Q_{el,przen} = (U_i + pV_i)dn_i = H_idn_i Molowe ciepło przenoszenia równe entalpii cząstkowej tego składnika

$$dU = Q_{el,przen} - p dV + W_{el} + H_i dn_i$$

Wzór wyżej jest I zasadą termodynamiki dla układu otwartego.

$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i$ potencjał chemiczny

Można wyrazić go w dF , dG itp

$dF = -S dT - p dV + \sum_i n_i d\mu_i + W_{el}$, I dla przemiany **izobaryczno-izochorycznej** mamy:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{równanie Gibbsa - Duhema})$$

Ogólnie, potencjał jest naprawdę pochodną H, U, F po n_i .

Równowaga chemiczna.

$$A = -G = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \text{ WARUNEK RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ}$$

Gaz doskonały – spełnia równanie Clapeyrona

$$pV = nRT$$

1. Spełnia prawo Daltona

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT, \text{ gdzie } p_i = px_i$$

2. Mieszaniu jego składników nie towarzyszy pobranie ani wydzielanie ciepła

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ i } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ więc } U = \int C_v dT + a \text{ i } H = \int C_p dT + a$$

Po wyprowadzeniu z poprzedzonych wzorów których nie chce mi się pisać dochodzimy do:

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Prawo działania mas

$$- \sum_i \nu_i \mu_i(T, p) = RT \ln K_x(T, p)$$

$$A = RT \ln K_x(T, p) - RT \ln x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} \dots x_n^{\nu_n} \text{ lub } A = RT \ln \frac{K_x(T, p)}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} \dots x_n^{\nu_n}}$$

W stanie równowagi $A=0$, zatem

$$x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} \dots x_n^{\nu_n} = K_x(T, p)$$

Prawo działania mas - gdy w roztworze doskonałym lub idealnie rozcieńczonym panuje stan równowagi chemicznej, iloczyn ułamków molowych reagentów podniesionych do potęg równych ich współczynnikom stechiometrycznym jest wielkością niezależną od stężeń reagentów i zależną jedynie od temperatury i ciśnienia.

$$- \sum_i \nu_i \mu_i(T) = RT \ln K_p(T)$$

$$A = RT \ln K_p(T) - RT \ln \left(\frac{p_1}{p^\circ}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p^\circ}\right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{p_n}{p^\circ}\right)^{\nu_n} \text{ lub } A = RT \ln \frac{K_p(T)}{\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p^\circ}\right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{p_n}{p^\circ}\right)^{\nu_n}}$$

$$\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p^\circ}\right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{p_n}{p^\circ}\right)^{\nu_n} = K_p(T), \text{ lub dla ciśnień w atmosferach } p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} p_n^{\nu_n}$$

Porównując wzory, otrzymujemy zależność między K_x a K_p

$$RT \ln K_x = - \sum_i \nu_i \mu_i(T, p) = - \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}) = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \ln \frac{p}{p^\circ} \sum_i \nu_i = RT \ln K_p -$$

$$RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{-\sum_i \nu_i} \text{ } K_x = K_p \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{-\sum_i \nu_i}$$

$$\left(\frac{c_1}{c^\circ}\right)^{\nu_1} \left(\frac{c_2}{c^\circ}\right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{c_n}{c^\circ}\right)^{\nu_n} = K_c(T)$$

Powinowactwo chemiczne reakcji heterogenicznej

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_{i(\text{gazy})} \nu_i RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} - \sum_{i(\text{f.skond})} \nu_i RT \ln x_i$$

Stała równowagi $K_p = x_1^{\nu_1} \dots x_k^{\nu_k} \left(\frac{p_{k+1}}{p^\circ}\right)^{\nu_{k+1}} \left(\frac{p_r}{p^\circ}\right)^{\nu_r}$, gdzie do k - f.skond, od $k+1$ do r gazowa

ZALEŻNOŚĆ STAŁYCH RÓWNOWAGI OD TEMPERATURY I CIŚNIENIA

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{H_i}{T^2} = \frac{\Delta H_r^\ominus}{RT^2}, \text{ analogicznie } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

ΔH_r° – stand. ciepło reakcji pod ciśnieniem 1 atm – można zaniedbać!

