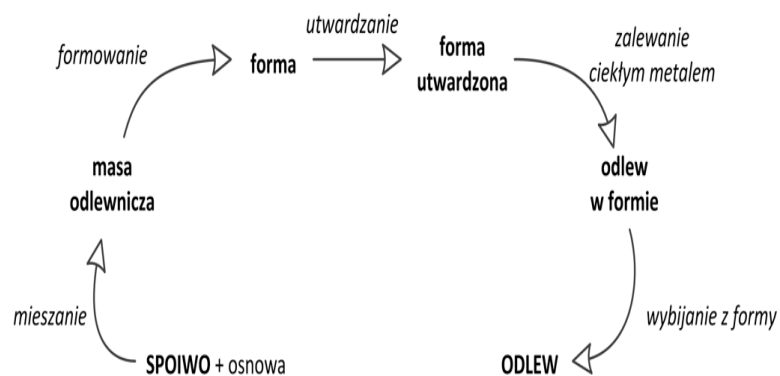


# FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY PROCESÓW WYKŁADY

dr hab. Beata Grabowska

## Fizykochemiczne podstawy procesów



nauka empiryczna

badanie fizycznych aspektów procesów chemicznych

## Fizyka chemiczna a Fizykochemia

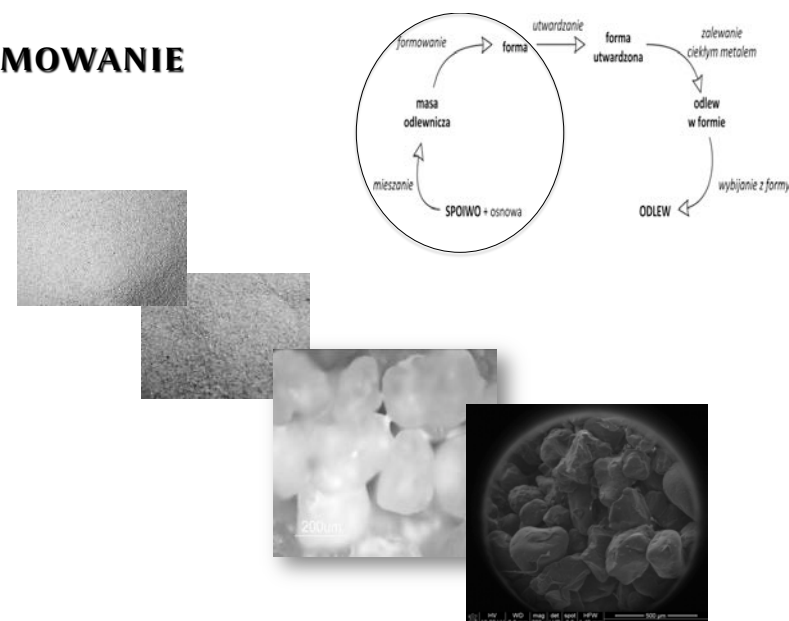
spektroskopia, niektóre aspekty mechaniki kwantowej, elementy fizyki ciała stałego i fizyki roztworów

ale ...

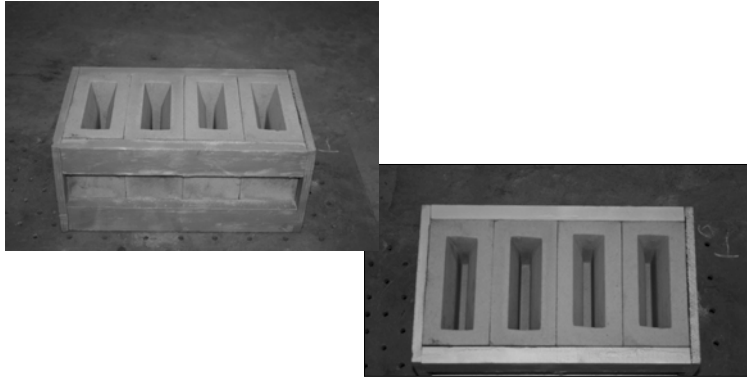
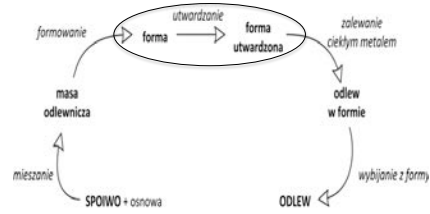
Praktycznie biorąc z fizyką chemiczną ma się do czynienia wtedy gdy fizycy zajmują się chemią, zaś z chemią fizyczną wtedy gdy chemicy adaptują techniki i teorie fizyczne do swoich celów.

W zasadzie całość zagadnień fizyki chemicznej jest zawarta w chemii fizycznej i podział zagadnień na fizykę chemiczną i chemię fizyczną jest bardzo umowny.

