

# Równowaga termodynamiczna

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**.

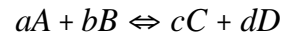


## WYKŁAD 4 STATYKA

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

## Stała równowagi reakcji chemicznej

Dla reakcji odwracalnej:



Wyznaczyć można stałą równowagi reakcji:

$$K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

Prawdziwe prawo działania mas można wyrazić poprawnie za pomocą aktywności:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Jest to **prawdziwa stała równowagi lub termodynamiczna stała równowagi** - **zależna tylko od temperatury**.

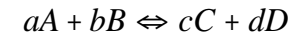
$$0 < K < \infty$$

Im większa jest wartość liczbową stałej równowagi, tym bardziej na prawo jest przesunięte położenie równowagi reakcji (przy  $K = \infty$  reakcja jest nieodwracalna).

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

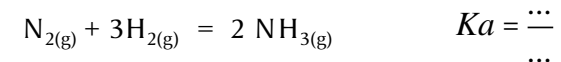
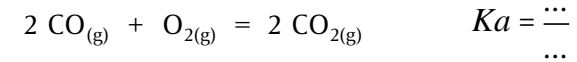
## Stała równowagi reakcji chemicznej

Dla reakcji odwracalnej:



$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

- Sposoby wyrażania stałej równowagi reakcji (np. stała ciśnieniowa, stała stężeniowa, stała dysocjacji)
- Przykłady zapisu wyrażenia na stałą równowagi dla danych reakcji odwracalnych



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

# Równanie izobary van't Hoffa

Jeżeli do równania entropowego:  $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$  podstawimy:

$$\Delta S = - \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

To otrzymamy **równanie Gibbsa-Helmholtza**:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

Dzieląc to równanie przez  $T^2$ , po przekształceniu otrzymamy:

Jeżeli to równanie zastosujemy do warunków standardowych i wstawimy wyrażenie

$$\Delta G = -RT \ln K_a, \text{ otrzymamy: } \left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial \Delta H^\circ}{RT^2}$$

Jest to równanie **izobary van't Hoffa**, które przedstawia w formie różniczkowej zależność stałej równowagi od temperatury.

Po scałkowaniu równania otrzymamy zależność:

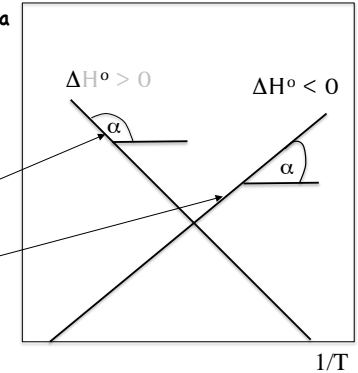
$$\ln K_a = \left( -\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + const$$

# Równanie izobary van't Hoffa

Zależność:  $\ln K_a$  jest **liniową funkcją  $1/T$**  (zakładamy, że w zakresie temperatury, w którym stosujemy powyższe równanie, nie ma przemiany fazowej żadnego z reagentów).

$$\ln K_a = \left( -\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} + const$$

$\ln K_a$



Analizując schematyczny wykres zależności we współrzędnych  $\ln K = f(1/T)$  można stwierdzić:

- $\ln K_a$  jest funkcją rosnącą  $T$**  ( a tym samym funkcją malejącą  $1/T$ ). Wówczas  $\text{tg}\alpha$  jest ujemny ( $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ ). Jednak  $\text{tg}\alpha = -\Delta H^\circ/R$ , a zatem  $\Delta H^\circ > 0$  (reakcja endotermiczna).
- $\ln K_a$  jest funkcją malejącą  $T$**  ( a tym samym funkcją rosnącą  $1/T$ ). Wówczas  $\text{tg}\alpha$  jest dodatni ( $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ ), a zatem  $\Delta H^\circ < 0$  (reakcja egzotermiczna).