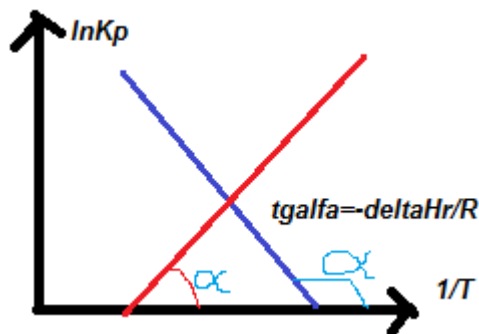
ΔH_r^\ominus – stand. ciepło pod dowolnym ciśnieniem – można zaniedbać!

Dla Kc

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \sum_i \nu_i \frac{d \ln T}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} - \frac{\sum_i \nu_i}{T} = \frac{\Delta H_r^\circ - RT \sum_i \nu_i}{RT^2} = \frac{\Delta U_r^\circ}{RT^2}$$

Upraszczając, zakładając, że ΔH_r° nie zależy od temperatury:

$\ln K_p = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \text{const}$ Przedstawiając to w układzie współrzędnych, jako $1/T=x$, a $\ln K_p = y$, a prostą opisując współczynnikiem kierunkowym $\Delta H_r/R$ otrzymujemy wykres zależności:



(czerwona-egzotermiczna, niebieska-endotermiczna)

Z definicji stałej równowagi Kp wynika, że nie zależy ona od ciśnienia ogólnego, jedynie od temperatury. Inaczej ma się rzecz ze stałą Kx.

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_i \nu_i}{p} = -\frac{-\Delta V_r}{RT}$$

Wzory te ilustrują prawo przekory Le Chateliera-Brauna – jeżeli na układ znajdujący się w stanie równowagi działa jakiś czynnik zewnętrzny, to powoduje on naruszenie stanu równowagi w taki sposób, jaki częściowo osłabia działanie tego czynnika.

Twierdzenie Nernsta-Plancka

Walter Nernst wykazał w 1906 roku, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A^\circ}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p$$

Co oznacza, że linie $A(T)$ i $-\Delta H_r(T)$ pokrywają się już powyżej temp. 0 K. Wykorzystując zależność tych wartości od S i twierdzenie de l'Hospitala, doszedł do wniosku, że $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_r = 0$

Dodając tego twierdzenie Plancka ($S=k \ln W$) dochodzimy do wniosku, że dla dowolnej postaci w formie idealnego kryształu standardowa entropia w temp 0 K jest równa ZERO.

RÓWNOWAGI FAZOWE

Efekt cieplny procesu przechodzenia z jednego stanu fazowego do drugiego nazywamy molowym ciepłem przemiany fazowej. Dla przemiany izobaryczno-izotermicznej jest on równy zmianie entalpii.

Wp.f=-pΔVp.f

Przemiany fazowe, które zachodzą pod danym ciśnieniem i w ściśle ustalonej temperaturze, przy czym wielkości fizyczne określone przez pierwsze i drugie pochodne entalpii swobodnej wzgl. T i p wykazują nieciągłość w temperaturze przemiany, noszą nazwę **przemian fazowych pierwszego rodzaju**.

Na wykresach cp/T obserwuje się np dla metanu **anomalię lambda (nagły wzrost cp w temp. Ok 20K, a potem spadek), spowodowaną:**

1. Odblokowaniem rotacji jednej części cząsteczki wobec drugiej
2. Odblokowaniem rotacji małych cząstek w sieci kryształu
3. Zanik uporządkowania 'nadstruktury', **przemiana porządek-nieporządek**.
4. Zanik uporządkowania momentów magnetycznych atomów (przejście z ferromagnetyka do paramagnetyka)
5. Zanik uporządkowania momentów dipolowych

Odblokowanie rotacji (w wyniku czego kryształy się rozpuszczają) nazywane jest **topnieniem rotacyjnym**.