## FORMOWANIE

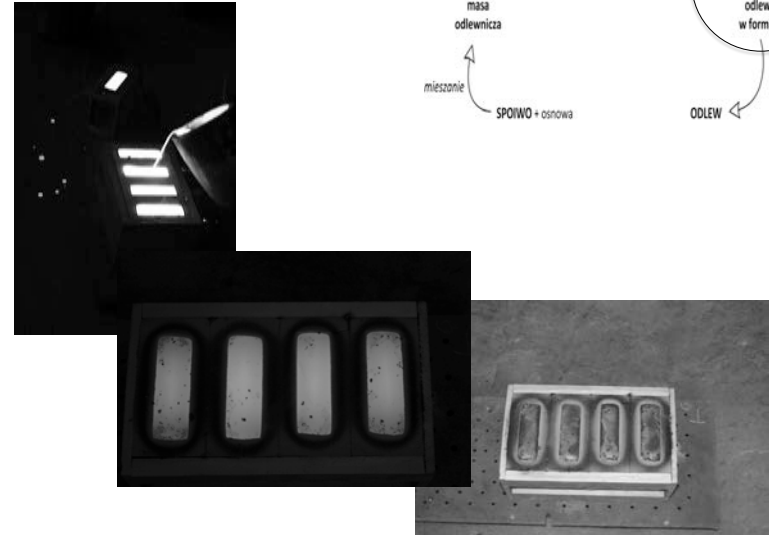
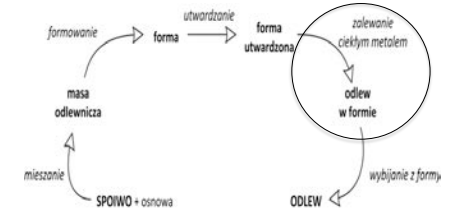


# UTWARDZANIE FORMY



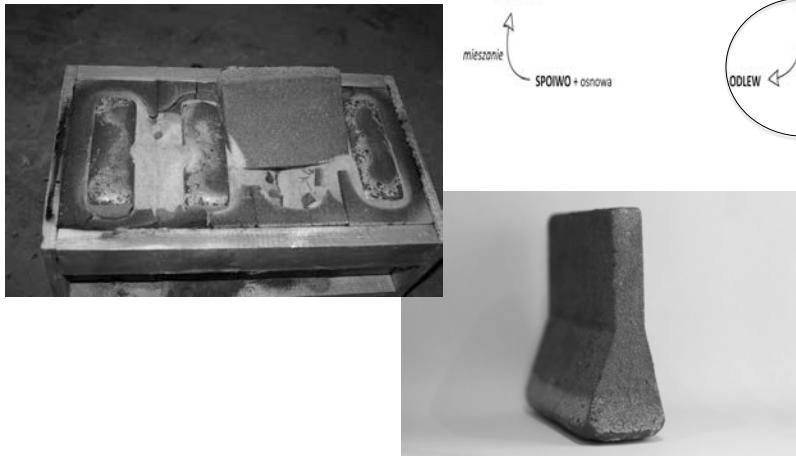
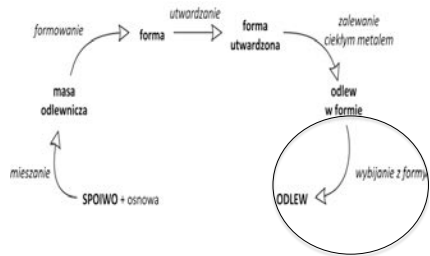
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# ZALEWANIE FORMY



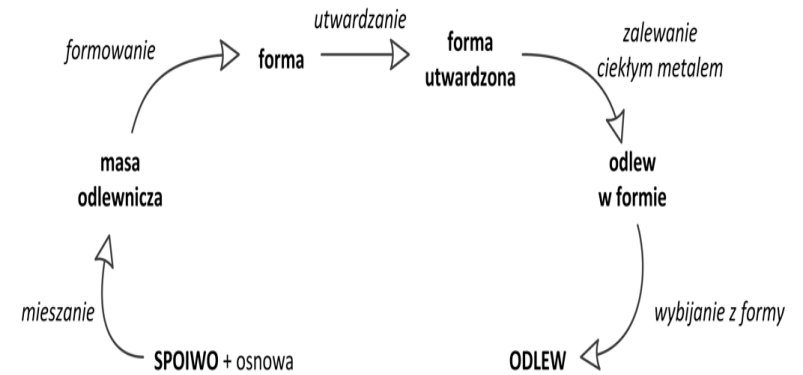
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# ODLEW



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Proces technologiczny



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Program wykładów

3 punkty ECTS

## 1. Termodynamika procesów

Wiedza w zakresie termodynamiki procesów.

Molowe cząstkowe wartości funkcji termodynamicznych.

## 2. Statyka i kinetyka procesów

Uzupełnienie wiedzy w zakresie statyki i kinetyki procesów. Stała równowagi. Równanie izotermii i izobary van't Hoffa. Reguła przekory Le Chateliera. Reakcje homogeniczne, rzędowość reakcji, reakcje odwracalne, równoległe, następcze. Rodzaje kontroli szybkości reakcji heterogenicznych. Szybkość procesów dyfuzyjnych, mechanizmy dyfuzji w gazach, cieczach i ciałach stałych. Równanie Arrheniusa dla opisu szybkości reakcji chemicznych i dyfuzyjnych. Kinetyka rozkładu ciał stałych. Wykresy równowag.

## 3. Zjawiska powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe, międzyfazowe i kąt zwilżania (zależność od temperatury). Adsorpcja fizyczna i chemiczna, izotermii adsorpcji. Adsorpcja na powierzchni cieczy. Siły adhezji i kohezji.

## 4. Elektrochemia

Uzupełnienie wiedzy w zakresie elektrochemii. Wykresy Ellinghama-Richardsona.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Literatura

- [1] A. Staronka, M. Holtzer: Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych. Skrypt AGH nr 1251. Wyd. II uzupełnione, Kraków 1991.
- [2] Sz. Chudoba, Z. Kubas, K. Pytel: Elementy chemii fizycznej, Skrypt Uczelniany AGH nr SU 1617. Kraków 2000.
- [3] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.
- [4] E. Brian Smith: Basic chemical thermodynamics, Imperial College Press, 2014.
- [5] S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.
- [6] Strona internetowa: <http://home.agh.edu.pl/~graboska/>

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Termodynamika

- Dział teorii termodynamicznej zajmujący się głównie efektami energetycznymi, stanami równowagi;
- Systematyzowanie faktów doświadczalnych z dziedziny nauki o fazach;
- Operując podstawowymi pojęciami możliwe staje się dedukowanie nowych praw uzyskanych w prosty sposób z doświadczenia.