# Równanie izotermi van't Hoffa

Warunek równowagi przy  $T, p = const$  określa równanie:

$$\Delta G = G_{prod} - G_{sub} = 0$$

Przedstawiając  $G_{prod}$  i  $G_{sub}$  przy pomocy potencjałów chemicznych reagentów ( $\mu_i$ ) oraz wykorzystując równanie Lewisa:

$$\Delta G = G_{prod} - G_{sub} = \sum n_i \mu_{i,prod} - \sum n_i \mu_{i,sub} = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) =$$

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT[(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)]$$

otrzymujemy zależność: 
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \Delta \ln a_i$$

a, b, c, d - współczynniki równania,  $\mu_i$  - potencjały substancji, gdzie:

$$\Delta G = G^0_{prod} - G^0_{sub} = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)$$

# Równanie izotermi van't Hoffa

Na podstawie **równania izotermi van't Hoffa**:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \Delta \ln a_i$$

po uwzględnieniu warunku równowagi ( $\Delta G = 0$  przy  $T, p = const$ ), otrzymamy zależność:

$$\Delta G^0 = -RT \Delta \ln a_{i(R)} = -RT \ln K_a$$

gdzie:  $a_{i(R)}$  - aktywność reagenta „i” w warunkach równowagi reakcji.

Wyrażenie  $\Delta \ln a_{i(R)}$  jest równe:

$$\Delta \ln a_{i(r)} = \ln \frac{a_{C(r)}^c \cdot a_{D(r)}^d}{a_{A(r)}^a \cdot a_{B(r)}^b}$$

# Równanie izotermy van't Hoffa

Dalej wstawiając do równania  $\Delta G^\circ$  wyrażenie  $-RT \ln K_a$  otrzymamy jeszcze jedną **ważną postać równania izotermy van't Hoffa**:

$$\Delta G = RT(\Delta \ln a_i - \ln K_a)$$

Warunkiem samorzutnego zachodzenia reakcji w prawo jest  $\Delta G < 0$ , tj.:

$$\Delta \ln a_i < \ln K_a$$

Warunkiem samorzutnego zachodzenia reakcji w lewo jest  $\Delta G > 0$ , czyli:

$$\Delta \ln a_i > \ln K_a$$

Warunkiem stanu równowagi będzie  $\Delta G = 0$ , czyli:

$$\Delta \ln a_i = \ln K_a$$

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

## Problem 1

Wyznaczyć stałą równowagi reakcji:  $\text{Fe}_{(c)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)}$

w temperaturze 1873K,

mając dane:

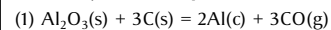
$$\Delta H_{1873}^\circ = -61960 \text{ [cal/mol] ,}$$

$$\Delta S_{1873}^\circ = 14,55 \text{ [cal/K mol].}$$

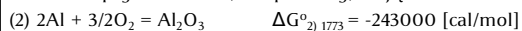
dr hab. Beata Grabowska - Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, WO AGH

## Problem 2

Dla reakcji (1) w temperaturze 1773K  $\Delta G^\circ$  przy różnych wartościach  $p_{\text{CO}}$ .



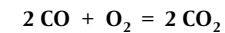
omówić wpływ ciśnienia, temperatury, mając dane:



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

## Przykłady pisania wyrażen na stałą równowagi

### Reakcje homogeniczne w fazie gazowej



Stała równowagi wyrażona za pomocą aktywności będzie równa:

$$K_a = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{CO}}^2 \cdot a_{\text{O}_2}}$$

Przy założeniu, że ciśnienie całkowite mieszaniny jest stosunkowo niskie (czyli żaden z reagentów nie wykazuje znacznego odchylenia od prawa gazu doskonałego), aktywności reagentów możemy zastąpić (z dobrym przybliżeniem) przez ich ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi układu.

