

WYKŁAD 2
Termodynamika cz.2

Wykład 2 FUNKCJE STANU

FUNKCJA STANU

- 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 [Staronka].

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)!

ale dlaczego?

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 [Staronka]:

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

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.

$$\oint dX = 0$$

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** ($Q = \text{const}$)

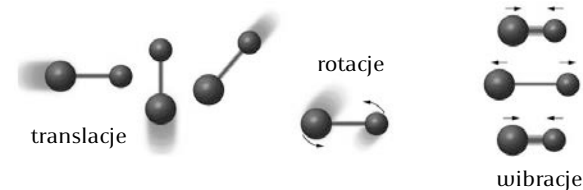
dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

ENERGIA WEWNĘTRZNA (U)

[J], [J mol⁻¹]

jest to całkowita energia układu będąca sumą całkowitej energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek tworzących układ:

- energia potencjalna i kinetyczna makroskopowych części układu,
- energia kinetyczna cząstek,
- energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych.



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

ENERGIA WEWNĘTRZNA (U)

[J], [J mol⁻¹]

Uwaga!

Określenie bezwzględnej wartości U nie jest możliwe.

Podaje się wartości zmian tej funkcji termodynamicznej:

dU – zmiana U w procesie elementarnym,

ΔU – zmiana U w procesie przejścia ze stanu (p) do stanu (k) dla wielkości mierzalnych.

$\Delta U < 0$ proces egzoenergetyczny, w którym ...

$\Delta U > 0$ proces endoenergetyczny, w którym ...

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

ENERGIA WEWNĘTRZNA

jest funkcją stanu jej wartość jest jednoznacznie określona przez parametry stanu, a zmiana energii wewnętrznej związana z przejściem układu ze stanu początkowego (p = 1) w stan końcowy (k = 2) wynosi:

$$dU = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

gdzie $U = f (T, V)$

Jednemu zespołowi parametrów stanu odpowiada tylko jedna wartość funkcji stanu.

Różniczka zupełna:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

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

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI (ZASADA ZACHOWANIA ENERGII)



*W układzie izolowanym suma wszystkich rodzajów energii układu jest stała
(nie zmienia się w czasie).*

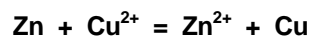
UKŁAD IZOLOWANY:

$$U = \text{const} , dU = 0 \quad (\Delta U = 0)$$

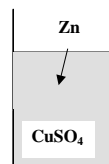
Uwaga!

Energia w układzie izolowanym nie może być utworzona, ani zniszczona, może jedynie zmienić się forma energii.

Np. podczas spalania energia chemiczna zmienia się w energię cieplną.

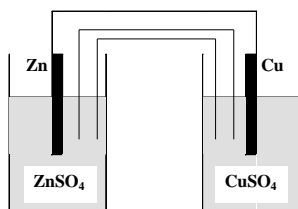


(1)



$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= Q_1 + W_1 \\ Q_1 &= -215.2 \text{ kJ} \\ W_1 &= 0 \\ \Delta U_1 &= -215.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2)



$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= Q_2 + W_2 \\ Q_2 &= -1.4 \text{ kJ} \\ W_2 &= -213.8 \text{ kJ} \\ \Delta U_2 &= -215.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- $Q_1 \neq Q_2 \Rightarrow$ ciepło nie jest funkcją stanu
- $W_1 \neq W_2 \Rightarrow$ praca nie jest funkcją stanu
- $\Delta U_1 = \Delta U_2 \Rightarrow$ energia wewnętrzna jest funkcją stanu

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI (ZASADA ZACHOWANIA ENERGII)



UKŁAD ZAMKNIĘTY:

$$dU = Q_{el.} + W_{el.} \quad (\Delta U = Q + W)$$

Jeżeli $W = W_{obj.} = -p dV$ ($W = -p \Delta V$)

$$dU = Q_{el.} - p dV$$

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$



PODSUMOWANIE:

PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI (ZASADA ZACHOWANIA ENERGII)

UKŁAD IZOLOWANY

$$U = \text{const} \quad dU = 0$$

$$\Delta U = 0$$

UKŁAD ZAMKNIĘTY

$$dU = Q_{el.} + W_{el.}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = W_{obj.} + \bar{W} = -pdV + \bar{W}$$

$$\bar{W} = 0$$

$$dU = Q_{el.} - p dV$$

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

H

ENTALPIA (H)

$$[J], [J \text{ mol}^{-1}]$$

H = f(T, p) Jednemu zespołowi parametrów stanu odpowiada tylko jedna wartość funkcji stanu

TERMODYNAMICZNA FUNKCJA STANU

$$dH = H_2 - H_1, \Delta H = H_2 - H_1$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