K. Pigoń, Z. Ruziewicz

## WYKŁAD 1

### Termodynamika cz.1

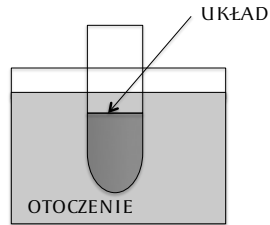
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## POJĘCIA PODSTAWOWE

**UKŁAD** – pewna część przyrody ( wszechświata ), która jest przedmiotem rozważań.

**OTOCZENIE** – wszystko to, co znajduje się poza układem.

**GRANICA UKŁADU** – płaszczyzna fizyczna lub granica „pomyślana”, oddzielająca układ od otoczenia.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## RODZAJE UKŁADÓW

kryterium – wymiana masy i energii

**Układ OTWARTY**

**Układ ZAMKNIĘTY**

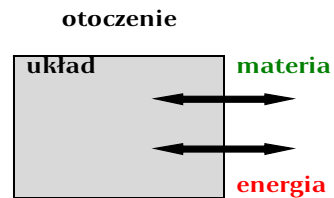
**Układ IZOLOWANY**

**Układ IZOLOWANY ADIABATYCZNIE**

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## RODZAJE UKŁADÓW

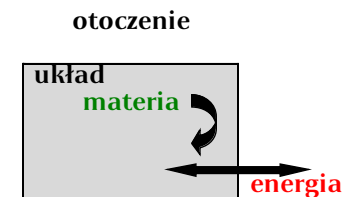
**Układ OTWARTY** – przepływ materii i energii pomiędzy układem a otoczeniem.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## RODZAJE UKŁADÓW

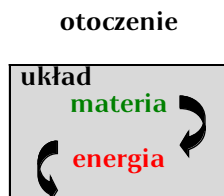
**Układ ZAMKNIĘTY** – przepływ energii, a nie zachodzi wymiana materii pomiędzy układem a otoczeniem.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## RODZAJE UKŁADÓW

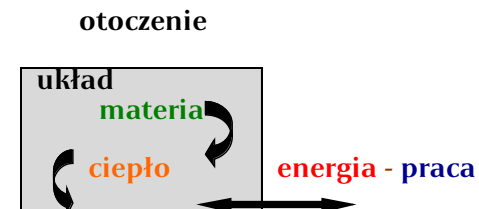
**Układ IZOLOWANY** – nie ma wymiany materii i energii pomiędzy układem a otoczeniem.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## RODZAJE UKŁADÓW

**Układ IZOLOWANY ADIABATYCZNIE** – nie zachodzi wymiana materii i ciepła pomiędzy układem a otoczeniem, natomiast możliwa jest wymiana energii np. na sposób pracy.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## STAN UKŁADU



Opisuje zespół wartości parametrów stanu. Są to makroskopowe wielkości fizyczne (dotyczące danego układu), których wartości można określić na podstawie pomiaru, ale dla których nie ma znaczenia historia układu.

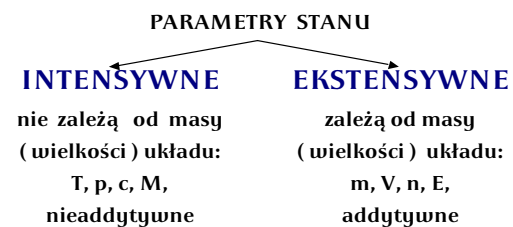
*Jeśli wartość (przyrost wartości) danej wielkości fizycznej zależy od drogi przejścia pomiędzy stanami, to nie jest ona parametrem stanu (np. ciepło i praca).*



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## ZMIENNE STANU UKŁADU - ( PARAMETRY STANU )

są to wielkości fizyczne (  $m, V, T, p, c$  ), które w sposób jednoznaczny opisują własności układu.



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# MATERIA

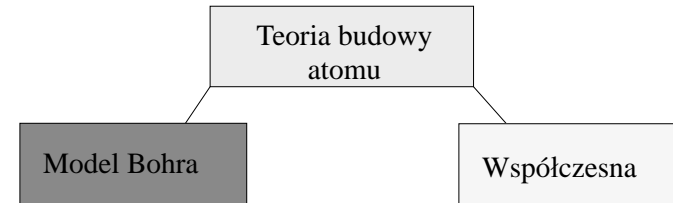


*wszystko co nas otacza*

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

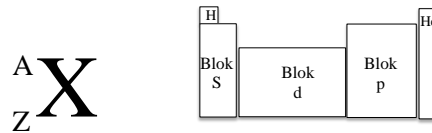
# Teorie budowy atomu

- Ponad 300 cząstek, złożonych z 6 kwarków i 6 leptonów
- Najważniejsze: elektrony i neutrina (leptony), protony i neutrony (nukleony)
- Atomy: jądra i elektrony
- Pierwiastki chemiczne: zbiory atomów o jednakowych ładunkach jąder



