

Tadeusz Hofman, WYKŁADY Z CHEMII FIZYCZNEJ I dla chemików

Adres internetowy: <http://hof.ch.pw.edu.pl/chf1.htm>, gdzie można znaleźć: regulamin zaliczeń i egzaminów, tematy egzaminacyjne, teksty wykładów, kolokwia z lat ubiegłych, wyjaśnienie sposobu rozwiązywania problemów z ćwiczeń rachunkowych etc.

Literatura:

1. Chemia fizyczna, praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980.
2. P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2003.
3. H. Buchowski, W. Ufnalski, Podstawy termodynamiki, WNT, Warszawa 1994.
4. H. Buchowski, W. Ufnalski, Gazy, ciecze, płyny, WNT, Warszawa 1994.
5. H. Buchowski, W. Ufnalski, Roztwory, WNT, Warszawa 1995.
6. H. Buchowski, W. Ufnalski, Równowagi chemiczne. WNT, Warszawa 1995
7. K. Pigoń, K. Ruziewicz, Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne. PWN, Warszawa, 2005.
8. K. Zalewski, Wykłady z mechaniki i termodynamiki statystycznej dla chemików, PWN, Warszawa 1982.
9. K. Zalewski, Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej, PWN, Warszawa 1978.
10. A. Kiswa, Elektrochemia I. Jonika, WNT, Warszawa 2000.
11. W. Libuś, Z. Libuś, Elektrochemia, PWN, Warszawa, 1987.

Wstęp

- A. Podstawowe pojęcia termodynamiki
- B. I zasada termodynamiki
- C. Podstawy termochemii
- D. II zasada termodynamiki
- E. Konsekwencje zasad termodynamiki
- F. Właściwości cieczy i gazów (1)
 - F.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe
 - F.2. Równania stanu – wyjście poza równanie stanu gazu doskonałego
- G. Równowagi fazowe substancji czystych
- H. Termodynamiczny opis mieszanin
- I. Termodynamika układów reagujących
 - I.1. Podstawy i reakcje pomiędzy gazami
 - I.2. Reakcje w układach heterofazowych
 - I.3. Reakcje w roztworach
 - I.4. Reakcje jonowe i z pracą elektryczną
 - I.5. Układy z wieloma reakcjami chemicznymi.
- J. Właściwości cieczy i gazów (2)
 - J.1. Specyficzne właściwości elektrolitów
 - J.2. Modele roztworów
- K. Równowagi fazowe w mieszaninach
 - K.1. Równowaga ciecz-para w układach dwuskładnikowych
 - K.2. Równowaga ciecz-ciecz w układach dwuskładnikowych
 - K.3. Równowaga ciecz-ciało stałe w układach dwuskładnikowych
 - K.4. Równowagi fazowe w układach trójskładnikowych
 - K.5. Równowaga z udziałem fazy powierzchniowej
 - K.6. Równowaga osmotyczna

Objaśnienia i uwagi:

1. Dodatkowe informacje znajdują się w „Uzupełnieniach do wykładów”, w których można znaleźć niektóre wyprowadzenia i definicje oraz zadania i problemy do rozwiązania.
2. Odnośniki w postaci „B.1.1.” (duża litera i liczby) odnoszą się do tekstu „wykładów, symbole poprzedzone literą „U”, np. „U_B.1.1.” – do Uzupełnień.