Jeżeli: $W = W_{obj}$

$$dU = Q - p dV$$

$$\text{to: } dH = Q - p dV + p dV + V dp$$

$$dH = Q + V dp$$

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

UMOWNE WARUNKI PROWADZENIA PROCESU:

- układ nieelektrochemiczny ($W = W_{obj}$)

gdy $T = \text{const}$

$$\text{a) } p = \text{const} \rightarrow Q_p = \Delta H$$

$\Delta H > 0$ proces endotermiczny

$\Delta H < 0$ proces egzotermiczny

H

$$\text{b) } V = \text{const} \rightarrow Q_v = \Delta U$$

$\Delta U > 0$ proces endoenergetyczny

$\Delta U < 0$ proces egzoenergetyczny

U

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

POJEMNOŚĆ CIEPLNA UKŁADU

w stałej objętości:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

pod stałym ciśnieniem:

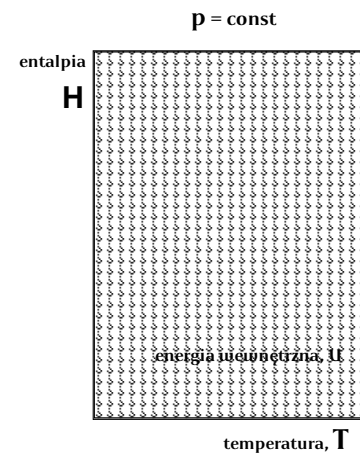
$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Pojemność cieplna 1 mola substancji to ciepło molowe $C_{v,m}; C_{p,m}$ [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

Pojemność cieplna 1 grama substancji to ciepło właściwe $c_{v,wł}; c_{p,wł}$ [$J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

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

POJEMNOŚĆ CIEPLNA UKŁADU POD STAŁYM CIŚNIENIEM



$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem
CIEPŁO MOLOWE

$$C_{p,m} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

właściwa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem
CIEPŁO WŁAŚCIWE

$$c_{p,wł} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1}]$$

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

H

OBLICZANIE ZMIAN ENTALPII ZE ZMIANĄ TEMPERATURY UKŁADU POD STAŁYM CIŚNIENIEM

gdy $p = \text{const}$

$$dH = C_p dT$$

$C_p = f(T)$ np. $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$; $a, b, c, d = \text{const}$

gdy $C_p = \text{const}$, to

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

gdy $C_p \neq \text{const}$, to

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

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

CIEPŁO PRZEMIANY FIZYKOCHEMICZNEJ (PRZEMIANY FIZYCZNEJ, REAKCJI CHEMICZNEJ)



ilość ciepła wymieniana pomiędzy układem
a otoczeniem w czasie przebiegu procesu

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

CIEPŁO PRZEMIANY W WARUNKACH IZOTERMICZNO-IZOCHORYCZNYCH $T, V = \text{const}$

$$dU = Q_{el.} + W_{el.} = Q_{el.} + W_{obj.} + \bar{W}$$

gdy $\bar{W} = 0$,

to: $dU = Q_{el.} + W_{obj}$

czyli: $dU = Q_{el.} - p dV$

$V = \text{const}$, $dV = 0$

więc: $dU = Q_{el. (V)}$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad dV = 0$$

$$dU = C_V dT$$

$$dU = Q_{(V)}$$

$$\Delta U = Q_{(V)}$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w procesie izochorycznym jest równa ciepłu przemiany zachodzącej w stałej objętości.

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

CIEPŁO PRZEMIANY W WARUNKACH IZOTERMICZNO-IZOBARYCZNYCH $T, p = \text{const}$

$$dH = dU + p dV + V dp$$

jeśli $dU = Q - p dV$

to

$$dH = Q - p dV + p dV + V dp$$

czyli

$$dH = Q + V dp$$

gdy $p = \text{const}$, $dp = 0$

$$dH = Q_{el. (p)}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad dp = 0$$

$$dH = C_p dT$$

$$dH = Q_{(p)}$$

$$\Delta H = Q_{(p)}$$

Zmiana entalpii układu w procesie izobarycznym jest równa ciepłu przemiany zachodzącej przy stałym ciśnieniu.

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

Zależność między ΔU_r i ΔH_r

dla reakcji w fazie gazowej, gdy $T, p = \text{const}$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

jeśli $pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$

to

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + p \Delta \left(\frac{nRT}{p} \right) = \Delta U + p \left(\frac{\Delta n RT}{p} \right)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

przy czym

$$\Delta n = \left(\sum_{\text{prod.}} n_{i \text{ gaz.}} \right) - \left(\sum_{\text{substr.}} n_{i \text{ gaz.}} \right)$$

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

H

ENTALPIA PRZEMIANY FAZOWEJ

a

ENTALPIA REAKCJI CHEMICZNEJ

STAN STANDARDOWY SUBSTANCJI \rightarrow CZYSTA SUBSTANCJA
POD CIŚNIENIEM 1 bar = 10^5 Pa.