Claussius-Clepeyron

Fazy są w równowadze izotermiczno-izobarycznej

$$G^k = G^j$$

Działamy na fazy czynnikiem z zewnątrz. Np dostarczeniem ciepła. Zwiększa to temperaturę o wartość dT i zmienia ciśnienie o dP, bo jest to układ **jednozmienny**. W związku z tym wartości entalpii molowych zmieniają się również

$$dG^j = -Y^j dT + V^j dp \quad i \quad dG^k = -Y^k dT + V^k dp$$

Fazy wciąż jednak muszą być sobie równe, dlatego po przyrównaniu stron otrzymujemy dalej postać różniczkową:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{Y^k - Y^j}{V^k - V^j} = \frac{\Delta Y_{pf}}{\Delta V_{pf}}, \text{ co na podstawie } \Delta Y_{pf} = \frac{\Delta H_{pf}}{T_{pf}} \text{ daje } \frac{\Delta H_{pf}}{T_{pf} \Delta V_{pf}}$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{T_{pf} \Delta V_{pf}}{\Delta H_{pf}}$$

Upraszczając, zakładając że $\Delta V_{pf} = RT_{pf}/p$ otrzymujemy **ciśnienie pary jako f. Temp**

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{p.f.}}{RT} + const$$

Reguła troutona – iloraz $\frac{\Delta H_{par}}{T_{wrz}}$ ma dla wielu substancji podobną wartość, 88 J/K* mol

Wieloskładnikowe

Liczba stopni swobody: **s=alfa-B+2**, gdzie **alfa – liczba skł niezależnych, beta – liczba faz**

Wskazuje ilość zmiennych, które można zmiennić dowolnie, przy czym ta zmiana, naruszając stan równowagi, nie powoduje zmiany faz. W nowym stanie równowagi występują obok siebie te same fazy, lecz w innych ilościach.

Składniki niezależne – te których stężenia nie są powiązane między sobą zależnościami stechiometrycznymi wynikającymi z prawa działania mas bądź sposobu sporządzenia układu.

Alfa=n-r-w, n-liczba składników układu, r-liczba równań stechiometrycznych, w-dod.warunki stechiom.

Prawo Raoult'a i Henry'ego

Warunek równowagi fazowej

$$\mu_1^c = \mu_1^g \text{ i } \mu_2^c = \mu_2^g$$
$$\mu_1(T, p) + RT \ln x_1 = \mu_1(T) + RT \ln \frac{p_1}{p^\circ}$$
$$\mu_2(T, p) + RT \ln x_2 = \mu_2(T) + RT \ln \frac{p_2}{p^\circ}$$

Gdzie μ – standardowe potencjały chemiczne

Przekształcając

$$\ln \frac{p_1}{p^\circ} = \ln x_1 + \frac{\mu_1(T, p) - \mu_1(T)}{RT}$$

Dla faz skondensowanych standardowy potencjał chemiczny (T,p) w niewielkim stopniu zależy od ciśnienia, drugi wyraz po prawej stronie można uznać za funkcję temperatury i oznaczyć przez K

$$\ln K_1 = \frac{\mu_1(T, p) - \mu_1(T)}{RT}$$

Otrzymujemy

$$\ln \frac{p_1}{p^\circ} = \ln x_1 + \ln K_1, \text{ usuwając } \ln \text{ i wstawiając } x_1=1$$

$$K_1 = \frac{p_1(T)}{p^\circ}, \text{ gdzie } p_1(T) \text{ - ciśnienie par}$$

Otrzymujemy **Prawo Raoult'a: $p_1 = p_1(T) \cdot x_1$ i $p_2 = p_2(T) \cdot x_2 = p_2(T) \cdot (1 - x_1)$**

Z prawa Raoult'a wynika, że w stałej temperaturze ciśnienia cząstkowe składników nad roztworem doskonałym, jak również całkowite ciśnienie pary nad takim roztworem, są liniowymi funkcjami ułamków molowych składników w roztworze.

