




## Podstawy termodynamiki.

**Termodynamika** opisuje ogólne prawa przemian energetycznych w układach makroskopowych. Określa kierunki procesów zachodzących w przyrodzie w sposób samorzutny, jak i stanów końcowych, do których te procesy zdążają w danych warunkach.

**Termochemia** - dział termodynamiki opisujący efekty cieplne towarzyszące przemianom chemicznym.

**Układ makroskopowy** – układ opisywany wielkościami makroskopowymi, dającymi się zdefiniować bez wprowadzania pojęcia atomu i cząsteczki. Do wielkości makroskopowych należą m. in. temperatura, ciśnienie, skład chemiczny, ciepło właściwe.



**Układ otwarty** - jest to układ, w którym podczas przemiany może dojść do wymiany z otoczeniem zarówno energii jak i masy substancji reagujących.

**Układ zamknięty** - jest to układ, dla którego możliwa jest wymiana energii z otoczeniem, masa nie jest wymieniana

**Układ izolowany** – układ, gdzie i energia i masa nie są wymieniane z otoczeniem.

# PRAWO HESSA

## I ZASADA TERMODYNAMIKI

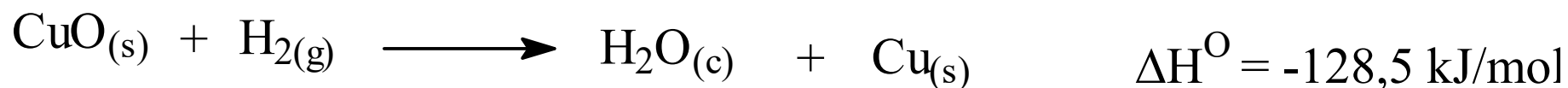
Ciepło reakcji zmierzone w warunkach izotermiczno-izobarycznych (w stałej temperaturze i ciśnieniu) równa się zmianie entalpii ( $\Delta H$ ), a ciepło reakcji zmierzone w warunkach izotermiczno-izochorycznych (w stałej temperaturze i objętości) równa się zmianie energii wewnętrznej ( $\Delta U$ ).

Energia wewnętrzna – suma energii ruchów cząsteczek i atomów: translacyjnych, oscylacyjnych i rotacyjnych, energii oddziaływań pomiędzy elektronami, jądrami oraz nukleonami.

Entalpia to energia wewnętrzna układu z uwzględnieniem pracy wykonanej przez układ (ze znakiem ujemnym), lub pracy wykonanej na układzie (ze znakiem dodatnim).

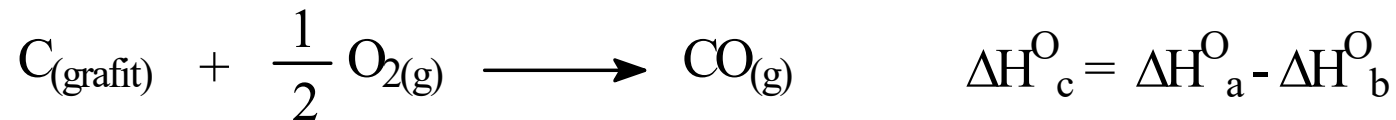
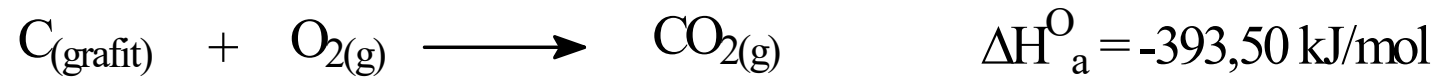
Równania termochemiczne – są to równania chemiczne, w których przy każdym symbolu substancji chemicznej podaje się jej stan skupienia, lub odmianę krystalograficzną, a ponadto podaje się entalpie reakcji ( $\Delta H$ ).