ΔH_{pf}°

ZMIANA STANDARDOWEJ ENTALPII PRZEMIANY FIZYCZNEJ (przemiany fazowej) W DANEJ TEMPERATURZE – zmiana standardowej entalpii, która towarzyszy zmianie stanu fizycznego substancji.

ΔH_r°

ZMIANA STANDARDOWEJ ENTALPII REAKCJI CHEMICZNEJ W DANEJ TEMPERATURZE – różnica standardowych molowych entalpii tworzenia produktów i substratów (pomnożonych przez wartości bezwzględne ich współczynników stechiometrycznych).

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

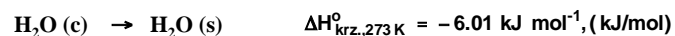
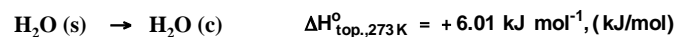
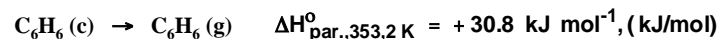
ENTALPIA PRZEMIANY FAZOWEJ

a

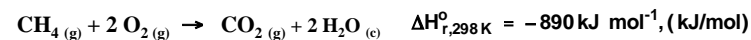
ENTALPIA REAKCJI CHEMICZNEJ

• ENTALPIA PRZEMIANY FAZOWEJ

- zmiana entalpii towarzysząca zmianie stanu fizycznego



• ENTALPIA REAKCJI



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

TERMOCHEMIA

efekty energetyczne procesów fizykochemicznych

Znaczenie w :

Ogrzewanie pomieszczeń

Silniki cieplne pojazdów

Energetyka „ciepła”
wytwarzanie energii elektrycznej
kosztem ciepła spalania paliw kopalnych

Istnienie organizmów żywych
szczególnie zwierzęta stałocieplne istnieją dzięki bilansowi efektów
przemian egzo- i endotermicznych

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

H

PRAWO HESSA

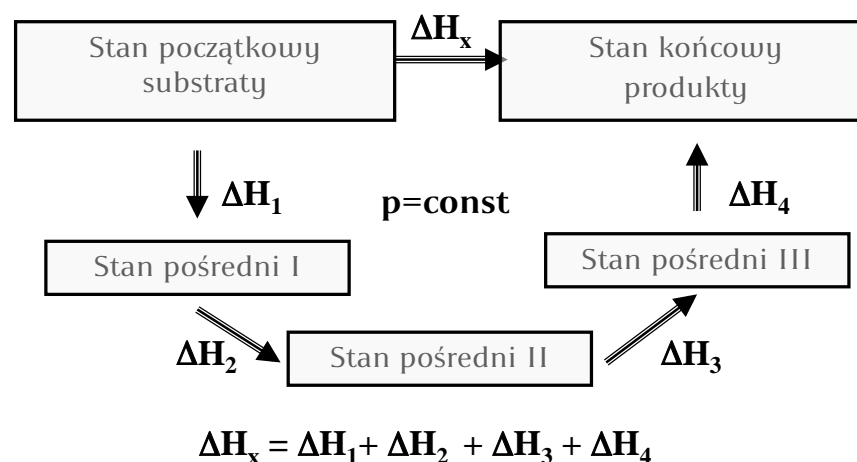
jeżeli układ ulegający przemianie ($p = \text{const}$ lub $V = \text{const}$) może wymieniać z otoczeniem energię wyłącznie poprzez wymianę ciepła lub poprzez wykonanie pracy objętościowej,

to

ilość energii wymienionej przez przekazywanie ciepła (efekt cieplny przemiany ΔU lub ΔH) zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, a nie zależy od drogi przemiany (tzn. liczby i rodzaju etapów pośrednich na tej drodze).

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

Pośrednie wyznaczenie efektu cieplnego reakcji



$$V = \text{const} \implies \Delta U_x = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

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

Obliczanie ciepła reakcji/procesu

1. znając ciepła tworzenia wszystkich reagentów

2. znając ciepła spalania wszystkich reagentów

3. znając ciepła tworzenia i spalania reagentów

4. znając ciepła innych reakcji

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

CIEPŁO TWORZENIA

$$\Delta H_{tw}^{\circ}$$

Zmiana standardowej entalpii tworzenia substancji - efekt cieplny towarzyszący reakcji powstawania 1 mola substancji z pierwiastków w ich stanach podstawowych.

Ciepło tworzenia pierwiastków w stanie wolnym umownie przyjmuje się za równe zero.