Dla **substancji rozpuszczonej** stosujemy natomiast **prawo Henry'ego**.

$$P_i = K_i(T) x_i$$

Azeotropia

Może wystąpić w roztworach rzeczywistych znacznie odbiegających od prawa Raoult'a. Wtedy, mamy do czynienia ze zjawiskiem, w którym **całkowita prężność pary jest w pewnym zakresie stężeń większa od prężności par czystego, lotniejszego składnika w tej samej temperaturze. Azeotropia dodatnia. Gdy roztwór wykazuje minimalną prężność pary - azeotropia ujemna. Azeotrop dodatni uzyskuje minimum temperatury wrzenia, a ujemny maksimum temp. Wrzenia.**

5.3.1-5.3.6

OGNIWA ELEKTROCHEMICZNE

$$\bar{W}_{el} = dQ \int_1^2 d\phi = (\phi_2 - \phi_1)dQ$$

$A = EF ve$ – podstawowe równanie termodynamiczne ogniwa elektrochemicznego

$E = (\phi_{prawy} - \phi_{lewy})$ – potencjał drutu po stronie prawej mierzony względem drutu po lewej

SEM a aktywność reagentów

$$E = E_o - \frac{RT}{veF} \ln \frac{a_r^{v_r} a_s^{v_s} \text{prod}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \text{substr.}}$$

$$\Delta S_r = veF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad \Delta H_r = veF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,\xi} - E \right]$$

Potencjał półogniwa – siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego w ten sposób, że prawym półogniwem jest rozważane półogniwo, a lewym-standardowe ogniwo wodorowe. Zgodnie z tą konwencją SEM ogniwa zbudowanego z dwóch określonych półogniw jest równe różnicy potencjałów ogniwa prawego i lewego.

Półogniwa: **pierwszego** rodzaju – metal elektrody (lub gaz, który ją obmywa) ulega **utlenieniu (lub w przypadku gazów redukcji)** do jonów występujących w elektrolicie

Drugiego rodzaju- metal ulega **utlenieniu do trudno rozpuszczalnej soli**

Redox – procesy utleniania i redukcji zachodzą w **roztworze elektrolitu**, a obojętna elektroda dostarcza lub odbiera elektrony.

Rodzaje półogniw

a) pierwszego rodzaju:

-z aktywną elektrodą metalową np, $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$, $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}}$

-gazowe, np. Wodorowe $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, $E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}/p_{\text{H}_2}$

b) drugiego rodzaju

-chlorosrebrowe $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $E = E_o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

-antymonowe $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e = 2\text{Sb} + 9\text{H}_2\text{O}$ $E = E_o - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}$

Ogniwa bez przenoszenia- to takie, w których nie występuje potencjał dyfuzyjny, a więc zawierające jeden wspólny elektrolit dla obydwu pół ogniw. Mogą to być ogniwa w którym jedna elektroda jest odwracalna względem kationu elektrolitu, a druga względem anionu, lub np odwracalne względem tego samego jonu.

KINETYKA CHEMICZNA

Reakcje dzielimy na **homogeniczne** – zachodzą w obrębie jednej fazy lub **heterogeniczne**- reagują na granicy faz, przy czym reagenty mogą znajdować się w różnych fazach.

Szybkość reakcji homogenicznej układu w stałej Temp. Jest **funkcją stężeń reagentów**.

Szybkość reakcji homogenicznej w **stałej objętości** definiujemy wzorem:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}, \text{ gdzie } c_i - \text{ chwilowe stężenie reagenta, } v_i - \text{ współcz. stech. } \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} * \frac{1}{\text{s}} \right]$$

W przypadku zmiennej objętości:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i/V}{dt} = \frac{1}{v_i} \left[\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_i}{V^2} \frac{dV}{dt} \right]$$

Dla reakcji : $v = k * cA^\alpha * cB^\beta * cC^\gamma$, k – stała szybkości $\alpha + \beta + \gamma =$ rząd reakcji

Reakcje elementarne – reakcje będące etapami jednej, większej reakcji. Np reakcje rozpadu homolitycznego czy heterolitycznego.