Entalpia standardowa – entalpia reakcji w której na początku substraty, a potem produkty są rozdzielone i znajdują się pod ciśnieniem 1 atmosfery i w temperaturze 298 K ( $\Delta H^\circ$ )



Standardowa entalpia reakcji w której jeden mol tlenku miedzi reaguje z jednym molem gazowego wodoru z utworzeniem jednego mola ciekłej wody i jednego mola metalicznej miedzi.

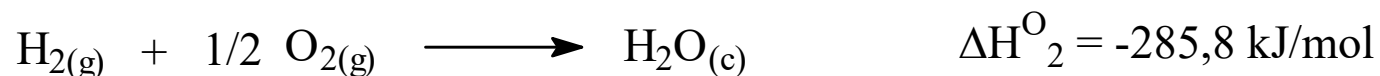
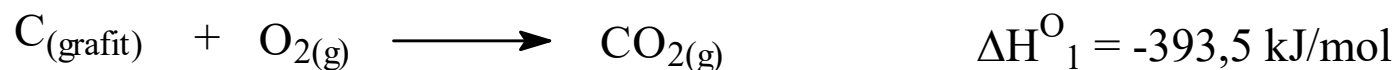
## Oznaczenie entalpii spalania grafitu do tlenku węgla



$$\Delta H^{\circ}_{\text{c}} = -393,50 - (-282,96) = -110,54 \text{ kJ/mol}$$

Wyznaczanie standardowej entalpii tworzenia związków chemiczn.

Standardowa entalpia związku chemicznego to standardowa entalpia realnej lub hipotetycznej reakcji syntezy danego związku z pierwiastków.



## II ZASADA TERMODYNAMIKI

Entropia (S) – miara stopnia nieuporządkowania cząstek.

**Procesy samorzutne są nieodwracalne i zawsze towarzyszy im wzrost entropii.**

$$\Delta S \geq q/T$$

W procesach odwracalnych zmiana entropii jest równa stosunkowi odwracalnie wymienionego z otoczeniem ciepła  $q$  do temperatury bezwzględnej  $T$ , w której odbywa się wymiana. W procesach nieodwracalnych zmiana entropii jest większa od tego stosunku.

W układach izolowanych, gdzie wymiana ciepła z otoczeniem jest równa zero, warunkiem każdego procesu jest zmiana entropii większa od zera



## **Energia swobodna i entalpia swobodna**

### **Powiązanie I i II zasady termodynamiki**

Dla przemian izochorycznych (przy stałej objętości) – energia swobodna:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (V = \text{const})$$

Dla przemian izobarycznych (przy stałym ciśnieniu) – entalpia swobodna (potencjał termodynamiczny):

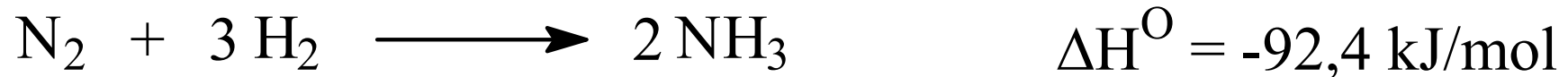
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (p = \text{const})$$



## Zależność przebiegu procesu od znaku entalpii swobodnej

$\Delta H$	$\Delta S$	Związek między $\Delta H$ i $T\Delta S$	$\Delta G$	Proces
-	+	$\Delta H \neq T\Delta S$	-	proces samorzutny
+	-	$\Delta H \neq T\Delta S$	+	proces nieprawdopodobny
+	+	$\Delta H > T\Delta S$	+	proces nieprawdopodobny
+	+	$\Delta H < T\Delta S$	-	proces samorzutny
+	+	$\Delta H = T\Delta S$	0	układ w równowadze
-	-	$\Delta H > T\Delta S$	-	proces samorzutny
-	-	$\Delta H < T\Delta S$	+	proces nieprawdopodobny
-	-	$\Delta H = T\Delta S$	0	układ w równowadze

## Zmiana entalpii swobodnej dla reakcji syntezy amoniaku



$$\Delta S^{\circ} = -198,3 \text{ J/(molK)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -92,4 + 298 * 0,1983 = -33,3 \text{ kJ/mol}$$

W temperaturze 400 K tendencja do samorzutnego procesu jest mniejsza ( $\Delta G = -12,4 \text{ kJ/mol}$ ), jednak szybkość reakcji jest większa.