Wartości liczbowe entalpii tworzenia, podawane w tablicach fizykochemicznych, odnoszone są zazwyczaj do warunków standardowych:

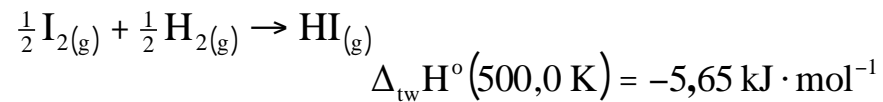
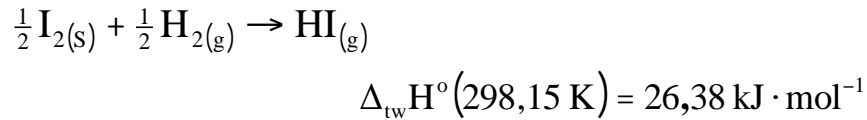
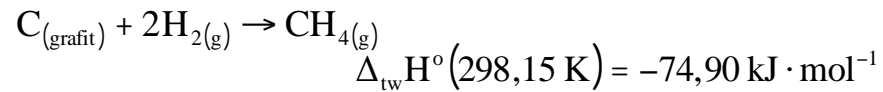
$$T = 298,15 \text{ K}, \quad p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta H_{tw, 298 \text{ K}}^{\circ}$$

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

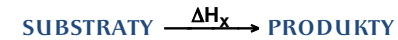
H

Przykłady reakcji syntezy „tworzenia”



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

Dane ciepła tworzenia reagentów



$$\Delta H = \left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{tw.}} \right)_{\text{prod.}} - \left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{tw.}} \right)_{\text{substr.}}$$

Diagram termiczny

stan początkowy	pierwiastki		
stan pośredni	SUBSTRATY	$\left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{tw.}} \right)_{\text{substr.}}$	$\left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{tw.}} \right)_{\text{prod.}}$
stan końcowy	PRODUKTY	ΔH_x	

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

CIEPŁO SPALANIA

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\circ}$$

Zmiana standardowej entalpii spalania substancji - efekt cieplny reakcji, w której 1 mol substancji ulega całkowitemu spaleniu w tlenie.

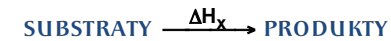
Wartości liczbowe entalpii spalania, podawane w tablicach fizykochemicznych, odnoszone są zazwyczaj do warunków standardowych:

$$T = 298,15 \text{ K}, \quad p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta H_{\text{sp} 298 \text{ K}}^{\circ}$$

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

Dane ciepła spalania reagentów



$$\Delta H = \left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{spal.}} \right)_{\text{substr.}} - \left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{spal.}} \right)_{\text{prod.}}$$

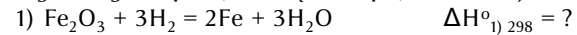
Diagram termiczny

stan początkowy	SUBSTRATY + O ₂		
stan pośredni	PRODUKTY	+ O ₂	$\left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{sp.}} \right)_{\text{substr.}}$
stan końcowy	produkty spalania	$\left(\sum_i n_i \Delta H_{\text{sp.}} \right)_{\text{prod.}}$	

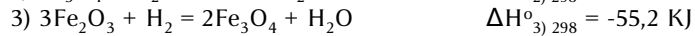
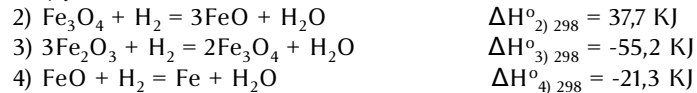
dr hab. Beata Grabowska – Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

Problem 1

Wyznaczyć ciepło (zmianę entalpii) dla reakcji:

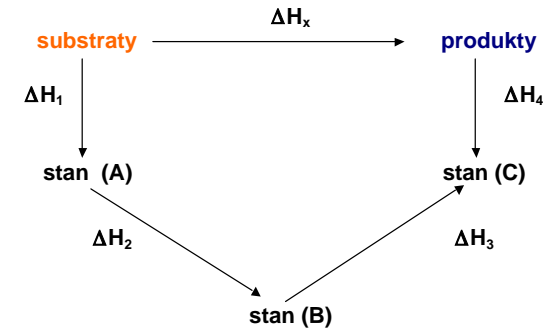


mając dane:



Dane ciepła tworzenia i spalania reagentów
(lub ciepła reakcji chemicznych)

zamknięty cykl przemian



$$\Delta H_x + \Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4$$

ZALEŻNOŚĆ CIEPŁA PRZEMIANY (ΔU , ΔH) OD TEMPERATURY

PRAWO KIRCHHOFFA

$p = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_f}{\partial T}\right)_p = \left(\sum_i n_i C_{p_i}\right)_{\text{prod.}} - \left(\sum_i n_i C_{p_i}\right)_{\text{substr.}} = \Delta C_p$$

$V = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial \Delta U_f}{\partial T}\right)_v = \left(\sum_i n_i C_{v_i}\right)_{\text{prod.}} - \left(\sum_i n_i C_{v_i}\right)_{\text{substr.}} = \Delta C_v$$

Pochodna zmian entalpii reakcji (lub zmian energii wewnętrznej reakcji) względem temperatury jest równa różnicy ciepł molowych produktów i substratów pod stałym ciśnieniem (lub w stałej objętości).

