

1 I zasada termodynamiki

1.1 Pojęcie podstawowe

W chemii fizycznej wszechświat dzielimy na dwie części : układ i otoczenie. Układ – jest interesującą nas częścią rzeczywistości (przyrody, wszechświata) – może nim być: naczynie reakcyjne, komórka biologiczna, silnik, ogniwo. Otoczenie – wszystko poza układem, miejsce z którego dokonujemy obserwacji. Rodzaj układu jest określony przez właściwości granicy, która oddziela go od otoczenia. Wyróżniamy następujące typy układów;

- układ otwarty
- układ zamknięty
- układ izolowany

Jeżeli możliwy jest przepływ materii pomiędzy układem, a otoczeniem to układ nazywamy otwartym. W przypadku przeciwnym jeżeli materia nie może przepływać przez granicę układ jest zamknięty. **Zarówno układ otwarty jak i zamknięty mogą wymieniać energię z otoczeniem.**

Przykład układu otwartego:

- kolba nie zakorkowana (do której możemy wprowadzić różne substancje).

Przykład układu zamkniętego:

- kolba zakorkowana.

Przykładem układu izolowanego:

- kolba zakorkowana, odizolowana termicznie (cieplnie), elektrycznie i mechanicznie od otoczenia (np. woda w termosie).

1.2 Praca, ciepło i energia

Praca

Praca jest podstawowym pojęciem w termodynamice. Pracę wykonujemy, gdy przesuwamy ciało pokonując przeciwną siłę. Wielkość pracy określa iloczyn przebytej drogi i siły przeciwdziałającej ruchowi.

$$\text{praca} = \text{droga} \times \text{siła oporu}$$

Przykładem wykonywania pracy może być rozprężający się gaz, który przesuwa tłok.

Energia

Przez energię układu rozumiemy jego zdolność wykonywania pracy. Jeśli praca jest wykonana na układzie (np. kompresja gazu, rozciąganie sprężyny) zdolność układu do wykonywania pracy rośnie, a zatem rośnie również jego energia. Natomiast jeśli układ wykonuje pracę np. przesuwanie tłoka przy rozprężaniu gazu, jego energia maleje, ponieważ w następstwie tej wykonanej pracy może on wykonać już mniej pracy niż poprzednio.

Energię układu (zamkniętego) można zmieniać na dwa sposoby : przenosząc ją jako pracę lub jako ciepło.

Jeżeli zmiana energii układu następuje w wyniku różnicy temperatur pomiędzy nim, a otoczeniem mówimy, że energia została przekazana jako ciepło. Np. gdy układ (zlewkę z wodą) umieścimy na grzejniku elektrycznym, energia - zdolność wykonania pracy układu wzrasta. Gorąca woda może posłużyć do wykonania większej pracy niż zimna. Nie wszystkie rodzaje granic pozwalają na przekaz energii na sposób ciepła, nawet jeśli istnieje różnica temperatur pomiędzy układem, a otoczeniem. Ściany, które pozwalają na przekaz energii na sposób ciepła nazywamy diatermicznymi, a ściany które nie pozwalają na przekaz energii na sposób ciepła adiabatycznymi. Procesy uwalniające energię jako ciepło nazywamy egzotermicznymi. Procesy, które pochłaniają energię jako ciepło nazywamy endotermicznymi

Przebieg procesów w układach diatermicznych

Przemiana egzotermiczna zachodząca w układzie powoduje przepływ energii z układu do otoczenia (jako ciepło). Przemiana endotermiczna powoduje przepływ energii (jako ciepła) z otoczenia do układu.

Przebieg procesów w układzie adiabatycznym

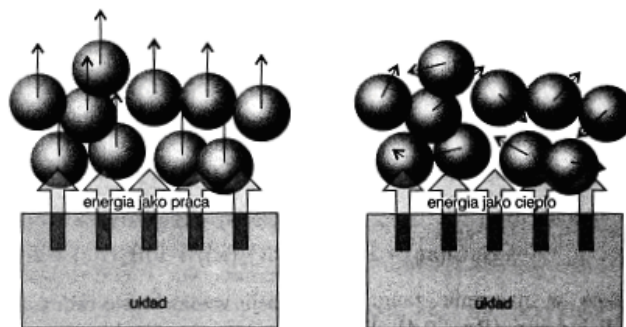
Jeśli przemiana egzotermiczna zachodzi w naczyniu adiabatycznym to temperatura układu zwiększa się, a w przypadku procesu endotermicznego - spada.

Praca i ciepło w ujęciu molekularnym

W ujęciu molekularnym pracę stanowi przepływ energii, który powoduje uporządkowany ruch atomów w otoczeniu. Ciepło natomiast jest to przepływ energii, który powoduje chaotyczny ruch atomów w otoczeniu. Schematycznie przedstawia to rys. 1.