Powyżej 500 K,  $\Delta G$  staje się dodatnie, ale przy dużym ciśnieniu możliwe jest przeprowadzenie reakcji wymuszonej

## Równowaga chemiczna

Reakcje dla których zmiana entalpii swobodnej ( $\Delta G$ ) jest równa 0, pozostają w stanie równowagi.

Równowaga ta realizowana jest dzięki odwracalności reakcji chemicznej i jest opisywana funkcją stanu, zwaną **stałą równowagi**.



**Statyka chemiczna** – dział chemii zajmujący się prawami dotyczącymi równowagi chemicznej.



Dla reakcji w stanie równowagi można wyprowadzić funkcję stanu, zwaną **stałą równowagi chemicznej**.

Dla reakcji otrzymywania amoniaku wyrażenie na stałą równowagi wygląda następująco:

$$K = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}}$$

$x_i$  – stężenia poszczególnych substancji wyrażone w ułamkach molowych.

Ponieważ w reakcji otrzymywania amoniaku wszystkie reagenty są w fazie gazowej, stałą reakcji można wyrazić za pomocą ciśnień cząstkowych.

**Ciśnienie cząstkowe (ciśnienie parcjalne)** – ciśnienie, jakie wywierałby dany składnik mieszaniny gazów, gdyby w tej samej temperaturze sam zajmował tę samą objętość.

Ciśnienia cząstkowe można wyliczyć wykorzystując równanie Clapeyrona (prawo stanu gazu doskonałego):

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

gdzie:

$p_i$  - ciśnienie cząstkowe składnika „i”

$n_i$  - liczność (liczba moli) składnika „i”

$V$  - objętość mieszaniny gazowej

$R$  - uniwersalna stała gazowa

$T$  - temperatura

## Ciśnieniowa stała równowagi reakcji

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$$

## Stężeniowa stała równowagi reakcji

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]}$$

Dla reakcji syntezy amoniaku zależność między  $K_p$  a  $K_c$  wyraża się:

$$K_c = K_p(RT)^2$$

dlatego, że ilość moli produktów zmniejsza się dwukrotnie w stosunku do ilości substratów.



Zależność pomiędzy stałą równowagi a standardową zmianą entalpii swobodnej

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

Dla reakcji samorzutnych ( $\Delta G < 0$ ),  $\ln K$  ma wartość dodatnią.

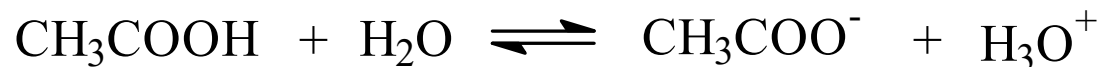
W układach gazów doskonałych, **ciśnienie nie ma wpływu na wartość stałej równowagi**, może zmieniać stopień przereagowania substratów.

**Temperatura** wpływa zarówno na położenie stanu równowagi, jak i na **wartość liczbową stałej równowagi**

## Reguła przekory Le Chateliera i Brauna

Jeżeli w trakcie reakcji chemicznej ulegają zmianie parametry tej reakcji (temperatura, stężenia, ciśnienie), to równowaga tej reakcji przesuwa się w takim kierunku, żeby przeciwdziałać tej zmianie.

