

## I. PODSTAWY TERMOCHEMII

### I.1. Użyteczne definicje.

#### I.1.1. Stan **standardowy**. Ciśnienie $p^\circ = 1 \text{ bar}$ , a ponadto:

- - gazy  $\rightarrow$  czyste gazy doskonałe;
- - substancje skondensowane (czyste lub w roztworze, poza jonami)  $\rightarrow$  czyste składniki;
- - jony w roztworze  $\rightarrow$  roztwór doskonały o stężeniu 1 mol/ 1000 g rozpuszczalnika.

#### I.1.2. **Reakcja standardowa** spełnia następujące warunki:

- biegnie do końca;
- bierze w niej udział liczba moli reagentów wynikająca z równania stechiometrycznego;
- temperatura oraz ciśnienie w stanie początkowym (substraty) i końcowym (produkty) są takie same;
- reagenty występują w stanach standardowych.

#### I.1.3. **Standardowa entalpia reakcji** ( $\Delta H^\circ$ ) - zmiana entalpii dla reakcji standardowej.

#### I.1.4. **Standardowa entalpia tworzenia**

I.1.4.1. substancji niejonowej  $A$  ( $\Delta H_f^\circ$ ) - standardowa entalpia następującej reakcji  
*pierwiastki w stanach termodynamicznie trwałych*  $\rightarrow 1 \text{ mol } A$

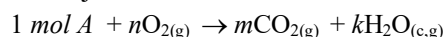
I.1.4.2. jonu  $I^n$  w wodzie (rozpuszczalniku) ( $\Delta H_f^\circ(I^n)$ )

$$\Delta H_f^\circ(I^n) = \Delta H_f^{0*}(I^n) - n\Delta H_f^{0*}(H^+)$$

gdzie  $\Delta H_f^{0*}(I^n)$  jest rzeczywistą standardową entalpią tworzenia (wg definicji I.1.4.1.), tj.

*pierwiastki w stanach termodynamicznie trwałych*  $\rightarrow 1 \text{ mol } (I^n)_{aq}$

#### I.1.5. **Standardowa entalpia spalania** $A$ ( $\Delta H_{sp}^\circ$ ) substancji zawierającej jedynie C, O lub H) - standardowa entalpia reakcji



### I.2. Standardową entalpię każdej reakcji można obliczyć poprzez **standardowe entalpie tworzenia** wszystkich reagentów

$$\Delta H^0 = \sum v_i \Delta H_{fi}^0$$

lub poprzez **standardowe entalpie spalania** (o ile te ostatnie można zdefiniować dla wszystkich reagentów)

$$\Delta H^0 = - \sum v_i \Delta H_{spi}^0$$

### I.3. Zależność zmian entalpii od temperatury – **prawo Kirchhoffa**.

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p = \sum v_i c_{p_i}(T)$$

Zmianę entalpii (też standardową entalpię) dla dowolnej temperatury można obliczyć poprzez scałkowanie powyższego równania.

### I.4. **Standardowa energia wewnętrzna** ( $\Delta U^\circ$ ) jest utożsamiana z efektem cieplnym w stałej objętości.

Wyprowadzenie związku pomiędzy  $\Delta U^\circ$  a  $\Delta H^\circ$ .

Z definicji entalpii -  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(p^\circ V^\circ)$ , co przy pominięciu zmian objętości substancji skondensowanych, prowadzi do  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n_g RT$ , gdzie  $\Delta n_g$  jest zmianą liczby moli reagentów gazowych.

*Formalnie jest to zmiana energii wewnętrznej pod stałym ciśnieniem  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ , a więc w zmieniającej się objętości. Jeśli jednak uwzględniamy jedynie wpływ ciśnienia na reagenty gazowe, to standardową energię wewnętrzną można interpretować jako efekt cieplny w stałej objętości, ponieważ entalpia gazu doskonałego zależy tylko od temperatury.*

### I.5. **Metoda średnich termochemicznych energii wiązań** - służy do oszacowania efektów cieplnych i jest metodą przybliżoną. Zakłada, że energia potrzebna do powstania/ rozerwania określonego wiązania, nie zależy od sąsiednich wiązań oraz atomów, w wiązaniu tym nie uczestniczących.