Problem 2

Wyznaczyć zmianę entalpii przy ogrzaniu 0,5 tony żelaza w zakresie temperatury 290-1863K. Mając dane:

- molowe ciepła alotropowych odmian żelaza przy stałym ciśnieniu:

$$C_p(\alpha) = 17,49 + 24,77 \cdot 10^{-3} T \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(\gamma) = 7,70 + 19,50 \cdot 10^{-3} T \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(\delta) = 41,84 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(c) = 43,93 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

- ciepła przemian fazowych:

$$T \alpha \rightarrow \gamma = 1184\text{K} \quad \Delta H^\circ \alpha \rightarrow \gamma = 941 \text{ J/mol}$$

$$T \gamma \rightarrow \delta = 1665\text{K} \quad \Delta H^\circ \gamma \rightarrow \delta = 1088 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{top}} = 1809\text{K} \quad \Delta H^{\circ \text{top}} = 15188 \text{ J/mol}$$

WSTĘP DO II ZASADY TERMODYNAMIKI

- procesy samorzutne i niesamorzutne
- procesy odwracalne i nieodwracalne
- druga zasada termodynamiki
- połączenie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki



<https://pl.wikipedia.org>

Rudolf Julius Emanuel Clausius
1822-1888

↑
w Koszalinie

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

PROCES SAMORZUTNY

- ♦ procesy samorzutne, aby zajść, nie wymagają wykonania pracy,
- ♦ przykład: przepływ ciepła pomiędzy dwiema częściami układu o różnych temperaturach

UWAGA! procesy samorzutne są nieodwracalne.

PROCES NIESAMORZUTNY

- nie zachodzi w sposób naturalny w danych warunkach
- Przykład: wybicie piłki na skutek ruchu termicznego atomów i cząstek podłoża
- uniesienie się wody z niższego poziomu na wyższy

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

PROCES NIEODWRACALNY

stan początkowy → stan końcowy

- np.
- różnica temperatur
 - różnica ciśnień
 - różnica stężeń

- ♦ procesy samorzutne, aby zajść, nie wymagają wykonania pracy,
np. przepływ ciepła pomiędzy dwiema częściami układu o różnych temperaturach

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

PROCES ODWRACALNY

stan początkowy ↔ stan końcowy

- nieskończony ciąg stanów równowagi
- w toku przemiany odwracalnej układ pozostaje w stanie równowagi termodynamicznej i zmienne określające stan układu są równocześnie współzrędnymi opisującymi przemianę.

Przykłady:

- topnienie lodu lub krzepnięcie wody w temperaturze 273,15 K pod ciśnieniem 1013 hPa
- graniczny proces sprężania (rozprężania) gazu realizowany poprzez nieskończenie wiele kroków z nieskończenie małą różnicą ciśnień po obu stronach tłoka

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

ENTROPIA (S)

$$[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}], [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$$

TERMODYNAMICZNA FUNKCJA STANU

$$dS = S_2 - S_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

ZMIANA ENTROPII W PROCESIE ODWRACALNYM,
izotermicznym (zachodzącym w układzie zamkniętym) wynosi:

$$dS = \frac{Q_{\text{el. (odwr.)}}}{T} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{(odwr.)}}}{T}$$

ZMIANA ENTROPII W PROCESIE NIEODWRACALNYM:

$$dS > \frac{Q_{\text{el.}}}{T} \quad \Delta S > \frac{Q}{T} \quad \text{NIERÓWNOŚĆ CLAUSIUSA}$$

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

Zmiana entropii układu izolowanego
określa kierunek samorzutności procesu

DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

(kryterium samorzutności procesów)

$$\Delta S_{\text{u. iz.}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{ukł. iz.}} = \Delta S_{\text{ukł. z.}} + \Delta S_{\text{otocz.}}$$

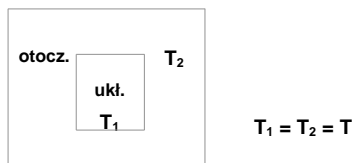
Zmiana entropii układu izolowanego w procesie odwracalnym jest równa zero, a w procesie nieodwracalnym (samorzutnym) jest większa od zera.