1.3 Funkcje stanu. Energia wewnętrzna - całkowita energia układu

W termodynamice całkowitą energię układu nazywamy energią wewnętrzną U . *Energia wewnętrzna - jest sumą wszystkich udziałów energii, zarówno kinetycznej jak i potencjalnej, wszyst-*



Rysunek 1: a) Praca w ujęciu molekularnym (stanowi przepływ energii, który powoduje uporządkowany ruch atomów w otoczeniu). b) Ciepło (jest przepływem energii, który powoduje chaotyczny ruch atomów w otoczeniu lub jest nim spowodowany).

kich atomów, jonów, cząsteczek tworzących układ.

Doświadczalnie stwierdzono, że energię wewnętrzną układu można zmieniać przez; wykonanie na nim pracy, albo przez jego ogrzanie. Gdy dostarcza się energię do układu przez ogrzanie lub przez wykonanie na nim pracy, energia ta zostaje zmagazynowana w postaci dodatkowej energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek (np. w gazie poruszają się one szybciej). Podobnie, gdy układ traci energię - cząsteczki zmniejszają swoją energię kinetyczną lub potencjalną (np. w gazie poruszają się wolniej). W praktyce nie znamy i nie możemy zmierzyć wartości energii wewnętrznej (U), do której wchodzi też energia kinetyczna i potencjalna wszystkich elektronów i składników jąder atomowych. Jest to jednak bez znaczenia dla rozpatrywania jej zmian (ΔU), gdyż zmiany te możemy rejestrować jako energię dostarczoną lub utraconą przez układ na sposób pracy lub ciepła. Energię wewnętrzną, ciepło i pracę mierzymy w tych samych jednostkach, J (dżulach).

1.4 Energia wewnętrzna - termodynamiczna funkcja stanu

Energia wewnętrzna (U) jest funkcja stanu, tzn. jej wartość zależy jedynie od aktualnego stanu układu od parametrów określających ten stan (T, p, V, m). Nie zależy od tego jak ten stan został osiągnięty. Jeżeli zmienilibyśmy np. temperaturę układu potem panujące w nim ciśnienie, a następnie przywrócili obu parametrom takie wartości jakie były na początku to energia wewnętrzna przyjęłaby wartość początkową. Mówiąc bardziej ogólnie, z faktu, że U jest funkcją stanu wynika, że zmiana jakiejś doznaje energia wewnętrzna, gdy układ przechodzi z jednego stanu do drugiego nie zależy od wyboru drogi, po której to następuje. Jeżeli układ przechodzi ze stanu początkowego o energii U_p do stanu końcowego o energii U_k . To zmiana energii wewnętrznej ΔU wynosi:

$$\Delta U = \int dU = U_k - U_p$$

Zmiana dowolnego parametru opisującego stan układu (np. ciśnienia) powoduje zmianę energii wewnętrznej. Energia wewnętrzna jest wielkością ekstensywną (tzn. wartość jej jest proporcjonalna do masy układu).

1.5 I zasada termodynamiki - zasada zachowania energii

Układ izolowany

Doświadczalnie wykazano, że jeżeli układ jest izolowany (oddzielony zarówno mechanicznie jak i termicznie od otoczenia), to układ taki nie może, ani wykonać pracy, ani przekazać ciepła. Czyli nie następuje zmiana jego energii wewnętrznej. Stąd:

$$U = const$$

$$dU = 0$$

Dowodem na tę właściwość układu izolowanego jest to, że nie udało się zbudować poruszającej się ciągle maszyny, która nie pobierałaby energii z zewnętrznego źródła, (czyli perpetuum mobile pierwszego rodzaju).

Energia wewnętrzna układu izolowanego jest stała.

Stwierdzenie to stanowi treść I - zasady termodynamiki dla układu izolowanego.

Układ zamknięty.

W układzie zamkniętym, zmiana energii układu jest równa energii, która przepływa przez jego granicę, na sposób ciepła (Q) i pracy (W). Czyli:

$$\Delta U = Q + W$$

Stwierdzenie to stanowi treść I zasady termodynamiki dla układu zamkniętego, a powyższe równanie, jest jej matematycznym zapisem.

Pierwsza zasada termodynamiki zwana zasadą zachowania energii, ma fundamentalne znaczenie dla chemii, gdyż większości reakcji chemicznych towarzyszy wydzielanie lub pobranie energii.

Prawo to uświadamia nam, że w przyrodzie dokonuje się jedynie przemiana jednej formy energii w inną, a nie można jej ani wytworzyć (z niczego) ani zniszczyć (bez śladu).

Praca.

Praca (W) – definiowana jest jako przepływ energii, który powoduje ukierunkowany ruch atomów w otoczeniu.