WSTĘP

Chemia fizyczna – może być różnie definiowana, ale żadna z tych definicji nie jest w stanie ściśle opisać problemów badawczych, będących obiektem jej zainteresowania. Często spotykana definicja – [Wikipedia]: „Chemia fizyczna jest nauką zajmującą się badaniem zjawisk makroskopowych, atomowych, subatomowych i międzycząsteczkowych w układach chemicznych uwzględniając prawa i pojęcia fizyki”, nie wyjaśnia wiele. Bo co oznaczają „układy chemiczne” ? Przecież niemal wszystko, co nas otacza jest układem złożonym ze związków/ pierwiastków chemicznych. Chyba tylko cząstki elementarne i fale (ale poza falami materii!) nie mogą być nazwane „układami chemicznymi”. Trudność polega na tym, że chemia jest częścią fizyki, z której jakiś czas temu wyewoluowała, zajmując się pewnymi specyficznymi właściwościami. Chemik przede wszystkim zafascynowany jest zdumiewającą przemianą, kiedy z pewnych substancji można wytworzyć zupełnie inne. Różniące się zdecydowanie właściwościami. Nazywamy to przemianą chemiczną. Czyli to synteza chemiczna jest „prawdziwą” chemią, a jej działy służą temu, żeby mogła być realizowana. Produkty muszą być zanalizowane, właściwości zbadane, potrzebne jest uzasadnienie, dlaczego reakcja przebiega tak, a nie inaczej, jakie warunki są optymalne i tym podobne. W wyjaśnianiu, w badaniu właściwości czy określaniu wpływu różnych czynników (np. temperatury) na zachodzący proces, musimy się odwołać do „zwykłej” fizyki. Ale ponieważ robimy to z perspektywy chemika, pojawia się termin „chemia fizyczna”. W gruncie rzeczy, możemy z niego zrezygnować i powiedzieć, że chemia fizyczna to ta część zwykłej fizyki, bez której chemik nie może się obejść.

Program chemii fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej dla kierunku Technologia Chemiczna obejmuje dwa przedmioty – Chemię fizyczną 1 i Chemię fizyczną 2. Oba realizowane są na semestrze III. Podział materiału jest konsekwencją pewnych fundamentalnych podziałów dotyczących badanych układów. Bezpośrednio chemik zajmuje się **układami makroskopowymi**, to jest złożonymi z wielkiej liczby cząsteczek. Powiedzmy, że rzędu jednego mola. Specyficzne właściwości takich układów wynikają jednak z **właściwości poszczególnych atomów i cząsteczek**. Drugi, niezależny podział dotyczy opisów **stanu równowagi**, kiedy właściwości układu w ustalonych warunkach pozostają niezmiennie oraz **procesów**, w których interesuje nas zmienność parametrów w funkcji czasu. Chemia fizyczna 1 będzie zajmowała się układami makroskopowymi w stanie równowagi. Na zajęciach z Chemii fizycznej 2 omawiane będą właściwości cząsteczkowe (chemia kwantowa) oraz specyficzne prawa rządzące procesami (kinetyka).

WYKŁAD A-C

Wstęp

- A. Podstawowe pojęcia termodynamiki
- B. I zasada termodynamiki
- C. Podstawy termochemii

A. PODSTAWOWE POJĘCIA TERMODYNAMIKI

- A.1. **Termodynamika** jest częścią fizyki zajmującą się badaniem układów makroskopowych.
- A.2. Stan mechaniczny układu makroskopowego wynika z właściwości mechanicznych poszczególnych elementów składowych (cząsteczek). Właściwości mechaniczne cząsteczek opisywane są równaniami ruchu. Rozwiązanie równań ruchu wymaga znajomości warunków początkowych, czyli wartości 6 parametrów (początkowe położenia i prędkości/ pędy).
- A.3. Do opisu makroskopowego nie jest konieczna tak wielka liczba parametrów (tj. $6N$, gdzie N jest liczbą cząsteczek), ponieważ o jego właściwościach decyduje nie stan poszczególnych cząsteczek, ale ich zbiór. Parametry makroskopowe są wynikiem uśrednienia albo zsumowania parametrów cząsteczkowych.
- A.4. **Celem termodynamiki jest znalezienie związków pomiędzy parametrami makroskopowymi dla pewnych stanów oraz procesów.** Związki te da się wyprowadzić korzystając z dwóch metodologii.
 - poprzez wyprowadzenie z właściwości cząsteczkowych (**termodynamika statystyczna**).
 - poprzez założenie **prawdziwości czterech aksjomatów zwanych Zasadami Termodynamiki**, bez odwoływania się do cząsteczkowej struktury materii (!) (**termodynamika klasyczna** czyli fenomenologiczna).
- A.5. Wykład termodynamiki będzie opierał się głównie na termodynamice klasycznej, z pewnymi odniesieniami do termodynamiki statystycznej.
- A.6. Parametry makroskopowe wybierane są w taki sposób, żeby określić istotne właściwości układu. A więc na przykład ilość materii, rozciągłość w przestrzeni, pojawiające się siły – stąd: **liczba moli** poszczególnych **składników** czy masa, **objętość**, **ciśnienie**. Do podstawowych parametrów musimy dodać **temperaturę** (w oczywisty sposób ciało „cieplejsze” ma inne właściwości niż „chłodniejsze”), chociaż na obecnym etapie nie jesteśmy w stanie podać ścisłej definicji temperatury.
- A.7. W ogólnym przypadku parametry te nie są niezależne. Równanie $f(p, V, T, n_1, n_2, n_3, \dots) = 0$ nosi nazwę **równania stanu**.