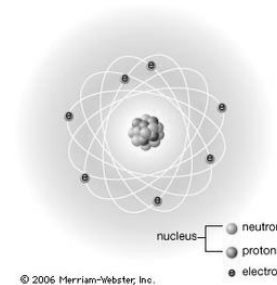
# Teoria klasyczna

- Liczba masowa
- Liczba atomowa
- Masa atomowa: stosunek średniej masy atomu do masy 1/12 atomu C12
- Układ okresowy: metale alkaliczne i ziem alkalicznych, metale przejściowe, metale ziem rzadkich, aktynowce, pierwiastki amfoteryczne, niemetale, gazy szlachetne

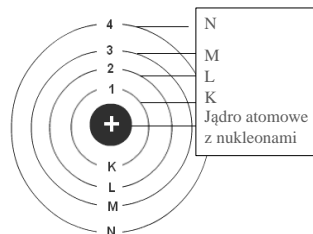
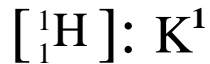
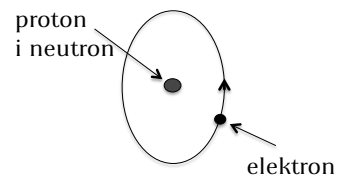


# Teoria współczesna

- Dualizm korpuskularno-falowy
- Funkcja falowa
- Zasada nieoznaczoności Heisenberga
- Równanie Schrödingera



# MODEL ATOMU BOHRA

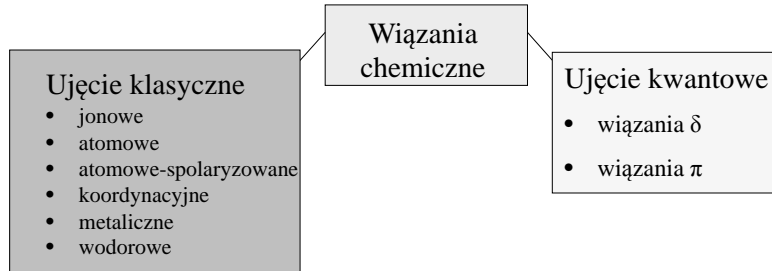
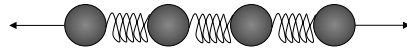


$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

# Wiązania chemiczne

- Siły które utrzymują atomy razem – siły międzyatomowe
- Sposób ułożenia atomów



# ILOŚĆ MATERII

Równoważność masy i energii  $\Rightarrow$

## MATERIA

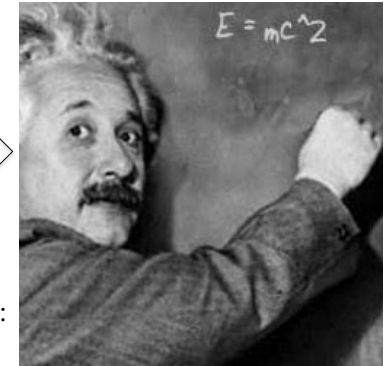
Wszystko co posiada masę.

Występowanie materii w postaci:

1. Postać substancjonalna –  
masa spoczynkowa  $> 0$

2. Postać niesubstancjonalna (polowa) –  
masa spoczynkowa  $= 0$

masa, liczność materii, objętość



[www.taringa.net/posts/info/8881552](http://www.taringa.net/posts/info/8881552)

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## MATERIA

### Masa

własność materii decydująca o  
bezwładności i grawitacyjnym  
oddziaływaniu ciał.

Oznaczenie M lub m.

Jednostka [kg].

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## MATERIA

### Ilość substancji

określana przez jednostkę  
zawierającą stałą liczbę cząstek.

Oznaczenie n.

Jednostki [mol] lub [kmol].

### Liczba Avogadro

1 Mol a liczba  $N_A$



$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

<http://leifchemistry.blogspot.com/2010/11/chapter-4-moles.html>

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## MATERIA

### Objętość

Ilość materii zawartej w określonej objętości (geometrycznej).  
Oznaczenie V.  
Jednostka [m<sup>3</sup>].



### UWAGA!

Określanie ilości materii za pomocą objętości wymaga zawsze podania parametrów termodynamicznych substancji, dla których objętość ta jest wyznaczana np. warunki normalne (p = 101 325 Pa, T = 273,15 K).

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

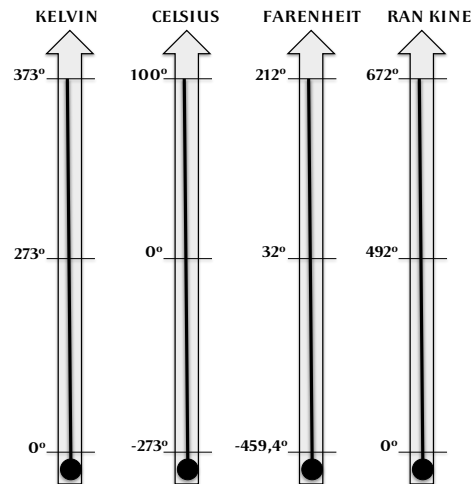
## Temperatura

Zależności pomiędzy poszczególnymi skalami temperatur:

$$^{\circ}\text{R} = 9/5 \text{ K} = ^{\circ}\text{F} + 459,67$$

$$^{\circ}\text{F} = 32,0 + 9/5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$$



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## Temperatura

Intensywny parametr stanu określający zdolność materii do przekazywania ciepła (miara poziomu energetycznego danej substancji).

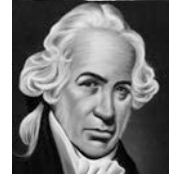
Jeżeli pomiędzy dwoma kontaktującymi się ciałami odizolowanymi od otoczenia nie występuje przepływ ciepła, to ciała te znajdują się w równowadze termicznej.

