




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.



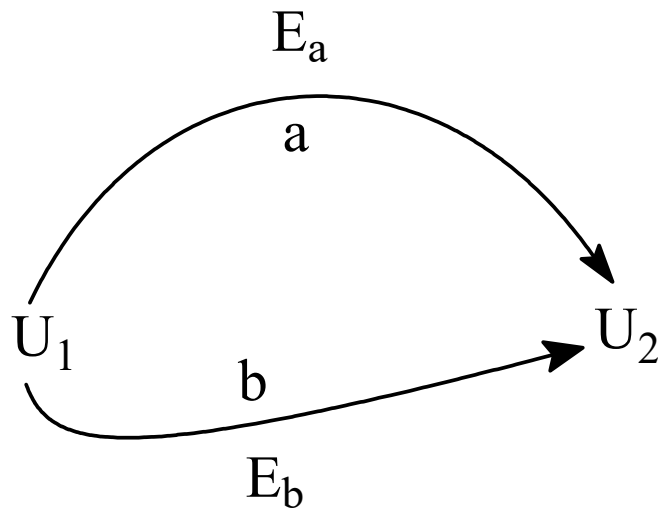
I ZASADA TERMODYNAMIKI

W układzie izolowanym (niewymieniającym energii i masy z otoczeniem) całkowita ilość energii jest stała.

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

Według I zasady termodynamiki – energia wewnętrzna układu jest stała.

Energia wewnętrzna jest **funkcją stanu**. Nie zależy od drogi, a zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego.

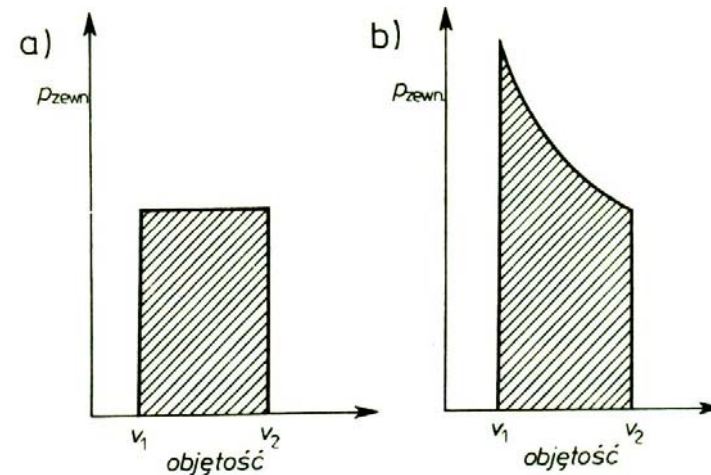
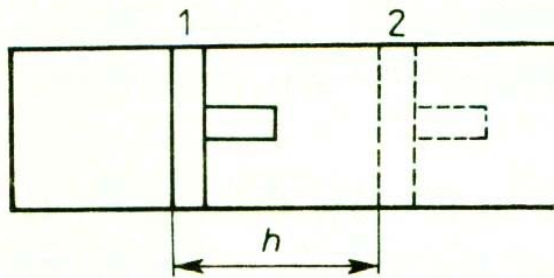


$$E_a = E_b$$

Zmiana energii wewnętrznej może nastąpić na skutek wymiany ciepła i pracy z otoczeniem. Ciepło i praca dostarczone do układu są dodatnie, oddane przez układ do otoczenia – ujemne.

$$\Delta U = q + w$$

Praca objętościowa:



$$w = -hAp_{zewn}$$

A – powierzchnia tłoka, p_{zewn} – ciśnienie zewnętrzne

$$w = -\Delta V p_{zewn}$$

ΔV – zmiana objętości

Reakcja izochoryczna – zachodzi przy stałej objętości

$$\Delta V = 0, \quad \text{a więc} \quad \Delta U_{T, V} = q_V + p\Delta V = q_V$$

Jeżeli:

$q_V > 0$ – reakcja endotermiczna

$q_V < 0$ – reakcja egzotermiczna

Reakcja izobaryczna – zachodzi przy stałym ciśnieniu

Entalpia (H) – funkcja termodynamiczna dla reakcji izobarycznych

$$H = U + pV$$

Entalpia jest funkcją stanu

$$\Delta H = q_V + p\Delta V = q_p$$

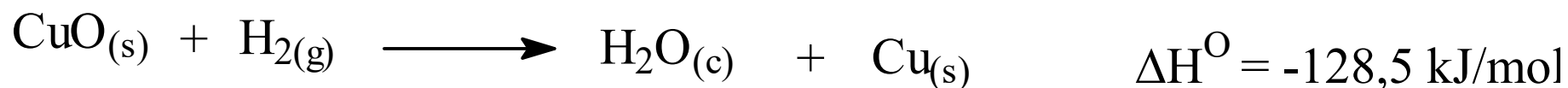


PRAWO HESSA

Ciepło reakcji zmierzone w warunkach izotermiczno-izobarycznych równa się zmianie entalpii (ΔH), a ciepło reakcji zmierzone w warunkach izotermiczno-izochorycznych równa się zmianie energii wewnętrznej (ΔU).

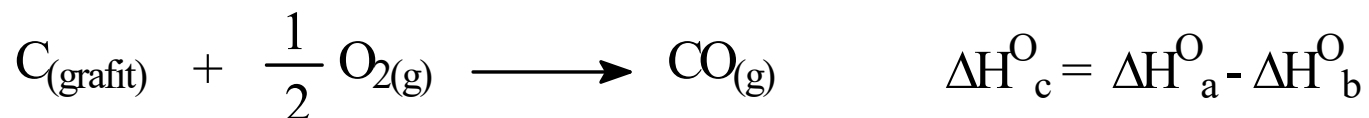
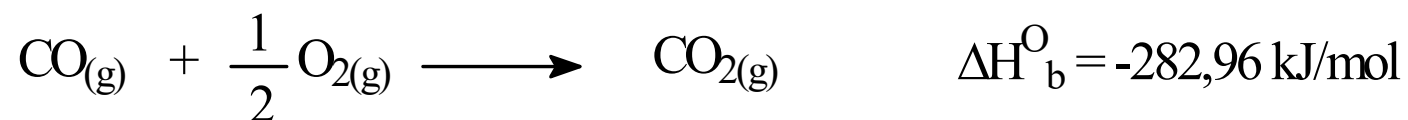
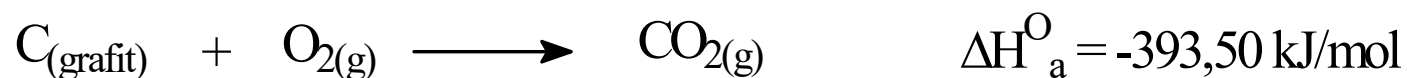
Równania termochemiczne – są to równania chemiczne, w których przy każdym symbolu substancji chemicznej podaje się jej stan skupienia, lub odmianę krystalograficzną, a ponadto podaje się entalpie reakcji (ΔH).

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 (ΔH°)



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.

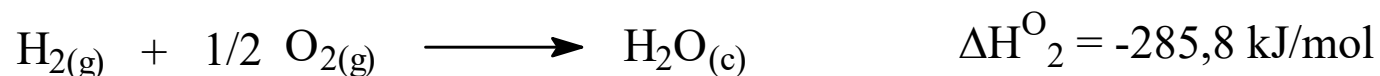
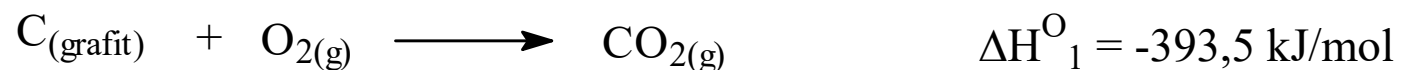
Oznaczenie entalpii spalania grafitu do tlenku węgla



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

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

Dla przemian izochorycznych – energia swobodna:

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

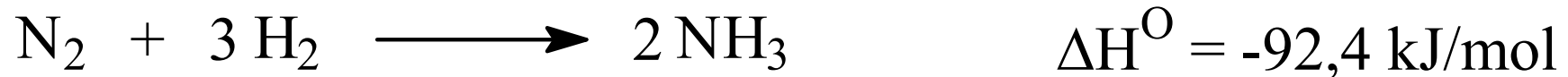
Dla przemian izobarycznych – entalpia swobodna (potencjał termodynamiczny):

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

Zależność przebiegu procesu od znaku entalpii swobodnej

ΔH	ΔS	Związek między ΔH i $T\Delta S$	ΔG	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, ΔG staje się dodatnie, ale przy dużym ciśnieniu możliwe jest przeprowadzenie reakcji wymuszonej



Potencjał chemiczny

Potencjał chemiczny (μ) – cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny, charakteryzuje poszczególne składniki układu.

Suma iloczynów potencjałów chemicznych i ich ilości w molach, daje potencjał termodynamiczny układu.

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B + \dots n_N\mu_N$$

Równowaga chemiczna

Reakcje dla których zmiana entalpii swobodnej (ΔG) 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.



Układy można podzielić na:

Układy homogeniczne (jednorodne) – czyli takie, które w każdej swojej części wykazują jednakowe własności.

Układy heterogeniczne (niejednorodne) – czyli składające się z części o różnych właściwościach. Układy heterogeniczne zawsze można rozdzielić na części homogeniczne.

Fazy – części homogeniczne układu, ograniczone określonymi powierzchniami. Fazy mogą zawierać jeden składnik, stanowi ona wówczas substancję czystą; lub też może zawierać kilka składników, wtedy jest roztworem.

Przemiany fazowe – przemiany polegające na znikaniu jednej fazy i powstawaniu drugiej, bez zmiany łącznej masy składników.

Przemiany chemiczne – przemiany z powstawaniem jednych i znikaniem drugich substancji w jednej, lub kilku fazach.

Prawo działania mas

Entalpia swobodna jest sumą iloczynów potencjałów chemicznych składników układu przez ich ilości molowe.

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots n_N \mu_N$$

Dla reakcji syntezy amoniaku z azotu i wodoru:



Entalpia swobodna wynosi:

$$G = \mu_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3}$$

Czyli jej zmiana ze zmianą ilości składników (azotu i wodoru ubywa, stąd ujemne wartości zmiany potencjału):

$$dG = -\mu_{\text{N}_2} dn_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3} dn_{\text{NH}_3}$$

Pochodna funkcji G wynosi zatem:

$$\frac{dG}{dn} = -\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3}$$

A dla reakcji w stanie równowagi:

$$\frac{dG}{dn} = 0$$

Stała równowagi dla reakcji syntezy amoniaku:

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

x_i – ułamki molowe poszczególnych substancji

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.

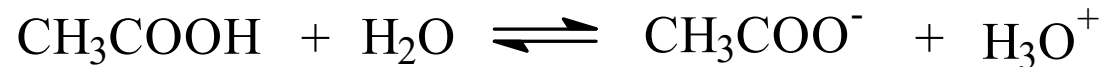
W układach gazów doskonałych, **ciśnienie nie ma wpływu na wartość stałej równowagi**, może zmieniać stopień przereagowania substratów.