Równanie przyjmuje postać:

$$K_a = K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

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

## Przykłady pisania wyrażen na stałą równowagi

Wykorzystując *prawo Daltona*:  $p_i = p \cdot x_i$ , gdzie  $p$  – całkowite ciśnienie mieszaniny gazowej (w rozpatrywanym przypadku  $p = p_{CO_2} + p_{CO} + p_{O_2}$ ), po podstawieniu do powyższego równania otrzymamy wzór na stałą równowagi wyrażoną w ułamkach molowych  $K_x$ :

$$K_p = \frac{x_{CO_2}^2 \cdot p^2}{x_{CO}^2 p^2 \cdot x_{O_2} p} = \frac{x_{CO_2}^2}{x_{CO}^2 x_{O_2}} p^{(2-3)} = K_x p^{-1}$$

ogólnie:

$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

gdzie:  $x_i$  – stężenia reagentów wyrażone w ułamkach molowych,  $\Delta n$  – suma moli gazowych produktów – suma moli gazowych substratów.

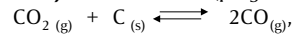
Gdy  $\Delta n = 0$ , to

$$K_p = K_x = K_a$$

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

## Przykłady pisania wyrażen na stałą równowagi

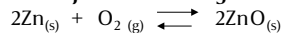
**Reakcja Boudouarda** (przy ciśnieniu  $p = 1$  atm):



$$a_C = 1 \quad a_{CO_2} \approx p_{CO_2} \quad a_{CO} \approx p_{CO}$$

$$K_a = K_p = \frac{p_{CO(r)}^2}{p_{CO_2(r)}}$$

**Reakcja utleniania cynku:**



stała równowagi napisana dla temperatury poniżej 907°C (temperatura wrzenia cynku) będzie równa:

$$K_a = K_p = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (a_{Zn} = a_{ZnO} = 1) \\ (a_{O_2} \approx p_{O_2})$$

Natomiast dla temperatury wyższej od 907°C (lecz w zakresie nie przekraczającym temperatury 2075°C, tj temperatury topnienia ZnO):

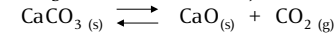
$$K_a = K_p = \frac{1}{p_{Zn}^2 p_{O_2}} \quad (a_{Zn} \approx p_{Zn}) \\ (a_{O_2} \approx p_{O_2}) \\ a_{ZnO} = 1$$

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

## Reakcja heterogeniczna

Przy założeniu, że w zadanym zakresie  $T$  i  $p$  aktywności reagentów gazowych równe są w przybliżeniu ich ciśnieniom cząstkowym oraz że reagenty skondensowane tworzą w przybliżeniu roztwór doskonały ( $a_i = x_i$ ), stałą równowagi reakcji heterogenicznej możemy wyrazić w przybliżeniu przy pomocy ciśnień cząstkowych reagentów gazowych, oraz ułamków molowych reagentów skondensowanych (aktywności reagentów skondensowanych w stanie czystym przyjmujemy za równe jedności).

Przykładowo, dla reakcji:



gdzie: g – faza gazowa; s – faza skondensowana

$$K_a = \frac{a_{CaO} \cdot a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$

Przyjmując  $CaCO_3$  i  $CaO$  jako fazy czyste i zakładając doskonałe w przybliżeniu zachowanie się  $CO_2$ , otrzymamy:

$$a_{CaO} = a_{CaCO_3} = 1 \quad \text{oraz} \quad a_{CO_2} \approx p_{CO_2}$$

$$\text{zatem: } K_a = K_p = p_{CO_2}$$

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

## Związek między standardową molową entalpią swobodną $\Delta G^\circ$ a stałą równowagi $K_a$

Podstawowe równanie określające ten związek ma postać:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$

Na podstawie powyższej zależności można rozróżnić trzy charakterystyczne przypadki:

**Pierwszy:**

$\Delta G^\circ < 0$ , wówczas  $\ln K_a > 0$  i  $K_a \gg 1$

W tym przypadku równowaga reakcji jest silnie przesunięta w prawo; w skrajnych przypadkach możemy wówczas daną reakcję traktować jako zachodzącą praktycznie do końca (w aspekcie termodynamicznym).

**Uwaga:** w pierwszym przypadku produkty utworzone w wyniku np. reakcji syntezy możemy uważać za termodynamicznie trwałe, w przeciwieństwie do przypadku drugiego.