Dysocjacja słabych kwasów i zasad jest reakcją odwracalną:



wyrażenie na stałą dysocjacji:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

gdy:  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  po dodaniu silnego kwasu rośnie, to aby  $K_d$  było stałe –  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  maleje, a  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  rośnie



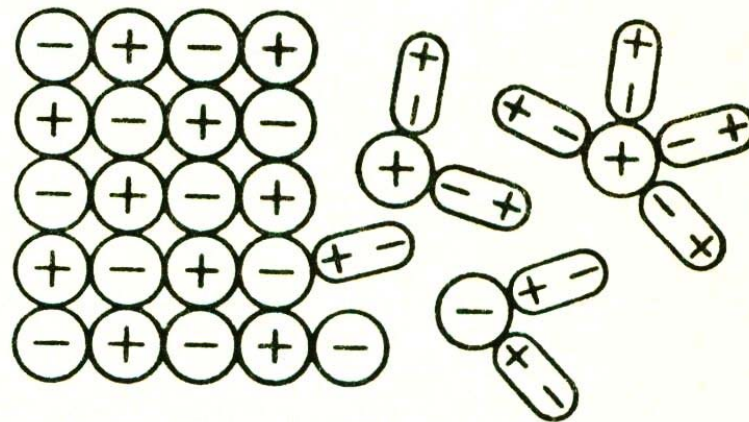
## Rozpuszczalność i solwatacja

Roztwór – jednorodna mieszanina dwóch lub więcej substancji.

Roztwór nasycony – dla rozpuszczalności ograniczonej, stan równowagi pomiędzy substancją rozpuszczoną a nierozpuszczoną w danej temperaturze i ciśnieniu.

Solvatacja (w roztworach wodnych – hydratacja) – przyłączanie się cząsteczek rozpuszczalnika do cząsteczek substancji rozpuszczanej, prowadzące do zerwania sieci krystalicznej.

Mechanizm solwatacji



## Elektrolity, dysocjacja

Elektrolity – substancje, które rozpuszczając się w wodzie lub innych rozpuszczalnikach rozpadają się na jony dodatnie i ujemne, czyli ulegają dysocjacji.

Stopień dysocjacji ( $\alpha$ ) – określa jaka część elektrolitu ulega dysocjacji, jest to stosunek stężenia cząsteczek zdysocjowanych do całkowitego stężenia substancji.

$$\alpha = \frac{C_{zdys.}}{C_{calk.}}$$

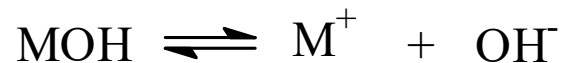
Elektrolity, które ulegają całkowitej lub niemal całkowitej dysocjacji, to elektrolity mocne ( $\alpha=1$ ); elektrolity, które tylko w małej części ulegają dysocjacji ( $\alpha \ll 1$ ) to elektrolity słabe.

## Teorie kwasów i zasad

1. Definicja Arrheniusa: Kwasem jest substancja, która w środowisku wodnym dysocjuje z oderwaniem jonu  $H^+$ , a zasadą jest substancja dysocjująca z oderwaniem anionu hydroksylogowego  $OH^-$ .