I.5.1. **Średnia termochemiczna energia wiązania**  $X-Y$  ( $E_{X-Y}$ ) to energia potrzebna do rozerwania 1 mola wiązań  $X-Y$  w reakcji standardowej:  $(\dots X-Y \dots)_{(g)} \rightarrow X_{(g)} + Y_{(g)}$

I.6. Zmiany entalpii dla reakcji nie zachodzących do końca. W takim przypadku rzeczywiste ilości reagentów (zarówno produktów jak substratów) na końcu reakcji, wynikają ze stopnia przemiany względem jakiegoś substratu. Z definicji, stopień przemiany substratu  $k$ , wynosi

$$\alpha_k = \frac{n_k^0 - n_k}{n_k^0}$$

Przeliczenie na ilości innych reagentów najlepiej dokonać wykorzystując zmienną reakcji, która jest parametrem uniwersalnym, niezależnym od reagenta.

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

Stąd  $\xi = -\frac{\alpha_k n_k^0}{\nu_k}$  i wyznaczoną w ten sposób zmienną reakcji można wykorzystać do obliczenia liczby moli wszystkich reagentów:  $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

I.7. **Efekty przemian adiabatycznych.** Przemiana: adiabatyczna, izobaryczna  $\Rightarrow \Delta H = 0$ , adiabatyczna, izochoryczna  $\Rightarrow \Delta U = 0$ .

I.8. **Związek pomiędzy rzeczywistym a standardowym efektem cieplnym.**

Rzeczywisty efekt cieplny wynika z faktu, że ten ostatni nie musi spełniać warunków I.1.2. Jeśli:

- I.8.1. reakcja nie biegnie do końca lub też bierze w niej inna ilość reagentów niż wynikająca ze stechiometrii – przy przeliczaniu uwzględnia się ekstensywność entalpii.
- I.8.2. reakcja zachodzi pod ciśnieniem innym niż 1 bar. Wpływ ciśnienia na entalpię jest niewielki zarówno dla gazów jak i substancji skondensowanych (szczególnie). Poprawkę można obliczyć na podstawie znajomości równania stanu.
- I.8.3. reagenty są w mieszaninie, a stanem standardowym jest czysta substancja. Efekt mieszania zwykle można pominąć, ewentualnie należy posłużyć się danymi entalpii mieszania.

I.9. **Bilanse reaktorów chemicznych.**

I.9.1. Bilans energii/entalpii dla reaktora okresowego izochorycznego.

$$\Delta U = Q, \text{ lub forma alternatywna: } \Delta H = Q + V \Delta p$$

I.9.2. Bilans entalpii dla reaktora przepływowego stacjonarnego.

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q}, \text{ gdzie kropka nad symbolem oznacza pochodną po czasie (strumień).}$$

I.9.3. Wyprowadzenie równania I.9.2.

$$\text{Z I Zasady otrzymujemy: } \Delta U = U_2 - U_1 = w + Q$$

W reaktorze przepływowym występuje tzw. praca przetłaczania. Stanowi ona sumę dwóch prac. Do reaktora wprowadza się objętość  $V_1$  jakiejś substancji (reagenta) o ciśnieniu  $p_1$  (praca  $w_1$ ). Z układu wypływa objętość  $V_2$  pod ciśnieniem  $p_2$  (praca  $w_2$ ).

$$w_1 = -\int_{V_1}^0 p_1 dV = p_1 V_1 \quad w_2 = -\int_0^{V_2} p_2 dV = -p_2 V_2$$

$$\text{Razem praca przetłaczania } w = w_1 + w_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_2 + p_2 V_2 - U_1 - p_1 V_1 = Q.$$

Przy wyprowadzeniu założono warunki odwracalne przetłaczania.

## I.10. Zadania i problemy.

I.10.1. (!) Wyprowadzić zależność I.2. (dla standardowych entalpii tworzenia).

*Wskazówka.* Rozważyć cykl termodynamiczny, w którym przekształca się oddzielnie każdy substrat w pierwiastki z wykorzystaniem reakcji odwrotnych do reakcji tworzenia, a następnie z pierwiastków tworzy się produkty w oparciu o reakcje tworzenia.

I.10.2. Udowodnić, że przemiana adiabatyczna i izobaryczna jest przemianą izoentalpową, a adiabatyczna i izochoryczna – izoenergetyczną (I.7).