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

## Związek między standardową molową entalpią swobodną $\Delta G^\circ$ a stałą równowagi $K_a$

Podstawowe równanie określające ten związek ma postać:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$

Na podstawie powyższej zależności można rozróżnić trzy charakterystyczne przypadki:

**Drugi:**

$\Delta G^\circ > 0$ , wówczas  $\ln K_a < 0$  i  $K_a \ll 1$

Położenie równowagi takiej reakcji jest silnie przesunięte w lewo (w skrajnych przypadkach możemy przyjąć, że reakcja w prawo praktycznie nie zachodzi, lub że zachodzi z bardzo małą wydajnością).

*Uwaga:* w pierwszym przypadku produkty utworzone w wyniku np. reakcji syntezy możemy uważać za termodynamicznie trwałe, w przeciwieństwie do przypadku drugiego.

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

## Związek między standardową molową entalpią swobodną $\Delta G^\circ$ a stałą równowagi $K_a$

Podstawowe równanie określające ten związek ma postać:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$

Na podstawie powyższej zależności można rozróżnić trzy charakterystyczne przypadki:

**Trzeci:**

$\Delta G^\circ \approx 0$ , wówczas  $\ln K_a \approx 0$  i  $K_a \approx 1$

Przypadek ten odpowiada sytuacji, w której w stanie równowagi zarówno stężenia produktów jak i substratów są dość znaczne, co oznacza, że reakcja praktycznie nie zachodzi do końca w żadnym kierunku - jest więc w rozpatrywanych warunkach reakcją termodynamicznie odwracalną.

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

## Prawo przesunięć równowagi

**Reguła Le Chateliera** (reguła przekory) przedstawia w sposób jakościowy zachowanie się układu znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej - określa wpływ zmiany któregoś z parametrów wyznaczających stan równowagi np. stężenia, ciśnienia lub temperatury na kierunek jej przesunięcia



H. L. Le Chatelier  
1850- 1936

*Jeżeli na układ znajdujący się w równowadze wywrzemy jakiś nacisk (tj. zmienimy któryś z parametrów intensywnych wyznaczających aktualne położenie równowagi w układzie), to nastąpi przesunięcie położenia równowagi w kierunku odpowiadającym częściowemu zniwelowaniu wywołanej zmiany.*

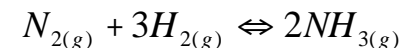
W praktycznych zastosowaniach powyższej reguły rozróżnia się właściwie trzy przypadki: ciśnienia, temperatury, stężenia.

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

## Wpływ zmiany ciśnienia

Zwiększenie ciśnienia wywieranego na układ powoduje przesunięcie równowagi w kierunku zmniejszenia objętości (przez co układ jakby przeciwstawia się wzrostowi ciśnienia).

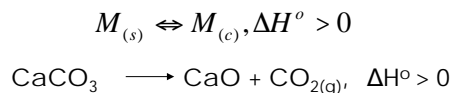
W stanie nowej równowagi osiągniętej przez układ ciśnienie będzie nieco mniejsze niż w chwili wprowadzenia powyższej zmiany).



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

# Wpływ zmiany temperatury

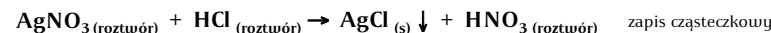
Podwyższenie temperatury powoduje przesunięcie równowagi układu w kierunku endotermicznego przebiegu danego procesu (pochłonięcie pewnej ilości ciepła przez proces endotermiczny, jakby powstrzymuje wzrost temperatury, który nastąpiłby, gdyby nie było wspomnianego wyżej przesunięcia równowagi).