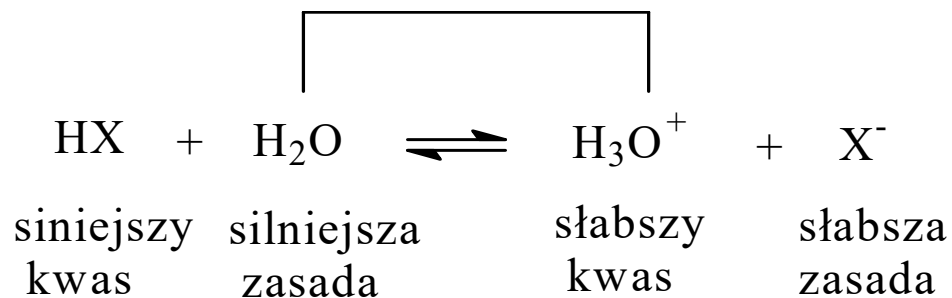


kwas

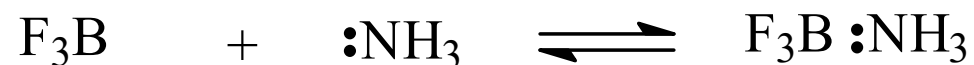


zasada

2. Definicja Brönsteda: Kwasy są to substancje odszczepiające proton, a zasady są to substancje przyłączające proton.

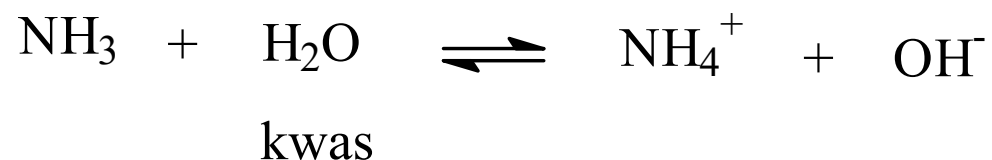
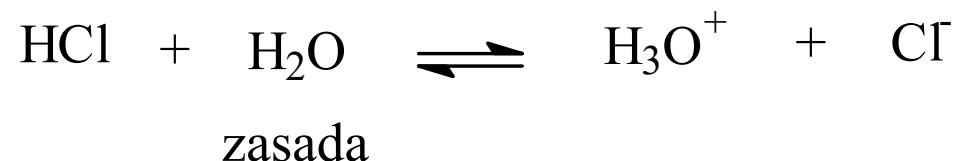


3. Definicja Lewisa: Reakcja kwasowo-zasadowa jest reakcją chemiczną, w wyniku której powstaje wiązanie koordynacyjne, przy czym atom, cząsteczkę lub jon dostarczający pary elektronowej nazywamy zasadą, a atom, cząsteczkę lub jon przyjmujący parę elektronową nazywamy kwasem.

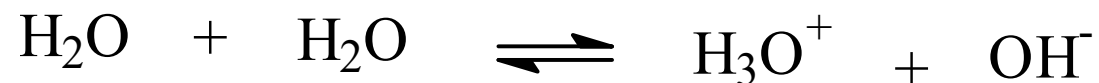


akceptor	donor
pary	pary
elektronowej	elektronowej

Zgodnie z definicją Broensteda rolę kwasu lub zasady może spełniać nie tylko cząsteczka obojętna, ale również jon dodatni lub ujemny. Woda również może w zależności od sytuacji spełniać rolę zasady lub kwasu.



Woda w nieznacznym stopniu ulega również autodysocjacji:



## Iloczyn jonowy wody

Dla odwracalnej reakcji autodysocjacji, prawdziwy jest wzór na stałą równowagi:


$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

a ponieważ, stężenie wody można przyjąć jako stałe to:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

W warunkach standardowych, czyli w temp. 25 °C i ciśnieniu 1 atm.,  $K_w = 10^{-14}$ , a więc dla czystej wody, stężenie jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$  muszą być sobie równe, czyli:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad \text{mol/dm}^3$$



W środowisku kwaśnym stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  jest większe niż w wodzie, aby więc iloczyn jonowy wody był stały, stężenie jonów  $\text{OH}^-$  odpowiednio maleje.

Skala pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Ujemny dziesiętny logarytm ze stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  to współczynnik pH. Dla roztworu obojętnego  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$ , czyli  $\text{pH} = 7$ .

Dla roztworów kwaśnych:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ , czyli  $\text{pH} < 7$ .

Dla roztworów zasadowych:  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ , czyli  $\text{pH} > 7$ .

Skala pH zmienia się w zakresie od 0 – 14. Dla bardziej kwaśnych i bardziej zasadowych roztworów należy uwzględnić aktywności jonów hydroniowych i hydroksylowych.

## Wskaźniki pH i zakres ich działania

Nazwa	Zakres pH, w którym następuje zmiana barwy	Barwa wskaźnika w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Błękit tymolowy	1,2–2,8	czzerwona	żółta
Oranż metylowy	3,1–4,4	czzerwona	żółta
Czerwień metylowa	4,2–6,3	czzerwona	żółta
Czerwień bromofenolowa	5,2–6,8	żółta	czzerwona
Błękit bromotymolowy	6,0–7,6	żółta	niebieska
Czerwień krezolowa	7,2–8,8	żółta	czzerwona
Fenoloftaleina	8,3–10,0	bezbarwna	czzerwona
Żółcień alizarynowa	10,0–12,0	żółta	fioletowa