Cząsteczkowość reakcji – liczba cząsteczek biorących udział w reakcji elementarnej.

Jeżeli reakcja biegnie w kilku etapach ,a jedna ze składowych reakcji jest znacznie wolniejsza od innych, to stanowi stadium ograniczające szybkość procesu i jest nazywana **etapem limitującym procesu**.

Metody badania kinetyki szybkich reakcji:

- Przepływowe** – bardzo szybkie zmieszanie substratów w komorze i pomiarze metodą ciągłą stężeń reagentów w wypływającym z niej strumieniu.
- Metoda fal uderzeniowych**- dla reakcji zachodzących w gazach pod wpływem nagłego podwyższenia temperatury wywołanego sprężeniem gazu falą uderzeniową. Stężenia reagentów wyznacza się np metodą chromatografii gazowej
- Metody relaksacyjne**- na odwracalny układ w stanie równowagi działa się silnym impulsem i mierzy zmiany stężenia, które następnie są zależne od czasu relaksacji
- Metody akustyczne** – oparte na zjawisku pochłaniania ultradźwięków w roztworach. Czas relaksacji oblicza się na podstawie współczynników pochłaniania i częstości fali, przy krócej następuje maksymalne pochłanianie
- Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego** – pomiar zmian szerokości pasm rezonansowych

RÓWNANIA KINETYCZNE

PIERWSZEGO RZĘDU

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = kc_A$$

Przy założeniu, że $va = -1$, to mierzymy ubytkiem substratu

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

a – stężenie początkowe, $a - ca = x$ (x – zmniejszenie stężenia do chwili t)

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

Rozdzielając zmienne i całkując równanie 2 otrzymujemy

$$\ln c_a = -kt + C$$

Stałej całkowania pozbywamy się z warunków początkowych, $t=0$ $ca=a$

$$\ln \frac{a}{c_a} = -kt$$

Jest to całkowita postać równania kinetycznego.

Można z niej wyliczyć k po przekształceniach

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_a} = k$$

Wnioski:

1. W reakcji I-go rzędu stężenie substratu A maleje **wykładniczo z upływem czasu**

$$C_a = ae^{-kt}$$

2. Stała szybkości ma wymiar odwrotności czasu, a więc jej wartość zależy od jednostek czasu, a nie zależy od jednostek stężenia.

Dla reakcji ustala się czas, w którym przereaguje połowa, a więc czas połowicznego rozpadu

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{2}$$

REAKCJE DRUGIEGO RZĘDU

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B, \text{ gdy } c_a \text{ i } c_b \text{ równe, to } v = -kc^2$$

Wg ubytku i stanu chwilowego substratu - x

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Równania całkowe :

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{a} \text{ lub } k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Po czasie $t=\tau$ mamy $c=x=a/2$, a więc

$$\tau = \frac{1}{ka}$$

REAKCJE TRZECIEGO RZĘDU

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

Równanie całkowe:

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

$$\tau = \frac{3}{2ka^2}$$

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x)^2$$

LADNE WZORKI NA REAKCJE N-TEGO RZĘDU – bo po co uczyć się tylu wzorków? 😊

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$\tau = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)ka^{(n-1)}}$$