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

# Wpływ zmiany stężenia

Zwiększenie stężenia (ściślej aktywności) jednego z reagentów układu znajdującego się w równowadze powoduje przesunięcie równowagi reakcji w takim kierunku, w którym następuje zużycie danego reagenta (ściślej zmniejszenie jego aktywności) - oczywiście efekt przeciwny wywoła zmniejszenie stężenia któregoś z reagentów. Ważną konsekwencją powyższego wpływu zmiany stężenia któregoś z reagentów na położenie równowagi jest zachodzenie reakcji praktycznie do końca, w przypadku gdy produkty opuszczają środowisko reakcji, bowiem następuje wówczas, zgodnie z regułą Le Chateliera, ciągłe przesuwanie się równowagi w prawo (tj. w kierunku zapisu równania reakcji)



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

	Stężenie reagentów	Temperatura	Ciśnienie (reakcje w fazie gazowej, w stałej objętości)
Przesunięcie równowagi w prawo (wzrost stężenia produktów)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ dodatek substratu</li> <li>➢ usuwanie produktu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ obniżenie temp. w reakcji egzo-</li> <li>➢ podwyższenie temp. w reakcji endo-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ wzrost p dla <math>V_s &gt; V_p</math></li> <li>➢ spadek p dla <math>V_s &lt; V_p</math></li> <li>➢ p nie wpływa na równowagę procesu dla <math>V_s = V_p</math></li> </ul>
Przesunięcie równowagi w lewo (wzrost stężenia substratów)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ dodatek produktu</li> <li>➢ usuwanie substratu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ podwyższenie temp. w reakcji egzo-</li> <li>➢ obniżenie temp. w reakcji endo-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ spadek p dla <math>V_s &gt; V_p</math></li> <li>➢ wzrost p dla <math>V_s &lt; V_p</math></li> <li>➢ p nie wpływa na równowagę procesu dla <math>V_s = V_p</math></li> </ul>

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

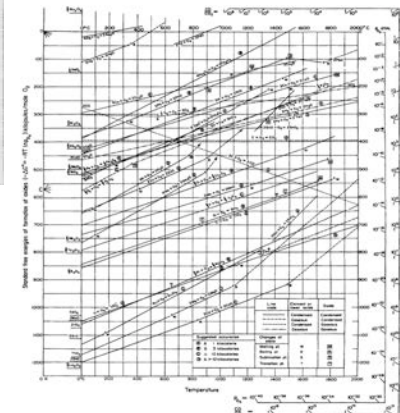
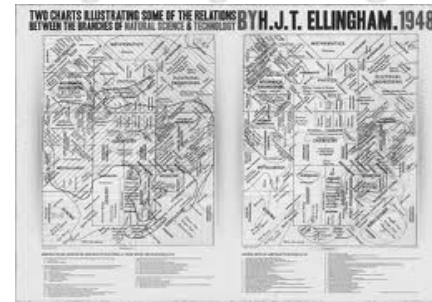
## Problem 3

W którą stronę przesunie się równowaga reakcji:  
 $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} \quad \Delta H = 90,37 \text{ kJ/mol}$

- Jeżeli:
- zwiększy się stężenie tlenu
  - zmniejszy się stężenie azotu
  - zmniejszy się stężenie tlenku azotu
  - ogrzeje się układ
  - zmniejszy się ciśnienie?

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

# Wykresy Ellinghama-Richardsona



S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.

## Obliczenia termodynamiczne

Wykresy zależności  $\Delta G = f(T)$   
Skale półlogarytmiczne

## WYKORZYSTANIE WYKRESÓW E-R:

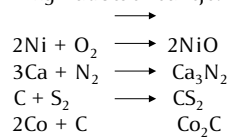
$$\Delta G = f(T)$$

Wykresy E-R pozwalają na stosunkowo łatwe i szybkie określenie własności termodynamicznych dla prostych związków:

- Tlenków
- Azotków
- Siarczków
- Chlorków

głównie metali, w szczególności ich trwałości termodynamicznej i prężności rozkładowej w danej temperaturze.

Przykładowe reakcje:



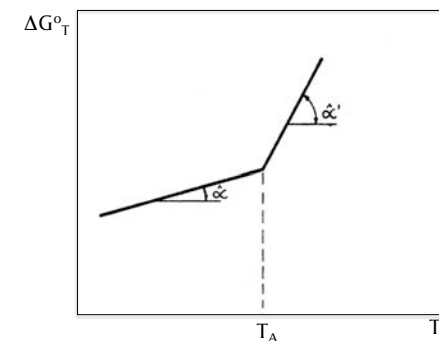
## Zmiany kąta nachylenia wykresu

Przebieg zależności  $\Delta G = f(T)$  spowodowana przemianą fazową substratu A.