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

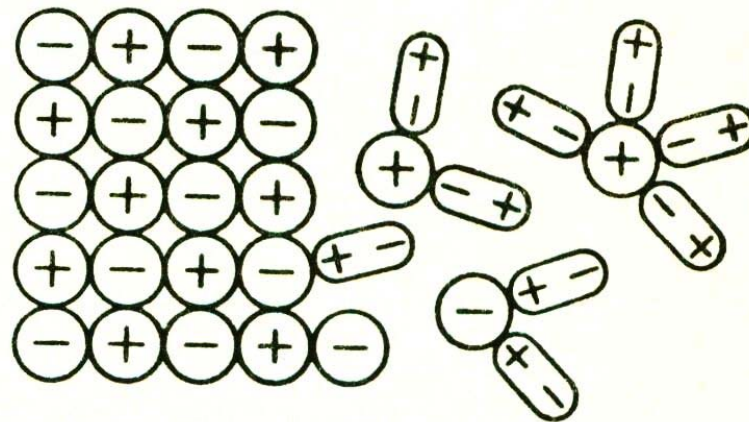
Rozpuszczalność i solwatacja

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

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

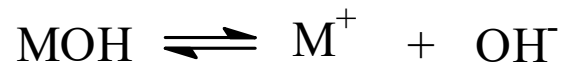
Elektrolity, które ulegają całkowitej lub niemal całkowitej dysocjacji, to elektrolity mocne ($\alpha=1$); elektrolity, które tylko w małej części ulegają dysocjacji ($\alpha \ll 1$) to elektrolity słabe.

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^- .

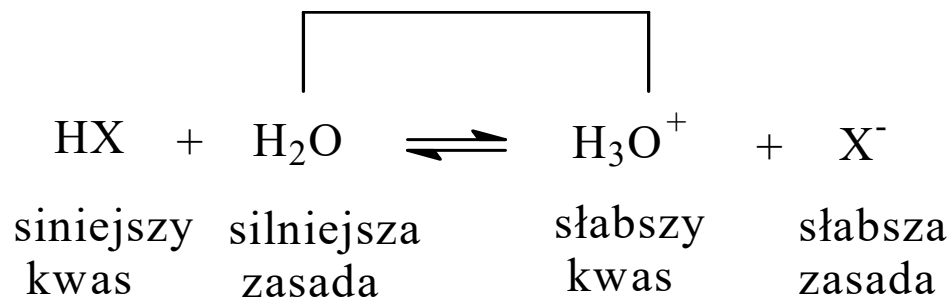


kwas



zasada

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

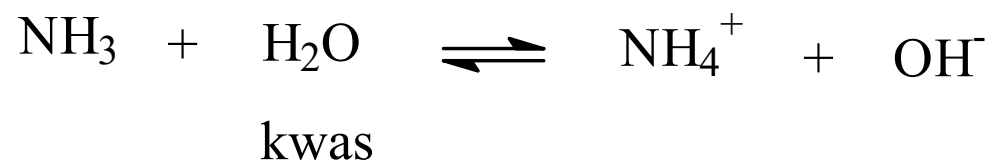
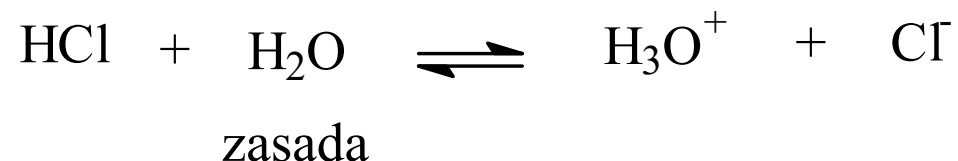


3. Definicja Lewisa: Reakcja kwasowo-zasadowa jest reakcją chemiczną, w wyniku której powstaje wiązanie koordynacyjne, przy czym atom, cząsteczkę lub jon dostarczający pary elektronowej nazywamy zasadą, a atom, cząsteczkę lub jon przyjmujący parę elektronową nazywamy kwasem.

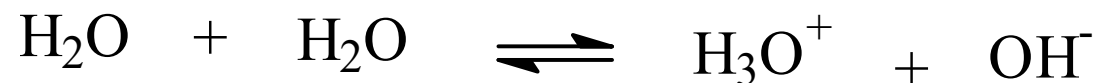


akceptor	donor
pary	pary
elektronowej	elektronowej

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 H_3O^+ jest większe niż w wodzie, aby więc iloczyn jonowy wody był stały, stężenie jonów OH^- odpowiednio maleje.

Skala pH

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

Ujemny dziesiętny logarytm ze stężenia jonów H_3O^+ 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