I.10.3. (!) Dla reakcji (np.  $C_{(\text{grafit})} + CH_3COOH_{(c)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(c)} + C_2H_{6(g)} + CO_{(g)}$ ), początkowe ilości moli reagentów wynoszą kolejno – 2,2,1,1,2,2), określić zakres zmienności zmiennej reakcji.

I.10.4. (!) Reakcja  $A_{(g)} + 2B_{(s)} \rightarrow A_2B_{(s)}$ , rozpoczęta w temperaturze  $T_1$ , zachodzi w warunkach standardowych osiągając temperaturę  $T_2$ . Standardowe entalpie tworzenia w temperaturze  $T_0$  wynoszą kolejno  $\Delta H_{f1}^0, \Delta H_{f2}^0, \Delta H_{f3}^0$ , a zależności temperaturowe standardowych pojemności cieplnych mają formę  $c_{pi}^0 = a_i + b_i T$ . Obliczyć zmianę entalpii i energii wewnętrznej dla reakcji, w której reagenty występują w ilościach molowych zgodnym ze stechiometrią.

*Wskazówka.* Entalpia zmienia się w wyniku reakcji i w wyniku zmian temperatury. Reakcję powinno się (wirtualnie) przeprowadzić w temperaturze  $T_0$ .

I.10.5. (!) Rozwiązać problem przedstawiony w zad. I.10.4. dla warunków rzeczywistych, tj. dla reakcji zachodzącej pod stałym ciśnieniem (umiarkowanym), przy założonej, dowolnej liczbie moli substratów (w stosunku niestechiometrycznym) i założonym stopniu przemiany wobec wybranego substratu.

*Wskazówka.* W stosunku do poprzedniego zadania, należy wziąć pod uwagę, że w stanie końcowym będą występować zarówno produkty jak i substraty. Ich konkretne ilości wynikają z założonego stopnia przemiany, który najwygodniej przeliczyć na zmienną reakcji, a następnie uzależnić końcowe ilości reagentów od tego parametru. Również zmiana entalpii dla reakcji chemicznej w temperaturze  $T_0$ , musi być odniesiona do liczby moli substratów biorących udział w reakcji, co równe jest wartości  $\xi$ .

I.10.6. (!) Dla dowolnej reakcji rozpadu na jony, np.  $AB_{2(aq)} \rightarrow A_{(aq)}^{2+} + 2B_{(aq)}^-$  wykazać, że obliczanie standardowej entalpii na podstawie standardowych entalpii tworzenia jonów zdefiniowanych w I.1.4.2, prowadzi do poprawnych wyników.

*Wskazówka.* Obliczyć standardową entalpię reakcji wykorzystując standardowe entalpie tworzenia jonów oraz w oparciu o definicję I.1.4.1.

I.10.7. Wybrać dowolną reakcję z reagentami, dla których dane termochemiczne dostępne są w Tablicach oraz, w przypadku reagentów stałych i ciekłych, dostępne są także entalpie sublimacji (ciała stałe) i entalpie parowania (cieczce). Obliczyć/ oszacować

- standardową entalpię i standardową energię wewnętrzną w dwóch temperaturach: 298 K i  $T \neq 298$  K,
- (standardową entalpię  $\approx$  standardową energię wewnętrzną) w temperaturze 289 K z wykorzystaniem średnich termochemicznych energii wiązań.

Zwrócić uwagę na

- wpływ temperatury na standardową entalpię,
- dokładność metody średnich termochemicznych energii wiązań.

I.10.8. W warunkach adiabatycznych i izobarycznych mieszamy dwie masy tej samej/różnej substancji o różnych temperaturach  $(m_1, T_1), (m_2, T_2)$ . Jaka będzie temperatura układu po zmieszaniu  $(T_3)$  ?

*Wskazówka:* Z warunku  $Q = 0, p = \text{const}$ , wynika stałość entalpii, a więc  $\Delta H(T_3) = 0$ .

I.10.9. Jaka może być maksymalna temperatura osiągnięta w wyniku reakcji (np. spalania) przeprowadzonej w warunkach adiabatycznych i izobarycznych (jest to tzw. maksymalna temperatura płomienia). Obliczyć ją dla reakcji  $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow AB_{(g)}$  zapoczątkowanej w temperaturze  $T_1$  i zakładając niezależność pojemności cieplnych od temperatury.