$$\Delta S_{\text{u. iz.}} = 0 \quad \text{proces odwracalny}$$

$$\Delta S_{\text{u. iz.}} > 0 \quad \text{proces samorzutny}$$

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

Zmiana entropii układu izolowanego w procesie odwracalnym



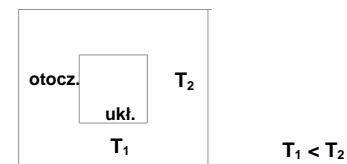
$$\Delta S_{\text{ukł. iz.}} = \Delta S_{\text{ukł.}} + \Delta S_{\text{otocz.}}$$

$$\Delta S_{\text{ukł.}} = + \frac{Q}{T_1} = + \frac{Q}{T}, \quad \Delta S_{\text{otocz.}} = - \frac{Q}{T_2} = - \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{ukł. iz.}} = + \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T} = 0$$

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

Zmiana entropii układu izolowanego w procesie nieodwracalnym (samorzutnym)



$$\Delta S_{\text{ukł. iz.}} = \Delta S_{\text{ukł.}} + \Delta S_{\text{otocz.}}$$

$$\Delta S_{\text{ukł.}} = + \frac{Q}{T_1}, \quad \Delta S_{\text{otocz.}} = - \frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{ukł. iz.}} = + \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = \frac{Q T_2 - Q T_1}{T_1 T_2} = \frac{Q (T_2 - T_1)}{T_1 T_2} > 0$$

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

S

UWAGA!

Entropia regularnie ułożonych cząsteczek (ciał krystalicznych) w temperaturze zera bezwzględnego ($T = 0 \text{ K}$) wynosi zero.

TRZECIA ZASADA TERMODYNAMIKI

$$S_{T=0\text{K}} = 0$$

Jeśli entropię każdego pierwiastka w jego najbardziej trwałej postaci w $T = 0 \text{ K}$ przyjmiemy za równą zero, to każda substancja ma entropię dodatnią, która dla $T = 0 \text{ K}$ może przyjmować wartość zero i która przyjmuje wartość zero dla wszystkich doskonale krystalicznych substancji, ze związkami chemicznymi włącznie.

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

Przykłady:

Standardowe wartości entropii molowych dla wybranych substancji

Substancja	$S_{298\text{K}}^0$ [J/mol·K]	Substancja	$S_{298\text{K}}^0$ [J/mol·K]
$\text{C}_{(\text{gr})}$	5.69	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	248.52
$\text{O}_{2(\text{g})}$	205.03	$\text{SO}_{3(\text{g})}$	256.23
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	213.64	$\text{Ag}_2\text{CO}_{3(\text{s})}$	167.40
$\text{H}_{2(\text{g})}$	130.60	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$	200.80
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	69.96	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	186.10
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	188.7	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$	219.40
$\text{CO}_{(\text{g})}$	197.99	$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{l})}$	175.30
$\text{HBr}_{(\text{g})}$	198.60	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{l})}$	160.00
$\text{AgBr}_{(\text{s})}$	107.10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_{2(\text{l})}$	224.00
$\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})}$	121.70	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_{2(\text{l})}$	192.00

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

ENTROPIA

miara nieuporządkowania materii i energii

nieuporządkowanie \uparrow entropia \uparrow

temperatura \uparrow nieuporządkowanie \uparrow

$$S_{\text{ciało stałe}} < S_{\text{ciecz}} < S_{\text{gaz}}$$

Jedyna funkcja termodynamiczna, dla której można podać wartość bezwzględną: S

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

S

OBLICZANIE ZMIAN ENTROPII

➤ PRZEMIANY FAZOWE ($T, p = \text{const.}$)

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{\text{p.f.}}}{T_{\text{p.f.}}}$$

➤ REAKCJE CHEMICZNE

$$\Delta S = \left(\sum_{\text{prod.}} n_i S_i \right) - \left(\sum_{\text{substr.}} n_i S_i \right)$$

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

➤ PROCESY OGRZEWANIA I OZIĘBIANIA SUBSTANCJI

Założmy, że $C_{p(V)} = \text{const}$

gdy

$$\begin{array}{l} \underline{p = \text{const}} \\ C_p = \text{const} : \quad \Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \end{array}$$

gdy

$$\begin{array}{l} \underline{v = \text{const}} \\ C_v = \text{const} : \quad \Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \end{array}$$

T_1 - temperatura początkowa

T_2 - temperatura końcowa

➤ PROCESY OGRZEWANIA I OZIĘBIANIA SUBSTANCJI

Założmy, że $C_{p(V)} \neq \text{const.}$, $C_{p(V)} = f(T)$

gdy

$$\begin{array}{l} \underline{p = \text{const.}} \\ C_p \neq \text{const.} : \quad \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \end{array}$$

gdy

$$\begin{array}{l} \underline{v = \text{const.}} \\ C_v \neq \text{const.} : \quad \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \end{array}$$

T_1 - temperatura początkowa

T_2 - temperatura końcowa

Obliczanie entropii reakcji chemicznej

➤ Obliczanie entropii reakcji w warunkach standardowych w temperaturze pokojowej (ΔS_{298}):

$$\Delta S_{298} = \sum n_i S_{298}(\text{prod}) - \sum n_i S_{298}(\text{substr})$$

➤ Jeśli w zakresie temperatury 298 – T K nie ma przemiany fazowej żadnego z reagentów, to zmianę entropii towarzyszącą reakcji można obliczyć z równania:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int \Delta c_p dT/T$$

➤ W przypadku występowania przemian fazowych w zakresie temperatury 298 – T, należy w równaniu uwzględnić dodatkowo entropie wszystkich przemian fazowych oraz podzielić zakres całkowania 298 – T na odpowiednią ilość zakresów mniejszych, w których nie zachodzi przemiana fazowa żadnego z reagentów.