Metody obliczania rzędu reakcji

- a) **Podstawienia** – podstawianie kolejnych wartości c lub x, wyznaczonych doświadczalnie dla różnych czasów t do kolejnych wzorów na stałe szybkości.
- b) **Graficzna** – dla reakcji określonego rzędu funkcja chwilowych stężeń jest liniowo zależna od czasu. Jeśli wyniki w układzie $\ln c-t$ dają linię prostą, to jest to reakcja pierwszego rzędu.
- c) **Metoda okresów półtrwania** – wyznaczamy okresy połowicznego rozpadu i badamy $n=1 + \ln(\tau_1/\tau_2)/\ln(a_2/a_1)$
- d) **Metoda różniczkowa van't Hoffa** – obliczamy rząd na podstawie chwilowych szybkości, wg wzoru $n = \ln(v_1/v_2)/\ln(c_1/c_2)$
- e) **Metoda izolacyjna ostwalda** – korzystamy z nadmiarów innych reagentów w stosunku do jednego. Stężenie innych reagentów jest praktycznie stałe, a jej szybkość zależy tylko od zmian stężenia A. W tym wypadku równanie $v = k \cdot c_a^\alpha$ i alfę możemy łatwo wyliczyć jedną z poznanych metod

REAKCJE ZŁOŻONE

a) Reakcje odwracalne



A-po czasie t mamy (a-x), a [B]=x . Szybkość powstawania B jest równa RÓŻNICY szybkości reakcji

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x$$

W miarę upływu czasu (a-x) maleje, a x rośnie, osiągając wreszcie wartość xe, przy której

$$k(a - xe) = k'xe$$

$Dx/dt = 0$, ustala się stan równowagi.

Wyliczając k' z poprzedniego równania i podstawiając do wzoru pierwszego otrzymujemy:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ka}{xe} (xe - x)$$

„CALKUJĄC”

$$\frac{ka}{xe} = \frac{1}{t} \ln \frac{xe}{xe - x} = k + k'$$

Wraz z upływem czasu (xe-x) dąży do zera.

Stosunek k/k' równy jest stałej równowagi reakcji!

$$\frac{k}{k'} = Kc$$

b) Reakcje równoległe

Z A tworzą się trzy produkty: B,C,D

Substancja A ubywa z szybkością $-\frac{dcA}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)ca$

„CALKUJĄC” $k_1+k_2+k_3=1/t \ln a/ca$

$$\frac{dcb}{dt} = k_1cA \text{ itp}$$

Chwilowe stężenie b $\frac{dcb}{dt} = k_1a * \exp(-(k_1 + k_2 + k_3)t)$

Wynika z tego że $dcb/dt \quad dcc/dt \quad dcd/dt = k_1:k_2:k_3 = cB:cC:cE$

KATALIZA I AUTOKATALIZA

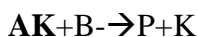
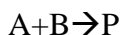
Katalizator – substancja, która wprowadzona do układu reakcyjnego zwiększa szybkość reakcji, przyspieszając tym samym osiągnięcie stanu równowagi, ale nie zmienia stałej równowagi; sama nie ulega chemicznym przemianom w ostatecznym wyniku reakcji.

Inhibitor – katalizator ujemny, spowalnia

Katalizator :

- Może stanowić jeden ze składników jednorodnej fazy- **kataliza homogeniczna**
- Stanowi odrębną fazę i wtedy reakcja przebiega na granicy faz – **kataliza heterogeniczna**
- Katalizator stanowi rozdrobnione cząsteczki – **kataliza makroheterogeniczna**
- Katalizatorem są produkty reakcji – **autokataliza**

Kataliza Homogeniczna:



$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0, \quad K_0(\text{katalizator})=[K]+[AK], \quad [K]=[K]_0-[AK]$$

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K]_0 - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0$$

Jeżeli porównamy sobie produkt do ilości katalizatora, to otrzymamy

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AK][B] = \frac{k_1k_3[A][B][K]_0}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]}$$

Z tego równania wynika **ważny wniosek**, że **szybkość homogenicznej reakcji katalitycznej jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora. Stężenie to pozostaje stale mniejsze od stężeń reagentów.**

Reakcje autokatalityczne

Już mi się nie chce, więc napiszę tylko wzór na pojebany czas indukcji, czyli znaczącego wzrostu szybkości reakcji po czasie początkowym, typowego dla reakcji autokatalitycznych.

$$t_{ind} = \frac{1}{ka \left(1 + \frac{b}{a}\right)}$$