A.8. Wprowadzone parametry tworzą dwie wyraźnie różne grupy:

- **parametry intensywne** - niezależne od wielkości układu (temperatura, ciśnienie a także stężenia) oraz
- **parametry ekstensywne**, które są proporcjonalne do wielkości układu (objętość, liczby moli).

A.9. Parametry makroskopowe są **parametrami (funkcjami) stanu** - ich wartości jednoznacznie określają stan układu. Wartości, a nie na przykład historia ich zmian. Wynikają stąd bardzo ważne konsekwencje matematyczne:

- **Zmiana funkcji stanu (F) nie zależy od drogi przemiany**, a tylko od stanu początkowego i końcowego. Funkcja F jest **bezpośrednio całkowalna** $\Rightarrow \int_A^B dF = F(B) - F(A)$ i oczywiście $\oint dF = 0$.
- dF jest **różniczką zupełną**, tzn. dla funkcji $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ - $dF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right) dx_i = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}}\right) \cdot d\mathbf{x}$
- Kolejność różniczkowania drugich mieszanych pochodnych cząstkowych - **spełnione są relacje Maxwella** $\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i}$ dla każdej pary i, j .
- Dla ekstensywnej funkcji Z , w pełni zdefiniowanej przez \mathbf{x} parametrów ekstensywnych i \mathbf{y} parametrów intensywnych, prawdziwe są poniższe zależności (twierdzenia Eulera)
 - $Z = \mathbf{x} \cdot \mathbf{Z}_x$, gdzie $\mathbf{Z}_x = \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1}\right), \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2}\right), \left(\frac{\partial Z}{\partial x_3}\right), \dots, \left(\frac{\partial Z}{\partial x_n}\right) \right] = [Z_{x1}, Z_{x2}, Z_{x3}, \dots, Z_{xn}]$ (I twierdzenie Eulera)
 - $\mathbf{x} \cdot d\mathbf{Z}_x = \mathbf{Z}_y \cdot d\mathbf{y}$ (II twierdzenie Eulera)

Wyprowadzenie twierdzeń Eulera \rightarrow **U A.1.**

A.10. Podstawowe definicje

A.10.1. **Układ** - ta część świata, której badamy właściwości lub zjawiska w niej zachodzące. Pozostała część to **otoczenie**.

otoczenie + układ = wszechświat

układ zamknięty - taki, który nie wymienia masy (cząsteczek) z otoczeniem

układ otwarty - taki, który wymienia masę z otoczeniem.

A.10.2. Pomiędzy układem a otoczeniem występuje granica, którą nazywamy **osłoną** lub przegrodą. Charakter osłony wpływa na rodzaj wzajemnych oddziaływań pomiędzy obiema częściami wszechświata.

- **osłona adiabatyczna** - taka, że procesy w otoczeniu nie związane z wykonywaniem pracy, nie wpływają na stan układu; proces zachodzący w układzie ograniczonym taką osłoną, nosi nazwę **procesu adiabatycznego**.

Inaczej mówiąc, jedyny kontakt pomiędzy układem i otoczeniem realizowany jest poprzez wykonywanie pracy.