## Dysocjacja kwasów i zasad



Stała równowagi dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}][\text{H}_2\text{O}]}$$

ponieważ stężenie wody w rozcieńczonym roztworze jest stałe to:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

Dla słabych kwasów  $\text{p}K_a > 0$ , dla mocnych kwasów  $\text{p}K_a < 0$  lub bliskie zeru

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

## Współzależność stałej i stopnia dysocjacji. Prawo rozcieńczeń Ostwalda

Dla omawianej reakcji dysocjacji, stopień dysocjacji wynosi:

$$\alpha = \frac{c_{zdysoc}}{c_{calk}}$$

czyli:

$$c_{zdysoc} = \alpha c_{calk}$$

a skoro:

$$c_{zdysoc} = [H_3O^+] = [X^-]$$

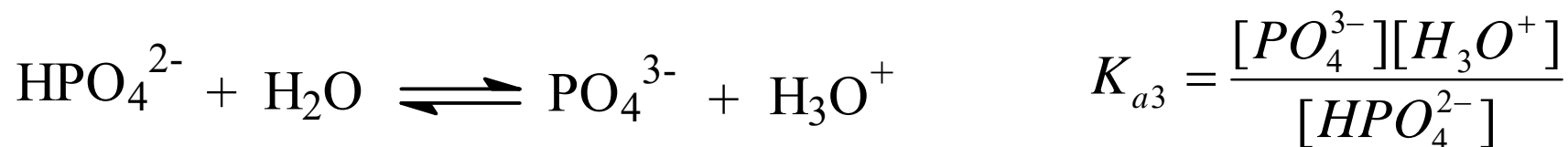
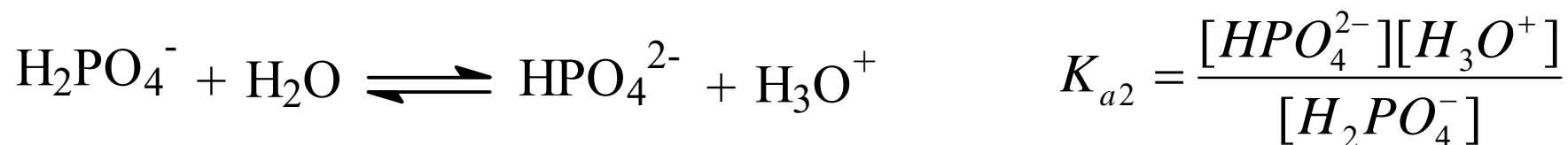
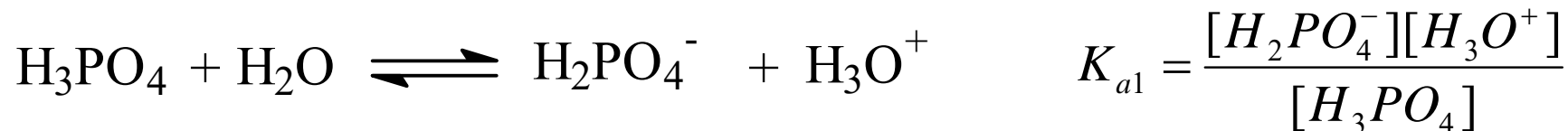
to:

$$K_a = \frac{\alpha c_{calk} \cdot \alpha c_{calk}}{c_{calk} - \alpha c_{calk}} = \frac{\alpha^2 c_{calk}}{1 - \alpha}$$

Dla słabych elektrolitów, gdzie  $\alpha \ll 1$ , otrzymujemy:

$$K_a = \alpha^2 c_{calk} \quad \text{czyli} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_{calk}}}$$

## Dysocjacja kwasów wieloprotonowych



Każda reakcja dysocjacji wielostopniowej ma swoją stałą równowagi i do każdej z osobna stosuje się prawo rozcieńczeń Ostwalda