*Wskazówka: Taka sama jak w I.10.8.*

I.10.10. Wyprowadzić wyrażenie na bilans entalpii dla reaktora okresowego izochorycznego, tj. :  $\Delta H = Q + V\Delta p$ .

I.10.11. Obliczyć efekt cieplny dla wybranej przemiany prowadzonej w dowolnym reaktorze - izotermicznie lub wraz z założoną zmianą temperatury.

*Wskazówka:  $Q$  oblicza się bezpośrednio z bilansu (I.9.1, I.9.2), w którym  $\Delta H$  jest entalpią reakcji, ewentualnie z dodaniem zmiany entalpii wynikającej ze zmiany temperatury reagentów.*

I.10.12. Obliczyć końcową temperaturę dla wybranej reakcji prowadzonej w warunkach adiabatycznych.

*Wskazówka: Należy rozwiązać równania bilansowe względem nieznannej temperatury końcowej  $T_2$  –  $\Delta H(T_2) = V[p_2(T_2) - p_1]$  (reaktor okresowy) albo  $\Delta \dot{H}(T_2) = 0$  (reaktor przepływowy).*

## UZUPEŁNIENIA DO WYKŁADU J

## J. TERMODYNA MIKA UKŁADÓW REAGUJĄCYCH

J.1. Dyskusja wpływu zmian różnych parametrów na położenie stanu równowagi (→ W.J.1.7).

Punktem wyjścia rozważań jest osiągnięty stan równowagi, który następnie jest zaburzany przez zmiany badanego parametru, co prowadzi do osiągnięcia nowego stanu równowagi poprzez jego przesunięcie w stronę substratów albo produktów. W sensie praktycznym, analizę można przeprowadzić poprzez określenie wpływu zaburzenia na wartość ilorazu reakcji lub stałej równowagi, co powoduje zmianę pierwotnej równości  $\prod a_i(\xi^*)^{v_i} = K$  na nierówność i wymuszenie biegu reakcji.

J.2. Wpływ temperatury na położenie stanu równowagi (→ W.J.1.7.1).

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{RT^2} \left[\frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial T^{-1}}\right]_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Zależność  $H = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T^{-1}}\right]_p$  nosi nazwę **równania Gibbsa-Helmholtza** i stanowi skompresowaną formę tożsamości  $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = G + TS$ .

Wpływ temperatury na wartość stałej równowagi zależy od znaku  $\Delta H^0$ :

- $\Delta H^0 > 0$  (reakcja endotermiczna)  $T \uparrow K \uparrow \Rightarrow \prod a_i(\xi) > K$  i równowaga przesuwa się  $\rightarrow (\xi^* \uparrow)$
- $\Delta H^0 < 0$  (reakcja egzotermiczna)  $T \uparrow K \downarrow \Rightarrow \prod a_i(\xi) < K$  i równowaga przesuwa się  $\leftarrow (\xi^* \downarrow)$

J.3. Wpływ ciśnienia na położenie stanu równowagi (→ W.J.1.7.2).

Od ciśnienia zależy tylko iloraz reakcji. Po uwzględnieniu jedynie reagentów gazowych i pominięciu ich odchyłeń od doskonałości, dla stanu równowagi otrzymamy:

$$\prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{px_i}{p^0}\right)^{v_i} = K \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{x_i}{p^0}\right)^{v_i} \prod_g p^{v_i} = K \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{x_i}{p^0}\right)^{v_i} = K p^{-\sum_g v_i}$$

Zmiany powyższej równości wywołane zmianami ciśnienia, zależą od znaku sumy  $\sum v_i$  po wszystkich reagentach gazowych. Suma ta równa się zmianie objętości ( $\Delta V^0$ ) dla całkowitej przemiany substratów w produkty.

- $\sum_g v_i > 0$   $p \uparrow K p^{-\sum_g v_i} \downarrow \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{x_i}{p^0}\right)^{v_i} > K p^{-\sum_g v_i} \Rightarrow$  równowaga przesuwa się  $\leftarrow (\xi^* \downarrow)$
- $\sum_g v_i < 0$   $p \uparrow K p^{-\sum_g v_i} \uparrow \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{x_i}{p^0}\right)^{v_i} < K p^{-\sum_g v_i} \Rightarrow$  równowaga przesuwa się  $\rightarrow (\xi^* \uparrow)$
- $\sum_g v_i = 0 \Rightarrow$  ciśnienie nie wpływa na położenie stanu równowagi

J.4. Wpływ gazu obojętnego na położenie stanu równowagi (→ W.J.1.7.3).