Podczas **przemiany fazowej** jednego z reagentów musi nastąpić zmiana przyrostu entropii ( $-\Delta S$ )

$$\left[ \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right]_p = -\Delta S^\circ_T = \text{tg } \alpha$$

Jeśli przemiana fazowa dotyczy tylko substratu (A)  
to  $\alpha' > \alpha$  gdyż  $\Delta S^\circ' < \Delta S^\circ$



$$\Delta S^\circ' = \Delta S^\circ - \lambda_A/T_A$$

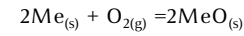
# WYKORZYSTANIE WYKRESÓW E-R:

$$\Delta G = f(T)$$

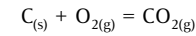
Istotne znaczenie dla oceny i porównania powinowactwa termodynamicznego reakcji między różnymi pierwiastkami A i B mają:

- Uszeregowanie następnstwa wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji syntezy w rozpatrywanej temperaturze; dobór odpowiedniego reduktora (odtleniacza) w technologiach metalurgicznych.
- Określenie wpływu temperatury na wartość liczbową standardowej entalpii swobodnej reakcji syntezy; kierunek nachylenia prostoliniowych odcinków wykresów, obrazujących zależność standardowej entalpii swobodnej od temperatury, jest prawie dla wszystkich reakcji taki, że linie wznoszące.

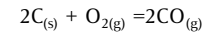
# Zmiany kąta nachylenia wykresu



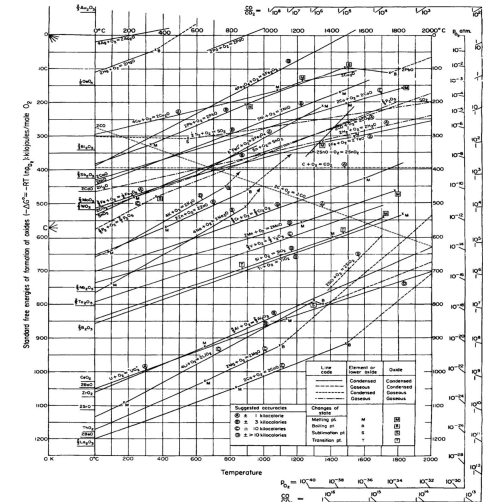
Entropia substratów wyższa, współczynnik kierunkowy prostej dodatni ( $< 90^\circ$ )



Entropia substratów i produktów w przybliżeniu równa, współczynnik kierunkowy = 0, funkcja stała

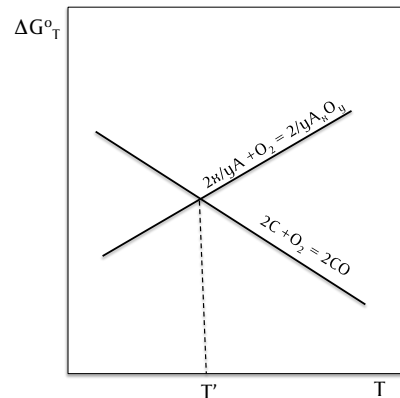
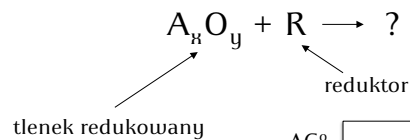


Entropia produktów wyższa, współczynnik kierunkowy prostej ujemny ( $> 90^\circ$ )



S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.

## REDUKCJA TLENKU



Czy możliwa jest redukcja tlenku w danych warunkach?

### Problem 4

Powyżej jakiej temperatury węgiel może redukować (przy  $p_{CO} = 1 \text{ atm}$ ) tlenek chromu (III).