- **osłona izolująca** - zapewniająca brak jakiegokolwiek wzajemnego wpływu pomiędzy układem a otoczeniem; układ z taką osłoną nosi nazwę **układu izolowanego**.

osłona termicznie przewodząca (diatermiczna) - taka, że dla trzech układów (A, B, C) ograniczonych taką osłoną, spełniona jest następująca relacja

jeśli A jest w równowadze z B i B w równowadze z C , to C jest również w równowadze z A

Matematyczną konsekwencją spełniania powyższego związku jest istnienie wspólnego parametru, który ma tę samą wartość w warunkach równowagi (patrz – Zerowa Zasada Termodynamiki).

A.10.3. **Równowaga względem** jakiegoś **procesu** - stan, w którym proces ten makroskopowo nie zachodzi.

A.10.4. **Faza** - część układu o wyraźnych granicach, na których występują skokowe zmiany właściwości makroskopowych; wewnątrz fazy właściwości nie zmieniają się (faza jednolita) lub zmieniają się w sposób ciągły.

układ jednofazowy = homogeniczny

układ wielofazowy = heterogeniczny

A.10.5. **Proces odwracalny** (kwasystatyczny) - taki, że nieskończenie mała zmiana wartości parametrów wystarczy do odwrócenia jego kierunku.

A.11. W termodynamice klasycznej **temperaturę** (nazywaną też temperaturę empiryczną), definiuje się poprzez **ZEROWĄ ZASADĘ TERMODYNAMIKI**.

Zasada ta postuluje istnienie osłony termicznie przewodzącej, czyli takiej, która spełnia relacje równowagowe w układach będących we wzajemnym kontakcie (10.2). Wynikający stąd wspólny parametr nosi nazwę temperatury.

Zasadę tę można rozszerzyć do dowolnej liczby układów i sformułować następująco: wszystkie układy będące w równowadze termicznej z jakimś układem odniesienia (nazwijmy go termometrem), mają tę samą właściwość, którą nazywamy temperaturą. Pozostaje jeszcze kwestia zdefiniowania skali temperatur i sposobu jej pomiaru.

Temperaturę mierzy się wskazaniami **termometru gazowego** (a nie rtęciowego!), na podstawie następującego wzoru

$$T = \frac{1}{nR} \lim_{p \rightarrow 0} (pV)_T$$

gdzie n jest liczbą moli (gazu), stała R jest tak dobrana, aby temperatura punktu potrójnego wody wynosiła dokładnie 273,16 K, a stałość temperatury przy której ekstrapolowany jest iloczyn pV oznacza stan równowagi termicznej.

A.12. Możliwość zmiany objętości implikuje pojawienie się pracy, którą nazywamy **pracą objętościową**

$$dw = -p_z dV$$

gdzie p_z jest ciśnieniem zewnętrznym. Gdy ciśnienie zewnętrzne zrówna się z ciśnieniem własnym układu ($p_z = p$), wtedy pracę będzie można wyrazić jedynie poprzez parametry układu. Taka praca nosi nazwę odwracalnej i charakteryzuje się maksymalną (bezwzględną) wartością i jednocześnie zachodzi z nieskończenie małą szybkością (!).

W ogólnym przypadku zależy ona jednak także od stanu otoczenia.

W układach makroskopowych mogą występować również inne rodzaje pracy (np. praca elektryczna).

A.13. **Praca objętościowa nie jest funkcją stanu!** Jest to oczywiste dla pracy nieodwracalnej, która zależy również od parametrów otoczenia. Ale można wykazać poprzez proste doświadczenie, że dotyczy to również pracy odwracalnej.

B. I ZASADA TERMODYNAMIKI

B.1. Zasada zachowania energii w układach termodynamicznych.

Jest to zasada zachowania energii, sformułowana poprzez funkcje termodynamiczne. Dla układu zamkniętego ma postać równoważności pracy i energii. W termodynamice klasycznej wymaga to zdefiniowania funkcji stanu, którą nazywamy **energią wewnętrzną**, będącą sumaryczną energią układu. Określenie "wewnętrzna" eliminuje energię układu jako całości, np. energię kinetyczną całego układu, który porusza się względem jakiegoś systemu współrzędnych. **Energia wewnętrzna jest funkcją stanu**, ponieważ w oczywisty sposób określa stan (energetyczny) układu.