Problem 3

Wyznaczyć zmianę entropii zachodzącą w wyniku ogrzania 0,5 tony żelaza w granicach temperatury 290–1883K, mając dane:

$$C_p(\alpha) = 17,49 + 24,77 \cdot 10^{-3} T \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(\gamma) = 7,70 + 19,50 \cdot 10^{-3} T \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(\delta) = 41,84 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

$$C_p(c) = 43,93 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]}$$

Ciepła przemian fazowych:

$$T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 1184 \text{ K}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\alpha \rightarrow \gamma} = 941 \text{ J/mol}$$

$$T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1665 \text{ K}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\gamma \rightarrow \delta} = 1088 \text{ J/mol}$$

$$T_{\text{top}} = 1809 \text{ K}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{top}} = 15188 \text{ J/mol}$$

POŁĄCZENIE PIERWSZEJ I DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI

$$dU = Q_{el.} + W$$

Dla przemiany odwracalnej w układzie zamkniętym o stałym składzie
i przy braku pracy nieobjętościowej:

$$W = W_{obj. odwr.} = - p dV$$

$$dS = \frac{Q_{odwr.}}{T} \Rightarrow Q_{odwr.} = T dS$$

$$dU = T dS - p dV$$

RÓWNANIE FUNDAMENTALNE

Dla dowolnej przemiany - odwracalnej lub nieodwracalnej -
w układzie zamkniętym, który nie wykonuje pracy nieobjętościowej.

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

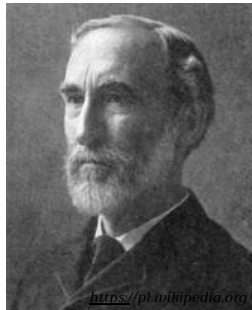
ENTALPIA SWOBODNA (G)

[J], [J mol⁻¹]

dla procesów izotermiczno - izobarycznych (T, p=const)

entalpia swobodna
energia swobodna Gibbsa,
funkcja Gibbsa
potencjał termodynamiczny

$$G = H - TS$$



Josiah Willard Gibbs
1839-1903

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

ENERGIA SWOBODNA (F)

[J], [J mol⁻¹]

- dla procesów izotermiczno-izochorycznych (T, V = const)
- energia swobodna F zwana też niekiedy energią swobodną Helmholtza lub funkcją Helmholtza:

$$F = U - TS$$

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

ZWIĄZEK MIĘDZY G i F

- Pomiędzy funkcjami G i F istnieje (H = U + pV) związek matematyczny:

$$G = F + pV$$

- Podobnie pomiędzy przyrostami tych funkcji w procesach izobarycznych (p = const) istnieje związek:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta v = \Delta F - W_{obj}$$

Przyrosty funkcji G i F pozostają w ścisłym i bezpośrednim związku z ilością pracy użytecznej, jaką można otrzymać w procesach izotermicznych.

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

Kryteria procesów samorzutnych i stanów równowagi w procesach izotermicznych (T=const)

Można wykazać, że dla procesów:

a) izotermiczno-izochorycznych (T, v = const) mamy: $\Delta F \leq W_{uz}$

gdy nie ma pracy użytecznej ($W_{uz} = 0$), to: $\Delta F \leq 0$ (T, v = const)

b) izotermiczno-izobarycznych (T, p = const) mamy: $\Delta G \leq W_{uz}$

gdy nie ma pracy użytecznej ($W_{uz} = 0$): $\Delta G \leq 0$ (T, p = const)

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

Sens fizyczny energii swobodnej i entalpii swobodnej (równanie entropowe)

Przyrosty energii swobodnej ΔF i entalpii swobodnej ΔG w procesach izotermicznych wyrażają się następującymi równaniami, które można wyprowadzić z równań:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

T	ΔH	ΔS	ΔG	Proces
dowolna	-	+	-	samorzutny
dowolna	+	-	+	niesamorzutny
b. niska	-	-	-	samorzutny
b. wysoka	-	-	+	niesamorzutny
b. niska	+	+	+	niesamorzutny
b. wysoka	+	+	-	samorzutny

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

Kryteria procesów samorzutnych i stanów równowagi w procesach izotermicznych (T=const)

- słabe nierówności zawierają najczęściej stosowaną postać kryteriów procesów samorzutnych i stanów równowagi w warunkach izotermicznych
- znak „<” odnosi się do procesów samorzutnych,
- znak „=” do stanów równowagi lub procesów termodynamicznie odwracalnych.