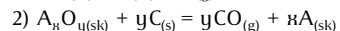
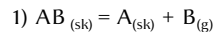
Napisać odpowiednie równanie reakcji redukcji. Odpowiedź uzasadnić na podstawie Wykresów E-R.



# Wpływ ciśnienia

Rozpatrywany układ:  $A / O_2 / A_xO_y$

Reakcje:



Obniżenie ciśnienia, przy  $T = \text{const}$ , spowoduje, że maleje  $\Delta G$  (wzrost powinowactwa chemicznego).

W związku z tym istnieje możliwość łatwiejszego rozkładu termicznego związku AB przy obniżonym ciśnieniu (np. metalurgiczne procesy próżniowe), a więc i redukcji związku A z związku AB.

Obniżenie ciśnienia powoduje również łatwiejszą redukcję ( przy niższej temperaturze) tlenków metali za pomocą węgla.

Należy obliczyć poprawkę liczbowej entalpii swobodnej reakcji.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT(\ln p)\Delta n_{i(g)}$$

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial p} \right]_T > 0$$

# Wpływ występowania reagentów w roztworze

W przypadku kiedy jeden lub kilka reagentów biorących udział w rozpatrywanych reakcjach występuje w roztworze, obliczenie  $\Delta G^\circ$  reakcji w dowolnej temperaturze wymaga:

- ✓ obliczenia  $\Delta G^\circ_T$ , wartości standardowej entalpii reakcji, kiedy to aktywności wszystkich reagentów  $a_{i(R)} = 1$ ;
  - ✓ obliczenia poprawki związanej z uwzględnieniem zmiany entalpii swobodnej reakcji gdy  $a_{i(R)} \neq 1$ ;
- Poprawka z równania izotermi Van't Hoffa:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\Delta \ln a_i$$

Występowanie w roztworze produktów obniży wartość  $\Delta G$ , a więc **wzrost powinowactwa termodynamicznego reakcji**.

# SKALE LOGARYTMICZNE

Wykresy zależności  $\Delta G = f(T)$  opracowane przez Ellinghama uzupełnił Richardson skalami półlogarytmicznymi.

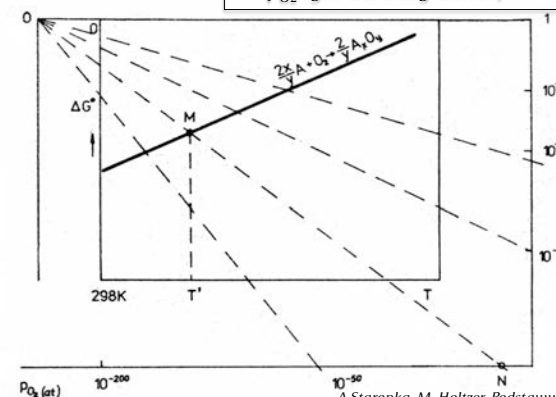
Ocena i porównanie powinowactwa termodynamicznego reakcji między pierwiastkami A i B:

1.  $p_{O_2}$  Prężność dysocjacji związku  $A_xB_y$  w danej temperaturze, np. w przypadkach tlenków  $p_{O_2}$  odpowiadające równowadze reakcji dysocjacji (rozkładu);
2.  $\frac{p_{RB(g)}}{p_{R(g)}}$  Dla reakcji typu  $A_xB_y + R_{(g)} = xA + yRB_{(g)}$  odpowiadający równowadze w danej temperaturze  $T$  stosunek ciśnień.

# Skala $\log p_{O_2 \text{ r6w}} = f(T)$

$$\log p_{O_2 \text{ (r6w)}} = f(T)$$

Określa prężność dysocjacji tlenku, daje możliwość oceny trwałości tlenku w danej temperaturze (im mniejsza wartość  $p_{O_2}$  tym trwalszy tlenek)



A. Staronka, M. Holtzer, Podstawy Fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych, Wyd. AGH, 1988

# Skala log $p_{O_2(rów)} = f(T)$

- Im niższa wartość prężności rozkładowej, tym trwalszy jest dany tlenek w rozpatrywanej temperaturze (tym większe jest standardowe powinowactwo chemiczne danego pierwiastka A do tlenu w tej temperaturze);
- $\Delta G_T$  jest to zmiana entalpii swobodnej, towarzysząca zmianie ciśnienia cząstkowego tlenu z wartości początkowej 1 atm. Do wartości końcowej  $p_{O_2}$  w temperaturze T.