Skale:

Celsjusza, °C  
(1701–1744)



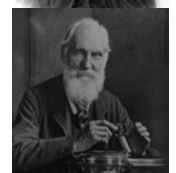
Fahrenheita, °F  
(1686–1736)



Rankine'a, °R  
(1820–1872)



Kelvina, K  
(1824–1907)



## Ciśnienie

Jest parametrem stanu (intensywny).

Stosunek normalnej składowej siły działającej na daną powierzchnię do wielkości tej powierzchni.

Jednostka [N/m<sup>2</sup>] = [kg/ms<sup>2</sup>] = [Pa]

Ciśnienie absolutne mierzone w skali bezwzględnej od poziomu absolutnej próżni.

Ciśnienie atmosferyczne mierzone od poziomu otoczenia.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH



# Wielkości/jednostki

|             |   |
|-------------|---|
| $c_i$       | - stężenie molowe składnika $i$ , [mol dm <sup>-3</sup> ]         |
| $n_i$       | - liczba moli składnika $i$ , [mol]                               |
| $V_{r-ro}$  | - objętość roztworu, [dm <sup>3</sup> ]                           |
| $m_i$       | - stężenie molarne składnika $i$ , [mol kg <sup>-1</sup> ]        |
| $m_{rozp.}$ | - masa rozpuszczalnika, [kg]                                      |
| $\kappa_i$  | - ułamek molowy składnika $i$ ,                                   |
| $p_i$       | - ciśnienie cząstkowe składnika $i$ , [Pa] = [N m <sup>-2</sup> ] |
| $p_c$       | - ciśnienie całkowite, [Pa] = [N m <sup>-2</sup> ]                |
| $a_i$       | - aktywność składnika $i$ ,                                       |
| $f_i$       | - współczynnik aktywności składnika $i$ ,                         |

## Przykład 1

Określić, które z następujących wielkości są intensywne, a które ekstensywne: masa, ciężar, objętość, gęstość, energia, ciężar właściwy, naprężenia, gęstość molowa, temperatura, energia, pole powierzchni, energia potencjalna.

odp.

Parametry ekstensywne (zależne od wielkości układu): masa, ciężar, objętość, energia, pole powierzchni, energia potencjalna.

Parametry intensywne (zależne od ilości substancji): gęstość, ciężar właściwy, naprężenia, gęstość molowa, temperatura,.

## Przykład 2

2,5 m<sup>3</sup> powietrza w temperaturze 27°C i pod ciśnieniem 0,1 Pa ma masę 2,904 kg. Określić parametry intensywne i ekstensywne tego układu.

odp.

Parametry ekstensywne (zależne od wielkości układu):

$$m = 2,904 \text{ kg}$$

$$V = 2,5 \text{ m}^3$$

Parametry intensywne (zależne od ilości substancji):

$$P = 0,1 \text{ MPa}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

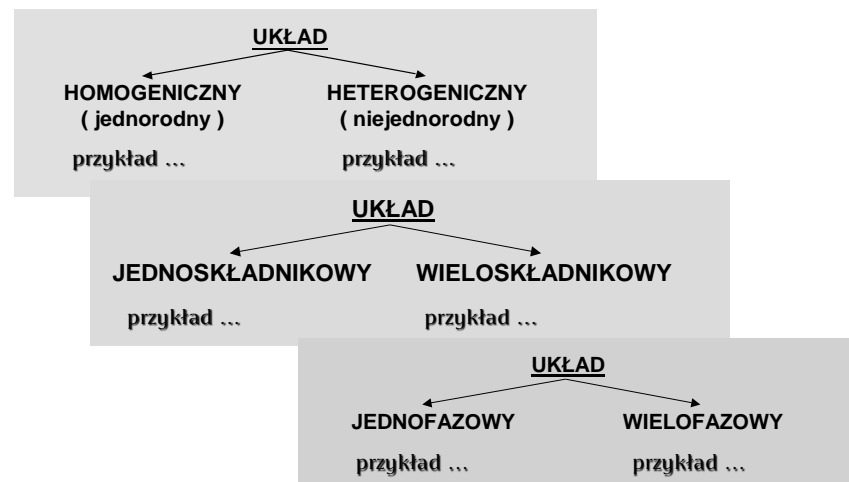
$$\text{gęstość } \rho = m/V = 1,16 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{objętość właściwa } v = 1/\rho = 0,862 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{ciężar właściwy } \gamma = \rho \cdot g = 11,38 \text{ N/m}^3$$

wróćmy do ...

## RODZAJE UKŁADÓW (inny podział)



# UKŁADY WIELOSKŁADNIKOWE (np. roztwory)

## SPOSOBY WYRAŻANIA STĘŻENIA (SKŁADU) (w chemii fizycznej)

• STĘŻENIE MOLOWE (c):  $c_i = \frac{n_i}{V_{r-ru}}$  [mol dm<sup>-3</sup>]

• STĘŻENIE MOLARNE (m):  $m_i = \frac{n_i}{m_{rozp}}$  [mol kg<sup>-1</sup>]

• UŁAMEK MOLOWY (x):  $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ ,  $\sum x_i = 1$

• CIŚNIENIE CZĄSTKOWE (PARCJALNE) (p):  $p_i = x_i p_c$  [Pa]

• AKTYWNOŚĆ (a):  $a_i = f_i x_i$ ,  $a_i = f_i c_i$ ,  $a_i = f_i p_i$

**SKŁADNIK UKŁADU** – chemiczne indywiduum (jon lub cząsteczka), które jest w nim obecne.

**SKŁADNIK NIEZALEŻNY** – każdy chemicznie niezależny składnik układu.

Liczba składników niezależnych (C) w układzie jest to minimalna liczba niezależnych indywiduów chemicznych, niezbędnych do określenia składu wszystkich faz obecnych w układzie.