Gaz obojętny wpływa jedynie na iloraz reakcji, poprzez mianownik ułamków molowych gazowych reagentów ( $N$ ). Dla stanu równowagi::

$$\prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{px_i}{p^0}\right)^{v_i} = K \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{pn_i}{p^0}\right)^{v_i} \prod_g \left(\frac{1}{N}\right)^{v_i} = K \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{pn_i}{p}\right)^{v_i} = KN^{\sum_g v_i}$$

Zmiany powyższej równości wywołane zmianami liczby moli gazu obojętnego ( $n^*$ ), zależą od znaku sumy  $\sum v_i$  po wszystkich reagentach gazowych.

- $\sum_g v_i > 0 \Rightarrow n^* \uparrow N \nearrow KN^{\sum_g v_i} \nearrow \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{v_i} \prod_g \left(\frac{pn_i}{p^0}\right)^{v_i} < KN^{\sum_g v_i}$  równowaga przesuwa się  $\rightarrow (\xi^* \uparrow)$

- $\sum_g \nu_i < 0 \Rightarrow n^* \nearrow N \nearrow KN^{\sum_g \nu_i} \searrow \Rightarrow \prod_{c,s} a_i^{\nu_i} \prod_g \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} > KN^{\sum_g \nu_i}$  równowaga przesuwa się ←  
( $\xi^*$  ↓)
- $\sum_g \nu_i = 0 \Rightarrow$  gaz obojętny nie wpływa na położenie stanu równowagi.

J.5. Warunek równowagi i kierunek zachodzenia reakcji dla procesów z pracą elektryczną (→ W\_J.4.2).

Praca zewnętrzna elektryczna wykonana przez układ to  $dw_{el} = -\Delta E dq$ , gdzie  $\Delta E$  jest różnicą potencjałów a  $q$  przeniesionym ładunkiem. Wielkość przeniesionego ładunku bezpośrednio wynika ze stopnia zaawansowania reakcji (procesu). W sumarycznej reakcji przepływ elektronów nie występuje, ale pojawia się w równaniach reakcji połowkowych (utleniania i redukcji):

$$\begin{cases} S_1^{z+} + ze = P_1 \\ S_2 = P_2^{z+} + ze \end{cases} \Rightarrow S_1^{z+} + S_2 = P_1 + P_2^{z+}$$

Liczba przeniesionych elektronów bezpośrednio powiązana jest ze współzrzedną reakcji

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

Stąd przeniesiony ładunek wynosi:  $q = zF\xi$  i  $dq = zFd\xi$

Warunek zachodzenia procesu i osiągnięcia stanu równowagi w przypadku występowania zewnętrznej pracy nieobjętościowej (→ W\_D.11; W\_J.1.3).

$$\left(\sum \nu_i \mu_i\right) d\xi \leq dw_{el} = -zF\Delta E d\xi$$

Ostatecznie otrzymujemy:  $\sum \nu_i \mu_i \leq -zF\Delta E$  lub  $\sum \nu_i \mu_i + zF\Delta E \leq 0$

Wyrażenie po lewej stronie nierówności jest entalpią swobodną układu wykonującego zewnętrzną pracę elektryczną, tj.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\Delta E} = \sum \nu_i \mu_i + zF\Delta E$$

J.6. Funkcje termodynamiczne ogniwa z pomiarów SEM (→ W\_J.4.2).

W stanie równowagi i dla procesu odwracalnego

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,E} = \Delta G = \sum \nu_i \mu_i = -zFE$$

Pozostałe funkcje otrzymuje się z zależności temperaturowej  $E$ .

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,\xi} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,\xi} \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zF \left[ E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,\xi} \right]$$

Odpowiednie równania dla warunków standardowych formalnie różnią się tylko indeksem górnym<sup>0</sup>.

Trzeba podkreślić, że dla reakcji w ogniwie,  $\Delta H$  nie jest efektem cieplnym reakcji. Ten ostatni można policzyć z równania  $Q = T\Delta S$ , ale tylko dla procesu odwracalnego (!).