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

# Skale log ... = f(T):

$$\log \frac{p_{H_2(rów)}}{p_{H_2O}} = f(T)$$

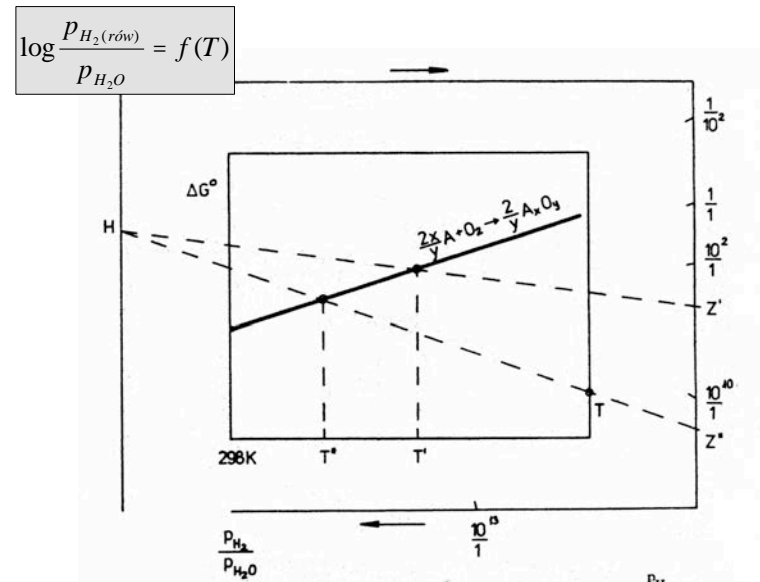
$$\log \frac{p_{CO(rów)}}{p_{CO_2(rów)}} = f(T)$$

- Pozwalają określić termodynamiczną podatność tlenu na redukcję  $H_2$  lub CO i minimalną zawartość odpowiednio  $H_2$  i CO.
- W mieszaninie, aby reakcja mogła przebiegać (na początku reakcji działamy czystym reduktorem, w miarę postępu reakcji przybywa produktów, można określić do jakiej wartości reakcja będzie zachodzić.

## Problem 5

Określić (graficznie) na podstawie wykresów E- R prężność rozkładową tlenu krzemu (IV) w temp. 873°C.

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



A.Staronka, M. Holtzer, Podstawy Fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych, Wyd. AGH, 1988

## WYKORZYSTANIE WYKRESÓW E-R:

1. Obliczenie  $\Delta G^\circ$  dla reakcji  $A + B = AB$  (liczonej na 1 mol reagenta B);
2. Określenie czy możliwa jest redukcja pierwiastka A ze związku AB przez inny pierwiastek czy związek (im mniejsza wartość  $\Delta G^\circ$  tym łatwiej przebiega reakcja o kierunku zgodnym z jej zapisem);
3. Określenie trwałości termodynamicznej związku, prężności rozkładowej;
4. Obliczenia oparte na wartościach odczytanych z wykresów mają charakter przybliżony;
5. Na podstawie obliczeń termodynamicznych wykonanych na wykresach, nie można wyciągać żadnych wniosków odnośnie kinetyki procesu.

## Literatura

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2014.
- [2] A. Staronka. Chemia fizyczna. Wyd. AGH 1994 (i dalsze wydania).
- [3] S. K. Bose, S. Roy: Principles of Metallurgical Thermodynamics, Universities Press 2014.
- [4] E. Brian Smith: Basic chemical thermodynamics, Imperial College Press, 2014.
- [5] A. Staronka, M. Holtzer, Podstawy Fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych, Wyd. AGH, 1988.

koniec