przykłady:

- czysta woda: C = 1, (jeden składnik),
- mieszanina etanolu i wody: C = 2, (dwa składniki),
- reakcja:  $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$  w stanie równowagi, C = 2, (trzy składniki),

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

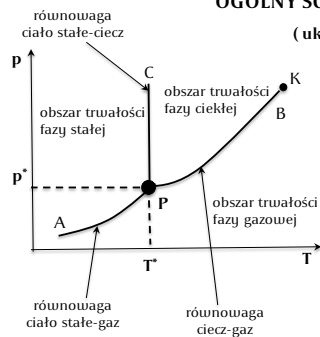
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## POJĘCIE FAZY UKŁADU

**FAZA** – część lub całość układu, która wykazuje w całej swej masie jednakowe własności fizyczne i chemiczne (w szczególności jednakowe równanie stanu) i jest odgraniczona wyraźnie od reszty układu (otoczenia).

Liczba faz w układzie zależy od parametrów stanu (np. p, T, c, V).

## OGÓLNY SCHEMAT WYKRESU FAZOWEGO (układu jednoskładnikowego)

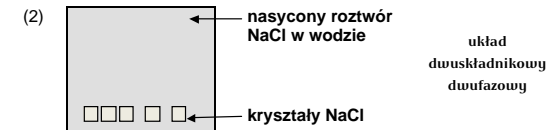
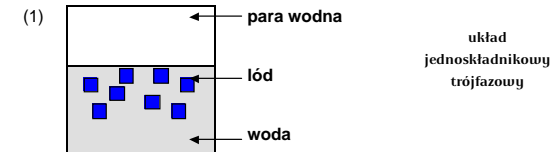


P (p\*, T\*) – punkt potrójny – współtętnienie w równowadze trzech faz  
K (p<sub>k</sub>, T<sub>k</sub>) – punkt krytyczny

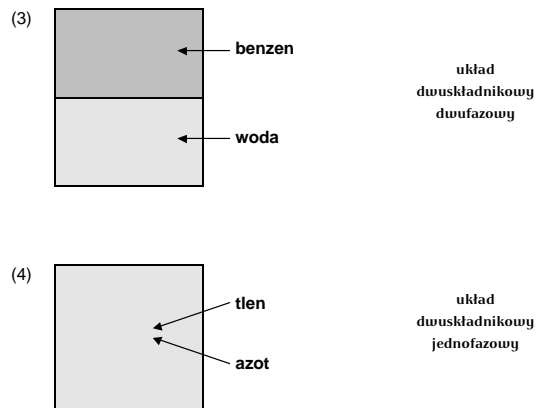
- krzywa PA – krzywa sublimacji
- krzywa PB – krzywa parowania
- krzywa PC – krzywa topnienia

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

przykłady:

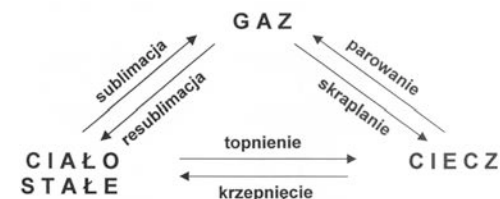


dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

**PRZEMIANA FAZOWA** – samorzutna przemiana jednej fazy w drugą (dla danego ciśnienia zachodzi w charakterystycznej temperaturze).



dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

**UKŁADY IDENTYCZNE** – wartości wszystkich zmiennych stanu są dla obu układów jednakowe.

np.

1 m<sup>3</sup> i 1 m<sup>3</sup> tlenu w tej samej temperaturze i pod jednakowym ciśnieniem.

**UKŁADY PODOBNE** – nie różnią się wartościami zmiennych, ale ich masy ( objętości ) mogą nie być jednakowe.

np.

1 dm<sup>3</sup> i 1 m<sup>3</sup> powietrza o identycznym składzie, w tej samej temperaturze i pod jednakowym ciśnieniem.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## PROCES TERMODYNAMICZNY



### PROCES FIZYCZNY

substancje zmieniają właściwości fizyczne (np. stan skupienia, lepkość, sprężystość ) ale nie zmieniają swego składu chemicznego.



### PROCES CHEMICZNY

substancje (substraty) ulegają przemianom prowadzącym do powstania nowych substancji (produktów reakcji) o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych.

dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## PROCES TERMODYNAMICZNY



### PROCES FIZYCZNY

Przykłady:

- ✓ przemiana fazowa – parowanie, skraplanie, topnienie, krzepnięcie, sublimacja, resublimacja;
- ✓ rozpuszczanie.

### PROCES CHEMICZNY

Przykłady:

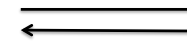
- ✓ reakcje chemiczne – syntezy, analizy, wymiany;
- ✓ reakcje biochemiczne – w warunkach in vitro lub in vivo.

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## Równowaga termodynamiczna

Układ znajduje się w **stanie równowagi**, gdy nie występuje w nim przepływ masy i energii, a parametry stanu zachowują, niezależnie od czasu, stałe wartości. Stan ten ulegnie zmianie, gdy warunki zewnętrzne zostaną zmienione (np. T, p).

Układ może znajdować się w **równowadze termodynamicznej prawdziwej lub równowadze metatrwałej** (pozornej).