J.7. Potencjał elektrochemiczny (→ W\_J.4.8).

Różniczka zupełna  $G$  musi uwzględniać pracę elektryczną  $\Rightarrow dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i - dw_{el}$ , co po przekształceniach

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i + \sum z_i F \varphi dn_i = \sum (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i$$

prowadzi do

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,\varphi,n_{j \neq i}} = \mu_i + z_i F \varphi$$

## J.8. Prawo Volty (→ W. J.4.9).

Wyróżnijmy dwa bezpośrednie kontakty międzyfazowe:  $\alpha|\beta$  i  $\beta|\gamma$ , przez które przedostaje się nośnik ładunków  $i$ . W stanie równowagi spełnione są równania:  $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta = \tilde{\mu}_i^\gamma \Rightarrow \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F \varphi^\beta = \mu_i^\gamma + z_i F \varphi^\gamma$ .

Napięcia Galvaniego dla obu kontaktów wynoszą:

$$\varphi^\beta - \varphi^\alpha = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{z_i F} \quad \varphi^\gamma - \varphi^\beta = \frac{\mu_i^\beta - \mu_i^\gamma}{z_i F}$$

Dodanie stronami obu równań prowadzi do  $\varphi^\gamma - \varphi^\alpha = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\gamma}{z_i F}$ , co jest ilustracją niezależności napięcia pomiędzy fazami skrajnymi od właściwości faz pośrednich.

## J.9. Napięcie Galvaniego półogniwa (→ W. J.4.10).

Dla półogniwa  $Me^{z+} + ze = Me$ , warunek równowagi ma postać:  $\tilde{\mu}_{Me^{z+}} = \tilde{\mu}_{Me}$ . Dalsze przekształcenia prowadzą do

$$\mu_{Me^{z+}} + zF\varphi_r = \mu_{Me} + zF\varphi_m$$

$$\mu_{Me^{z+}} - \mu_{Me} = zF(\varphi_m - \varphi_r)$$

$$\Delta\varphi_{Me^{z+},Me} = \varphi_m - \varphi_r = \frac{1}{zF}(\mu_{Me^{z+}} - \mu_{Me})$$

gdzie indeks „m” i „r”, oznacza kolejno metal i roztwór elektrolitu.

Potencjały chemiczne po prawej stronie równania przedstawiamy w zwykły sposób

$$\Delta\varphi_{Me^{z+},Me} = \varphi_m - \varphi_r = \frac{1}{zF}(\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{Me^{z+}}}$$

Wprowadzamy dodatkową zmienną – standardowe napięcie Galvaniego, tj. napięcie dla procesu, w którym aktywności wszystkich reagentów równe są jedności:

$$\Delta\varphi_{Me^{z+},Me}^0 = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0}{zF}$$

$$\Delta\varphi_{Me^{z+},Me} = \Delta\varphi_{Me^{z+},Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_i^{v_i}$$

Równanie w analogicznej postaci jest prawdziwe dla dowolnej reakcji zachodzącej na półogniwie.

## J.10. Zadania i problemy

J.10.1. (!) Udowodnić, że zależność  $H = \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T^{-1}} \right]_p$  (równanie Gibbsa-Helmholtza) jest równoważne tożsamości  $H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$  (→ J.2).

J.10.2. Znaleźć zależności pomiędzy entalpią swobodną układów z następującą reakcją chemiczną

- $A_n B_{m(g)} = nA_{(g)} + mB_{(g)}$

- $A_n B_{m(s)} = nA_{(s)} + mB_{(g)}$

a współrzędną reakcji. Jaki jest charakter matematyczny tych zależności?

*Wskazówka: Wykorzystaj I twierdzenie Eulera do entalpii swobodnej układu.*

J.10.3. (!) Znalaziona eksperymentalnie zależność stałej równowagi pewnej reakcji od temperatury dana jest następującym wyrażeniem:  $\ln K = a/T + b \ln T$ . Obliczyć standardową entalpię i standardową entropię tej reakcji w temperaturze  $T = T_0$  (→ W. J.1.3).