## Dysocjacja słabych zasad



Analogicznie jak dla kwasów, wzór na stałą dysocjacji, przy stałym stężeniu wody:

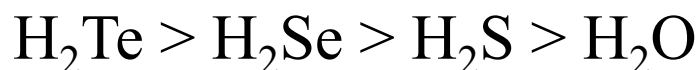
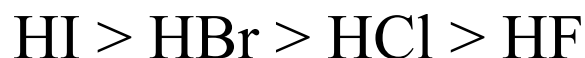
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Im większa stała dysocjacji, a jednocześnie niższa wartość  $pK_b$ , tym mocniejsza zasada.

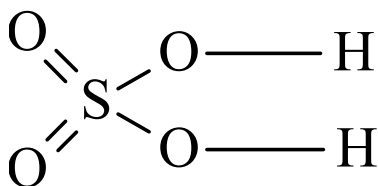
$$pK_b = -\log K_b$$

## Czynniki decydujące o mocy kwasu

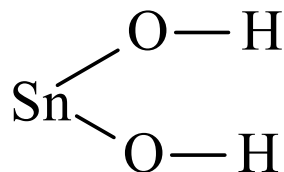
1. Kwasy beztlenowe – o mocy kwasów decyduje wielkość jonu po oderwaniu protonu, a w drugim rzędzie elektroujemność.



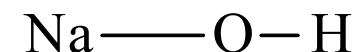
2. Kwasy tlenowe – moc kwasów zależy od łatwości oderwania protonu od grupy O-H. Im bardziej elektroujemny atom centralny oraz wyższy jego stopień utlenienia, tym silniejszy kwas.



kwas



związek  
amfoteryczny



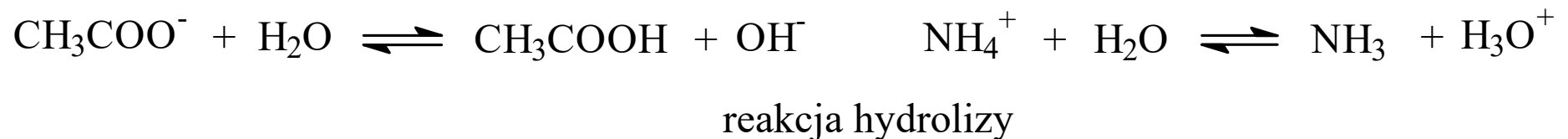
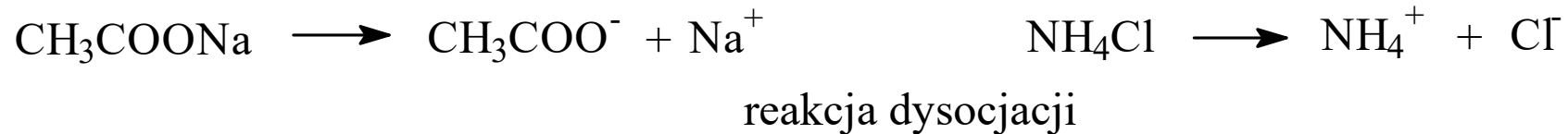
zasada

## Dysocjacja i hydroliza soli

Sole ze względu na jonowy charakter wiązania, w roztworach wodnych ulegają całkowitej dysocjacji.

Sole słabych kwasów lub zasad ulegają hydrolizie.

Hydroliza – proces rozkładu jakiejś substancji pod wpływem wody.