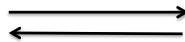


dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## Równowaga termodynamiczna

Ogólnie biorąc, aby mógł zaistnieć stan równowagi termodynamicznej, muszą być spełnione trzy warunki:

1. Układ musi być w **równowadze mechanicznej** tzn. ani we wnętrzu układu, ani między układem i otoczeniem nie mogą występować nierównoważone siły.
2. Układ musi się znajdować w **równowadze chemicznej**, wyrażającej się stałością masy i składu chemicznego poszczególnych faz układu.
3. Układ musi być w **równowadze termicznej**.



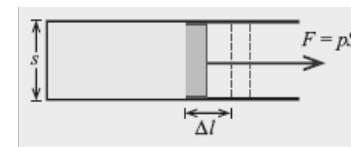
dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## Procesy termodynamicznie odwracalne i nieodwracalne

Rozpatrzmy proces izotermicznej zmiany objętości n moli gazu doskonałego:

$$(p_1, v_1, T) \rightarrow (p_2, v_2, T)$$

zachodzący w warunkach termodynamicznie odwracalnych oraz w warunkach termodynamicznie nieodwracalnych (gaz zamknięty jest np. w cylindrze pod ruchomym tłokiem).



dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Procesy termodynamiczne



## Proces odwracalny

Warunkiem procesu odwracalnego (możliwego teoretycznie, nie w rzeczywistości) będzie zrównoważenie ciśnienia wewnętrznego  $p_w$ , wywieranego przez gaz na ścianki cylindra i na dolną powierzchnię tłoka ciśnieniem zewnętrznym  $p_z$  – i to w każdym momencie procesu:

$$p_z = p_w \pm dp \approx p$$

Aby proces kompresji lub ekspansji mógł się odbywać quasi-statycznie (czyli odwracalnie),  $p_z$  musi być o nieskończenie małą wartość, odpowiednio, większe lub mniejsze od  $p_w$  - oczywiście tłok musi być w takim przypadku nieważki i poruszać się bez tarcia w cylindrze.

## Proces nieodwracalny

Siły zewnętrzne różnią się o skończoną wartość od sił wewnętrznych, zatem ciśnienie zewnętrzne będzie większe (w procesie kompresji) lub mniejsze (w procesie ekspansji) o skończoną wartość  $\Delta p$  od ciśnienia wewnętrznego:

$$p_z = p_w \pm \Delta p.$$

# Procesy termodynamicznie odwracalne (quasi – statyczne)

- układ od stanu początkowego (1) do końcowego (2) przechodzi poprzez ciągły szereg stanów równowagi;
- siły zewnętrzne (wywierane przez otoczenie na układ), powodujące dany proces, mogą się różnić w trakcie zachodzenia procesu odwracalnego od sił wewnętrznych (wywieranych przez układ na otoczenie) o nieskończenie małą (różniczkową) wartość;
- więc siły zewnętrzne i wewnętrzne muszą się praktycznie równoważyć podczas zachodzenia procesu.

# Procesy termodynamicznie odwracalne (quasi – statyczne)

- są to procesy:
- wyidealizowane (fikcyjne) i nie można ich zrealizować w rzeczywistości, choć można się do nich dowolnie zbliżyć
- szybkość ich jest nieskończenie mała,
- kierunek procesu odwracalnego można zmienić na przeciwny przez różniczkową zmianę sił powodujących dany proces, a cały proces można przeprowadzić w kierunku przeciwnym po tej samej drodze, tak że układ i otoczenie powrócą do stanu początkowego,
- można też wykazać, że praca jaką można uzyskać w danym procesie (chodzi tu o pracę wykonaną przez układ na otoczeniu) jest największa wówczas, gdy rozpatrywany proces odbywa się w sposób odwracalny (np. izotermiczna ekspansja gazu).
- pracę otrzymaną w procesie odwracalnym nazywamy pracą maksymalną (i przeciwnie praca wykonana na układzie przez otoczenie np. izotermiczna kompresja gazu jest najmniejsza wówczas, gdy proces odbywa się w sposób termodynamicznie odwracalny).

# Procesy termodynamicznie nieodwracalne

- procesy zachodzące przy skończonej (w przeciwieństwie do procesów odwracalnych) różnicy sił zewnętrznych względem układu i wewnętrznych;
- procesy nieodwracalne mogą odbywać się w rzeczywistości, w ciągu skończonego okresu czasu.

W przypadku kiedy dokonanie się procesu nieodwracalnego nie wymaga dostarczenia do układu energii na sposób pracy ➔ **proces samorzutny**

*Przykłady:*  
1. przepływ ciepła od ciała o temperaturze wyższej do stykającego się z nim ciała o temperaturze niższej o  $\Delta T$ ,  
2. ekspansja gazu następująca, kiedy ciśnienie wewnątrz cylindra jest o skończoną wartość  $\Delta p$  wyższe od ciśnienia zewnętrznego.

Jeśli, na odwrót, wywołanie procesu wymaga wykonania pracy na Układzie to proces jest termodynamicznie nieodwracalny ➔ **proces wymuszony**

*Przykład:*  
elektroliza stopionego  $Al_2O_3$  z wydzieleniem na katodzie metalicznego glinu  
lub  
odwrócenie wymienionego procesu samorzutnego.