J.10.4. Jak ilość produktu (np. liczba moli) powstającego w wyniku reakcji  $A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(g)}$  zachodzącej w warunkach  $p, T = \text{const}$  i przy stałej początkowej liczbie moli A ( $n_A^0$ ), zależy od początkowej ilości B (tj. stosunku B do A)? Wyprowadzić równanie i naszkicować przebieg zależności. Założyć znajomość stałej równowagi w temperaturze  $T$ .

- J.10.5. Jak stopień przereagowania A (lub ilość AB) w reakcji  $A_{(g)} + B_{(g)} = AB_{(g)}$ , zależy od ciśnienia w stałej temperaturze  $T$ ? Wyprowadzić równanie i naszkicować przebieg zależności. Założyć znajomość stałej równowagi w temperaturze  $T$ . Jakie powinno być ciśnienie w rzeczywistym procesie technologicznym? Czy rzeczywiście „bardzo duże”?
- J.10.6. Gaz A występuje w dwóch formach – jako monomer i dimer zgodnie z reakcją:  $2A_{(g)} = A_{2(g)}$ . Obliczyć stężenia obu form w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $p$ . Standardowa entalpia i entropia wynoszą  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ , a standardowa pojemność cieplna może być pominięta.
- J.10.7. (\*) W naczyniu o stałej objętości  $V$  umieszczono  $n_0$  moli gazu A, który bierze udział w reakcji dimeryzacji:  $2A_{(g)} = A_{2(g)}$ . Standardowa entalpia i entropia wynoszą  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ , a standardowa pojemność cieplna może być pominięta. Znaleźć związek pomiędzy ciśnieniem a temperaturą w naczyniu w stanie równowagi.
- J.10.8. (\*) Reakcja typu  $nA + mB = A_nB_m$  zachodzi pomiędzy czystymi fazami skondensowanymi. Znaleźć związki pomiędzy parametrami w stanie równowagi oraz warunki zachodzenia reakcji. Jaki będzie skład układu w stanie równowagi? W jaki sposób ciśnienie wpływa na jego położenie? Czy reakcje tego typu łatwo dochodzą do stanu równowagi?
- J.10.9. Zwyczajowo regułę przekory rozszerza się na wpływ nadmiaru substratów na przesunięcie położenia stanu równowagi w stronę produktów. Dodanie substratu zmienia jego ułamek molowy i wartość ilorazu reakcji. Czy jednak efekt jest zawsze taki, jak się spodziewamy? Będzie taki właśnie, jeśli wraz ze wzrostem współrzędnej reakcji, ułamek molowy substratu zmaleje. Jakie warunki muszą być spełnione, żeby było to prawdą? Podać przykład reakcji chemicznej, w której przesunięcie równowagi w prawo powoduje *zwiększenie* stężenia substratu (!) ( $\rightarrow$  W J.1.8).
- J.10.10. Przeanalizować stan równowagi dla reakcji typu  $AB_{(s)} = A_{(g)} + B_{(g)}$ . Przykładem może być:  $NH_4Cl_{(s)} = NH_3_{(g)} + HCl_{(g)}$ . Czy można w tym przypadku zdefiniować parametr będący analogiem ciśnienia rozkładowego? Rozważyć kwestię trwałości AB dla dwóch przypadków ( $T = \text{const}$ ): (a)  $p = \text{const}$  i układ jest „otwarty do atmosfery”, (b) pewna ilość substratu została umieszczona w opróżnionym naczyniu o stałej objętości ( $\rightarrow$  W J.2.1).
- J.10.11. (!) Dla dowolnej reakcji typu  $A_nB_{m(s)} = nA_{(s)} + mB_{(g)}$  (np.  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(s)} = Na_2SO_{4(s)} + 10H_2O_{(g)}$ ), wykreślić zależność  $\ln p_B = f(1/T)$  oraz zaznaczyć na wykresie obszary trwałości hydratu i soli bezwodnej ( $\rightarrow$  W J.2.1).
- J.10.12. Niepokoiemy się wzrostem zawartości  $CO_2$  w atmosferze. I słusznie. Ale czy istotne zmniejszenie stężenia  $CO_2$  wyszłoby nam na zdrowie? A przynajmniej Pieninom (zbudowane z węglanu wapnia) i Dolomitom (węglan magnezu). Przy jakiej zawartości  $CO_2$ , góry te rozsypałyby się, zamieniając się w bezkształtny tlenek ( $\rightarrow$  W J.2.1)?
- J.10.13. Ocenić wpływ założenia upraszczającego, pomijającego współczynniki aktywności, na parametry równowagowe układów jonowych w środowisku wodnym dla  $T = 300,0$  K. Rozważyć następujące parametry:
- (\*) Rozpuszczalność  $AgCl_{(s)}$  w wodzie.
  - Siłę elektromotoryczną ogniwa Daniella, w którym stężenia  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ : (a) są równe i wynoszą po  $0,10$  mol/kg; (b) stężenie  $Cu^{2+}$  wynosi  $0,10$  a  $Zn^{2+}$   $0,01$  mol/kg.
  - (!) Stężenia jonów  $H^+$  i  $OH^-$  w  $H_2O$ .
- W tym celu obliczyć wartości szukanych parametrów dwukrotnie – z pominięciem współczynników aktywności i wyznaczając je na podstawie modelu Debye’a-Hückela.