Stałe hydrolizy:

Wykład 3

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

## Zależność pomiędzy stałą hydrolizy a stałą dysocjacji

Mnożąc licznik i mianownik wyrażenia na stałą hydrolizy przez stężenie jonów hydroniowych otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

Co przy uwzględnieniu, że stała dysocjacji kwasu i iloczyn jonowy wody wynoszą:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Daje:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

W przypadku soli słabych zasad, sytuacja jest analogiczna:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Natomiast dla soli słabych kwasów i słabych zasad, dla których hydrolizie ulegają zarówno aniony jak i kationy, stała hydrolizy wynosi:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Z powyższych równań wynika, że w każdym przypadku suma ujemnych logarytmów ze stałych dysocjacji i hydrolizy, jest równa logarytmowi iloczynu jonowego wody:

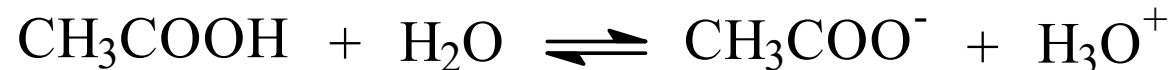
$$pK_h + pK_a = 14; \quad pK_h + pK_b = 14; \quad pK_h + pK_a + pK_b = 14$$



## Roztwory buforowe

Roztwór buforowy to roztwór słabego kwasu lub zasady wraz solą tego kwasu lub zasady.

Dla buforu octanowego (kwas octowy z octanem sodu), kwas octowy dysocjuje wg równania:



wartość stałej dysocjacji wynosi:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Ponieważ sól jest całkowicie zdysocjowana, w roztworze jest nadmiar jonów octanowych. Powoduje to, zgodnie z regułą przekory przesunięcie równowagi dysocjacji kwasu w lewo.

Można zatem przyjąć, że stężenie jonów octanowych w roztworze, będzie równe stężeniu soli, a stężenie niezdisocjowanego kwasu – stężeniu kwasu. Zatem:

$$K_a = \frac{[sol][H_3O^+]}{[kwas]}$$

a więc:

$$[H_3O^+] = \frac{[kwas]}{[sol]} K_a$$

czyli:

$$pH = \log \frac{[sol]}{[kwas]} + pK_a$$

## Wpływ roztworu buforowego na zmianę pH

1 litr czystej wody (pH = 7)

1 litr roztworu buforowego (1M CH<sub>3</sub>COOH  
i 1M CH<sub>3</sub>COONa (pH = 4,7569)

dodajemy 1 ml kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l, czyli 0,001 mola H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

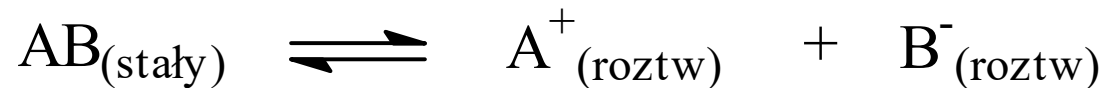
więc stężenie jonów hydroniowych  
wyniesie 10<sup>-3</sup>, a więc pH = 3

0,001 mola H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zareaguje z 0,001 mola  
jonów CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, więc stężenie soli  
zmaleje do 0,999 mol/l, a stężenie kwasu  
wzrośnie do 1,001 mol/l, stąd pH wyniesie  
4,7561, więc zmiana pH jest praktycznie  
do zaniedbania.

Analogicznie sytuacja wyglądałaby przy dodaniu zasady.

## Iloczyn rozpuszczalności

Proces rozpuszczania trudno rozpuszczalnej soli można przedstawić:



Po zastosowaniu prawa działania mas otrzymujemy równanie:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

A ponieważ stężenie nierozpuszczonej soli można przyjąć jako stałe:

$$K = [A^+][B^-]$$

Jest iloczyn rozpuszczalności substancji AB. Gdy iloczyn stężeń jonów  $A^+$  i  $B^-$  w roztworze, przekroczy wartość iloczynu rozpuszczalności, to wytrąci się osad AB.

## Aktywność i współczynnik aktywności

Dla bardziej stężonych roztworów zamiast stężeń używa się aktywności (stężenie pomnożone przez współczynnik aktywności):

$$a_i = \frac{c_i}{c^0} f_i$$

Dla roztworów niezbyt stężonych współczynniki  $f$  są mniejsze od 1, dla bardzo stężonych – większe od 1. Wraz z rozcieńczaniem dążą do jedności. Dla reakcji dysocjacji:



wyrażenie na stałą równowagi wygląda następująco:

$$K_c = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}$$