# PRACA i CIEPŁO a ENERGIA

**ENERGIA UKŁADU** – zdolność układu do wykonania pracy.  
– prawo Einsteina.

|   |  |
|---|--|
| <b>PRACA</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>iloczyn skalarny siły i drogi,</li> <li>układ termodynamiczny wykonuje pracę, gdy skutkiem oddziaływania jest może być podniesienie ciężaru.</li> </ul> | <b>CIEPŁO</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>przekazywanie energii pomiędzy układami zamkniętymi bez wykonania pracy.</li> </ul> |
|---|--|

## UWAGA!

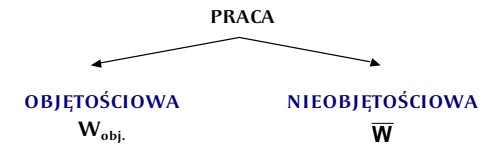
- Ciepło i praca nie są postaciami energii,
- Ciepło i praca nie są funkcjami stanu.

## PRACA

**W lub L [ J ]** – dżul

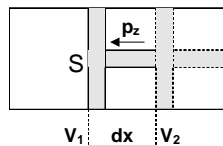
$$W = F dx$$

- $W < 0 \Rightarrow$  układ wykonuje pracę
- $W > 0 \Rightarrow$  praca jest wykonywana na układzie



### PRACA OBJĘTOŚCIOWA

np. praca wykonana przez gaz rozprężający się w cylindrze od objętości  $V_1$  do  $V_2$  w warunkach izobarycznych ( $p_z = \text{const.}$ ),



$$W_{\text{obj.}} = - F dx$$

$$p = \frac{F}{S} \Rightarrow F = p S$$

$$W_{\text{obj.}} = - p_z S dx, \quad S dx = dV$$

$$W_{\text{obj.}} = - p_z dV$$

$$W_{\text{obj.}} = - p_z (V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{obj.}} = - p_z dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_z dV = - p_z \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_z \Delta V = - p_z (V_2 - V_1)$$

| PRACA          | WZÓR            | uwagi  |
|----------------|-----------------|--|
| OBJĘTOŚCIOWA   | $W = - p_z dV$  | $p_z$ - ciśnienie zewnętrzne [Pa]<br>$dV$ - zmiana objętości [ $m^3$ ]                       |
| POWIERZCHNIOWA | $W = \sigma dS$ | $\sigma$ - napięcie powierzchniowe [ $Nm^{-1}$ ]<br>$dS$ - zmiana pola powierzchni [ $m^2$ ] |
| ROZCIĄGANIA    | $W = f dl$      | $f$ - naprężenie [N]<br>$dl$ - zmiana długości [m]   |
| ELEKTRYCZNA    | $W = \phi dq$   | $\phi$ - potencjał elektryczny [V]<br>$dq$ - zmiana ładunku                                  |

## CIEPŁO

$Q [J]$  – dżul

- $Q < 0 \Rightarrow$  układ oddaje ciepło do otoczenia
- $Q > 0 \Rightarrow$  układ pobiera ciepło z otoczenia

$$Q = n C_{p(V)} \Delta T \quad ; \quad Q = n C_p(V) dT$$

$$Q = n C_{p(V)} (T_2 - T_1)$$

$$q = m c_{wt. p(V)} \Delta T \quad ; \quad q = m c_{p(V)} dT$$

$$q = m c_{wt. p(V)} (T_2 - T_1)$$

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## FUNKCJA STANU

**Funkcją stanu** - której wartość liczbową jest określona jednoznacznie stanem termodynamicznym układu. Przyrost funkcji stanu w dowolnym procesie nie zależy od drogi procesu, a zależy tylko od początkowego i końcowego stanu układu.

Do funkcji stanu zalicza się przede wszystkim same parametry stanu: ciśnienie (p), objętość (v), temperaturę (T), liczbę moli układu (n).

### TERMODYNAMICZNE FUNKCJE STANU

- energia wewnętrzna (U)
- entalpia (H)
- entropia (S)
- energia swobodna (F)
- entalpia swobodna (G)

**UWAGA!**  
nie mają właściwości funkcji stanu takie wielkości jak ciepło (Q) i praca (L)!

*dlaczego?*

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## matematyczny punkt widzenia

**Funkcja stanu** ma następującą właściwość:

*różniczka dowolnej funkcji stanu jest różniczką zupełną odpowiednio dobranych parametrów stanu. Dzięki temu różniczkę funkcji stanu  $dX$  można zawsze całkować od stanu początkowego do stanu końcowego układu:*

$$\int_{x_1}^{x_2} dX = X_2 - X_1 = \Delta X$$

gdzie:

$X_1$  – wartość funkcji X w stanie początkowym;

$X_2$  – wartość funkcji X w stanie końcowym.

W przypadku procesu kołowego wartość przyrostu funkcji stanu oblicza się jako całkę kołową z  $dX$ . Z własności różniczki zupełnej wynika, że całka ta musi być oczywiście równa zero.

$$\int dX = 0$$

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## PROCES TERMODYNAMICZNY

(w zależności od stałości danego parametru stanu)

- **IZOTERMICZNY** ( $T = \text{const}$ ,  $dT = 0$ )
- **IZOBARYCZNY** ( $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ )
- **IZOCHORYCZNY** ( $V = \text{const.}$ ,  $dV = 0$ )
- **ADIABATYCZNY** ( $Q = \text{const}$ )

dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

# Literatura

- [1] A.Staronka. Chemia fizyczna. Wyd. AGH 1994 (i dalsze wydania).
- [2] Sz. Chudoba, Z. Kubas, K. Pytel: Elementy chemii fizycznej, Skrypt Uczelniany AGH nr SU 1617. Kraków 2000.
- [3] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.
- [4] E. Brian Smith: Basic chemical thermodynamics, Imperial College Press, 2014.
- [5] S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.
- [6] Strona internetowa: <http://home.agh.edu.pl/~graboska/>
- [7] Fotografie: <https://pl.wikipedia.org>

koniec