- J.10.14. Wyprowadzić równanie rozpuszczalności (tj. zależność temperatury od składu roztworu nasyconego) dla  $\text{NaCl}_{(s)}$  w  $\text{H}_2\text{O}$ . Roztwór ten jest silnie niedoskonały, a stężenia roztworu nasyconego leżą znacznie poza zakresem uzasadniającym zastosowanie modelu Debye'a-Hückela. Nie są to też roztwory rozcieńczone i otrzymana krzywa rozpuszczalności będzie obciążona dużym błędem. Porównać z danymi literaturowymi rozpuszczalności  $\text{NaCl}$  i na tej podstawie ocenić charakter odchylenia od doskonałości w roztworze nasyconym  $\text{NaCl}$ .
- J.10.15. Zaprojektować *ogniwo wodne*, tj. takie, którego sumaryczną reakcją jest spalanie wodoru w tlenie. Rozważyć dwa przypadki: (a) elektrolitem jest kwas; (b) elektrolitem jest zasada. Z badać wpływ temperatury oraz ciśnień cząstkowych tlenu i wodoru na siłę elektromotoryczną.
- J.10.16. (\*) Poszukujemy ogniwa o bardzo dużej wartości standardowej siły elektromotorycznej. Jakimi przesłankami powinniśmy się kierować, poszukując reagentów do jego konstrukcji? Jakie praktyczne problemy pojawiają się podczas budowy takiego ogniwa?
- J.10.17. (!) Na podstawie standardowej entalpii swobodnej reakcji zachodzącej w półogniwie (np.  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ ), obliczyć jego standardowy potencjał oraz porównać z wartością tabelaryzowaną dla  $T = 298,0 \text{ K}$ .
- J.10.18. Udowodnić, że standardowy potencjał półogniwa nie zależy od zapisu jego reakcji elektrodowej, przy zachowaniu poprawnej stechiometrii (np. będzie taki sam dla reakcji  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$  jak i  $2\text{Ag}^+ + 2e = 2\text{Ag}$ ).
- J.10.19. Wybrać utleniacz, mogący utlenić  $\text{Hg}_{(c)}$  do  $\text{Hg}^{2+}$ . Napisać równania reakcji półokowych oraz warunki, które muszą być spełnione, żeby reakcja utleniania rzeczywiście zaszła w określonej temperaturze (np.  $300,0 \text{ K}$ ). Jaka byłaby wartość siły elektromotorycznej, gdyby reakcję tę przeprowadzono w ogniwie ( $\rightarrow$  [W J.4.13](#))?
- J.10.20. Wybrać reduktor, mogący zredukować  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}$ . Napisać równania reakcji półokowych oraz warunki, które muszą być spełnione, żeby reakcja redukcji rzeczywiście zaszła w określonej temperaturze (np.  $300,0 \text{ K}$ ). Jaka byłaby wartość siły elektromotorycznej, gdyby reakcję tę przeprowadzono w ogniwie ( $\rightarrow$  [W J.4.13](#))?
- J.10.21. Wyprowadzić wzór na siłę elektromotoryczną ogniwa składającego się z dwóch elektrod wodorowych różniących się ciśnieniami cząstkowymi wodoru i obliczyć jej wartość dla kilku zadanych wartości ciśnień i temperatur ( $\rightarrow$  [W J.4.15](#)).