Sugerowana równość zmian energii wewnętrznej i pracy (np. objętościowej) nie może być prawdziwa, ze względu na różny charakter matematyczny energii (funkcja stanu) i pracy objętościowej, która nie jest funkcją stanu.

Wniosek – musi istnieć jeszcze jeden sposób przekazywania energii, również nie będący funkcją stanu. Natomiast suma pracy i energii przekazywanej w ten właśnie sposób będzie funkcją stanu.

B.2. Definicja energii wewnętrznej odnosi się do procesu adiabaticznego, w którym możliwe jest przekazywanie energii jedynie poprzez pracę. Ta definicja stanowi treść I Zasady Termodynamiki.

I Zasada Termodynamiki

Postuluje się istnienie funkcji stanu, zwanej energią wewnętrzną (U), która ma następujące własności

- Jest funkcją ekstensywną
- Jej różniczka zupełna równa się różniczce pracy w przemianie adiabaticznej w układzie zamkniętym

$$dU = (dw)_{ad}$$

B.3. Dalsze definicje

- **Ciepło** : $dQ = dU - dw$
- **Entalpia**: $H = U + pV$

B.4. Różniczki zupełne energii wewnętrznej i entalpii.

Dla układu zamkniętego wykonującego jedynie pracę objętościową, z I Zasady wynikają następujące różniczki zupełne:

$$dU = dQ - p_z dV$$

$$dH = dQ + V dp - (p_z - p) dV$$

B.5. Prawo **Hessa**. Dla niektórych procesów efekt cieplny jest funkcją stanu:

- dla $V = const$ (proces izochoryczny) $dQ = dU$
- dla $p = const = p_z$ (proces izobaryczny) $dQ = dH$

B.6. Związek ilościowy pomiędzy efektem cieplnym a temperaturą - **pojemności cieplne pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości**

- c_p, c_v

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

C. PODSTAWY TERMOCHEMII

C.1. **Termochemia.** Wyznaczanie/ obliczanie efektów cieplnych przemian chemicznych. Podstawową funkcją jest entalpia, a praktyczne zagadnienia koncentrują się na wyznaczeniu zmian entalpii. **Standardowa entalpia reakcji** jest zmianą entalpii towarzyszącą **reakcji standardowej**. Standardowe entalpie reakcji oblicza się na podstawie stabelaryzowanych standardowych **entalpii tworzenia** (ewentualnie **spalania**) reagentów oraz zależności temperaturowych **standardowych pojemności cieplnych**. W przypadku braku odpowiednich danych, standardowe entalpie reakcji szacuje się na podstawie metod przybliżonych. Jedną z nich jest **metoda średnich termochemicznych energii wiązań**.

Więcej szczegółów → **U_C.1-5**.

C.2. Do **bilansów reaktorów chemicznych** wykorzystuje się obliczenia termochemiczne. Ze względu na charakter danych termochemicznych zwykle dokonuje się bilansu entalpii. Bliższe wyjaśnienia → **U_C.9**.

C.3. Przy opisie reakcji chemicznych bardzo wygodnym parametrem jest **zmienna** (współrzędna) **reakcji**. Jej znaczenie znacznie wybiega poza zagadnienia termochemiczne (!). Definiuje się ją jako stosunek zmiany liczby moli reagenta, do jego współczynnika stechiometrycznego.

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Zmienna reakcji zawiera się w przedziale $\xi_{min} \leq \xi \leq \xi_{max}$, przy czym wartości graniczne odpowiadają znikaniu przynajmniej jednego substratu (ξ_{max}) i jednego produktu (ξ_{min}).

$$\xi_{max} = \min_{i=\text{substraty}} \left(\frac{-n_i^0}{\nu_i} \right)$$

$$\xi_{min} = \max_{i=\text{produkty}} \left(\frac{-n_i^0}{\nu_i} \right)$$