Wynika stąd,

że zmiany funkcji F (przy T, v = const) lub funkcji G (przy T, p = const) stanowią miarę powinowactwa chemicznego procesów fizykochemicznych.

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

Standardowe molowe entalpie swobodne niektórych substancji

Nazwa substancji	G°_{298} [kJ/mol]	Nazwa substancji	G°_{298} [kJ/mol]
O ₂	0	CuO	-127,28
O ₃	16,497	CaO	-604,60
H ₂ O _(g)	-228,76	CaCO ₃ (kalcyt)	-1129,57
H ₂ O _(c)	-237,36	FeS _α	-97,64
H ₂ O ₂	-103,54	FeS ₂ (piryt)	-166,81
C _{grafit}	0	Fe ₂ O ₃ (hematyt)	-741,52
C _{diamant}	2,868	CO	-137,37
Fe _α	0	CO ₂	-394,67
FeO	-244,52	SO ₂	-300,58
Al ₂ O ₃ (korund)	-1577,54	SiO ₂ (kwarc)	-805,58
NO	90,44	NO ₂	1,88
CH ₄	-50,83	C ₂ H ₂ (acetylen)	209,35

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

Standardowa molowa entalpia swobodna (G_{298}^0)

standardowa molowa wartość entalpii swobodnej substancji (standardowa molowa entalpia swobodna) jest to zmiana entalpii swobodnej towarzysząca tworzeniu 1 mola substancji z pierwiastków w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 1 atm.

- standardowa molowa entalpia swobodna pierwiastków w ich odmianach termodynamicznie trwałych (w temperaturze $T = 298$ K i pod ciśnieniem 1 atm) jest z definicji równa zero.

Na przykład:

entalpia swobodna parowania 1 mola wody w tych warunkach, przebiegająca zgodnie z równaniem stechiometrycznym:

$H_2O_{(c)} \rightarrow H_2O_{(g)}$, wynosi: $\Delta G_{298}^0 = -228,76 - (-237,36) = 8,60$ kJ, co oznacza, że w warunkach tych samorzutnie przebiegać może proces przeciwny (kondensacja).

Obliczanie ΔG_{298}^0

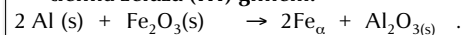
Dwie metody obliczania ΔG_{298} reakcji chemicznych (a także przemian fazowych zachodzących w warunkach standardowych):

1) obliczenia oparte na zastosowaniu napisanego dla warunków standardowych równania entropowego oraz podanych w tablicach termodynamicznych wartości molowych standardowych entalpii (H_{298}) i entropii (S_{298}).

2) obliczenia oparte na algebraicznym sumowaniu, według stechiometrycznego równania procesu, molowych standardowych entalpii swobodnych (G_{298}) reagentów podawanych również w tablicach termodynamicznych.

Problem 4

Na podstawie danych w tabeli wyznaczyć ΔG_{298} dla reakcji redukcji tlenku żelaza (III) glinem:



Substancja	H_{298} [KJ]	S_{298} [J·K ⁻¹]	G_{298} [KJ]
Al _(s)	0	28,342	0
Fe ₂ O _{3 (s)}	-822,75	90,02	-741,52
Fe _α	0	27,17	0
Al ₂ O _{3(s)}	-1670,99	51,02	-1577,54

Uwaga ! można rozwiązać na dwa sposoby.

Zależności: U, H, S, G, F

Kombinowane równanie I i II zasady termodynamiki

- Wyrażenia na różniczki zupełne dU , dH , dF , dG otrzymane na podstawie definicji odpowiedniej funkcji oraz I i II zasady termodynamiki.
- Kombinowane równania (tj. wynikające z uwzględnienia pierwszej i drugiej zasady termodynamiki):

$$dU = TdS - pdv$$

$$dH = TdS + vdp$$

$$dF = -SdT - pdv$$

$$dG = -SdT + vdp$$

- Opierając się na znanych właściwościach różniczki zupełnej wyprowadzić szereg ważnych związków matematycznych pomiędzy funkcjami termodynamicznymi.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$$

Analogiczne związki istnieją również dla przyrostów ekstensywnych funkcji stanu:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial p}\right)_T = \Delta v$$

Wyprowadzone równania przedstawiają w postaci różniczkowej zależność entalpii swobodnej G oraz jej przyrostów ΔG od temperatury i ciśnienia.

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, Universites Press 2014.
- [6] Strona internetowa: <http://home.agh.edu.pl/~graboska/>
- [7] Fotografie: <https://pl.wikipedia.org>

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

koniec