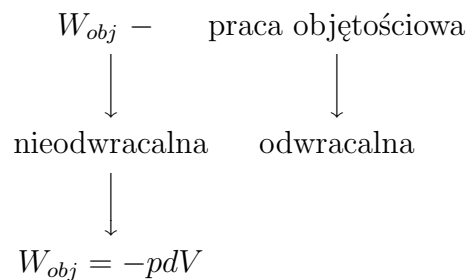
Wyróżnia się zasadniczo dwa rodzaje pracy:

- W_{obj} – pracę objętościową związaną ze zmianą objętości układu
- W^* – pracę nieobjętościową: każdy rodzaj pracy inny niż związany z powiększaniem lub pomniejszaniem objętości

Praca maksymalna jaką możemy uzyskać podczas izotermicznego rozprężania gazu (rozprężanie zachodzi w stałej temperaturze). Wynosi:

$$W_{obj} = -pdV$$

Podczas izotermicznego rozprężania gazu praca objętościowa może być wymieniana w sposób odwracalny i nieodwracalny



W_{obj} będzie maksymalna, gdy maksymalne będzie ciśnienie działające z zewnątrz na tłok. Wówczas siła przeciwdziałająca rozprężeniu jest największa i wysiłek potrzebny do wypchnięcia tłoka jest maksymalny. Ciśnienie zewnętrzne (P_z) - nie może być większe od ciśnienia gazu pod tłokiem, gdyż wtedy sprężałoby gaz zamiast pozwolić mu się rozprężyć. Zatem, gaz wykona maksymalną pracę, gdy ciśnienie zewnętrzne będzie nieskończenie mało mniejsze od ciśnienia gazu w układzie – taka sytuacja jest stanem równowagi mechanicznej.

Gaz wykonuje maksymalną pracę w stanie równowagi mechanicznej.

Gdy układ znajduje się w stanie równowagi mechanicznej, nieskończenie małą zmianę ciśnienia możemy spowodować odwrócenie procesu. Mówimy, że stan równowagi jest odwracalny.

Proces odwracalny - jest to proces, którego kierunek możemy odwrócić zmieniając jakąś wielkość o nieskończenie małą wartość.

Układ wykonuje maksymalną pracę objętościową, gdy ciśnienie zewnętrzne P_z , jest równe ciśnieniu panującemu w układzie. ($P_z = P$). Na każdym etapie rozprężania ciśnienie zewnętrzne

musi być nieznacznie mniejsze by mogło nastąpić przesunięcie tłoka. Różnica ciśnień; może być traktowane jako przypadek graniczny; proces przebiega wtedy przez szereg położonych blisko siebie kolejnych stanów równowagi. Identycznie (przez szereg stanów równowagowych) może przebiegać sprężanie gazu. Wyrażenie opisujące pracę w takich warunkach można wyrazić jako całkę z wyrażenia $-pdV$;

$$W = - \int P dV$$

ponieważ z równania stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

W przemianie izotermicznej, wielkość pracy odwracalnej określa równanie:

$$W = -nRT \int_p^k \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_k}{V_p}$$

Należy podkreślić, że praca (W) jak również ciepło (Q) zależą od drogi (sposobu przekazywania), więc nie są funkcjami stanu.

W procesie adiabatycznym,

$$pV^\kappa = const, \quad pV^\kappa = p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa \quad \text{gdzie } \kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{pV_1^\kappa}{V_2^\kappa} dV$$

Energia wewnętrzna U

Zależność U od parametrów (T, V) dla najprostszego układu (gazowego)

Układ gazowy;

- nie wymienia pracy innej niż tylko objętościową;
- nie przebiega w nim żadna reakcja chemiczna

Energia wewnętrzna takiego układu jest funkcją liczby moli n_1, n_2, \dots, n_i oraz dwóch zmiennych określających stan termiczny i mechaniczny (T, V).

Jeżeli skład układu jest stały (układ zamknięty), $n = const$, to zmiana energii wewnętrznej będzie różniczką zupełną funkcji $U(V, T)$:

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

Z drugiej strony wiemy, (z I zasady termodynamiki), że zmiana energii wewnętrznej takiego układu wynosi;

$$\Delta U = Q + W_{obj}$$

czyli:

$$dU = Q_{el} - pdV$$

W procesie izochorycznym, $V = const$, stąd $dV = 0$ (np. w ogrzewaniu lub chłodzeniu) zmianę energii wewnętrznej dU , określa pochodna:

$$dU = Q_{el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

stąd

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$ wyraża ilość ciepła, jakie wymienia układ z otoczeniem przy jednostkowej zmianie temperatury, w stałej objętości, czyli *pojemność cieplną układu w stałej objętości*, oznaczaną jako C_V . Pojemność cieplna jest wielkością ekstensywną, np. 100g wody ma pojemność cieplną 100 razy większą niż pojemność cieplna 1g wody, gdyż wymaga dostarczenia lub oddania 100 razy więcej energii w postaci ciepła by osiągnąć tę samą temperaturę co 1g wody. Często posługujemy się pojęciem molowej pojemności cieplnej, $C_{V,m}$. *Molowa pojemność cieplna w stałej objętości jest pojemnością cieplną jednego mola* (nazywana również ciepłem molowym) i jest wielkością intensywną (tak jak wszystkie wielkości molowe). Pojemność cieplna 1g substancji nosi nazwę właściwej pojemności cieplnej (lub ciepła właściwego). Ciepło właściwe wody w temperaturze pokojowej wynosi $4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wyrażenie: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ [J/K] nadaje prosty sens fizyczny, pochodnej energii wewnętrznej - wyrażający zależność energii wewnętrznej układu od temperatury, w warunkach stałej objętości:

Molowa pojemność cieplna gazu doskonałego (ciepło molowe $C_{V,m}$)

Pojemność cieplną jedno atomowego gazu doskonałego można obliczyć uwzględniając wzór na wartość jego energii wewnętrznej. Na energię wewnętrzną (U) takiego gazu składa się tylko energia kinetyczna ruchu postępowego (translacyjnego). Wiemy, że energia kinetyczna jednego atomu o masie m wynosi;

$$E_K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii, średnia energia każdego z członów wynosi;

$$\frac{1}{2}kT, \quad \text{gdzie } k \text{ jest stałą Boltzmana}$$

stąd średnia energia atomu wynosi $\frac{3}{2}kT$, a średnia energia jednego mola atomów wynosi $\frac{3}{2}RT$ (R - stała gazowa). Całkowita energia wewnętrzna jednego mola gazu doskonałego, wynosi:

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

gdzie $U_m(0)$ - oznacza molową energię wewnętrzną gdy $T = 0$, stąd:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \cdot 8.31 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= 12.48 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = C_V \end{aligned}$$

Gdy gaz składa się z cząsteczek wieloatomowych (ułożonych w sposób nieliniowy) oprócz ruchu translacyjnego w trzech wymiarach, cząsteczki mogą wykonywać rotację wokół trzech osi. Pojawia się (zgodnie z zasadą ekwipartycji energii) nowy wkład energii pochodzący od rotacji, $E_R = \frac{3}{2}RT$. Dla cząsteczek liniowych $\frac{2}{2}RT$. Całkowita energia wewnętrzna (dla cząsteczek nieliniowych) wynosi wtedy:

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT = 2 \cdot 8.31 = 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

stąd pojemność cieplna:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R$$

i odpowiednio dla gazu składającego się z wieloatomowych cząsteczek liniowych;

$$\begin{aligned} U_m &= U_m(0) + \frac{5}{2}RT \\ C_{V,m} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8.31 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

Energia wewnętrzna gazu wieloatomowego o nie liniowych cząsteczkach rośnie dwa razy szybciej z temperaturą i pojemność cieplna jest dwa razy wyższa, w porównaniu do gazu jednoatomowego. Na wartość energii wewnętrznej, składa się (w przypadku cząsteczek wieloatomowych) również człon pochodzący od energii ruchu oscylacyjnego, jednakże ten rodzaj energii nie można opisać w sposób klasyczny, gdyż energia związana z ruchem oscylacyjnym jest kwantowana. Wyrażenie na średnią energię oscylatora o częstości n ma postać:

$$U_m = U_m(0) + \frac{N_A \cdot h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

gdzie h - stała Planca

Udział oscylacyjny w molowej pojemności cieplnej gazu rośnie, ze wzrostem temperatury od zera do granicznej wartości $(3n - 5)R$ dla cząsteczek zbudowanych z n atomów ułożonych liniowo lub $(3n - 6)R$ dla cząsteczek nieliniowych. Dla takich gazów jak N_2, H_2, O_2 , temperatury charakterystyczne oscylacji są na tyle wysokie, że w pobliżu temperatury 300K udział oscylacji w cieple właściwym jest znikomy. Dla gazów jednoatomowych (He, Ar itp.) energia rotacji i energia oscylacji są oczywiście równe zeru, stąd molowe pojemności cieplne (ciepło molowe, $C_{V,m}$) są równe $(3/2)R$. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego zawiera dodatkowy wyraz pochodzący od oddziaływań między cząsteczkowych. Wielkość oddziaływań zależy od temperatury, co odbija się na pojemności cieplnej gazu rzeczywistego. Doświadczalnie wyznaczona zależność molowej pojemności cieplnej od temperatury przyjmuje na ogół następującą postać:

$$C_V = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \left[\frac{J}{K \cdot mol} \right]$$

a, b, c, d - są doświadczone

Molowa pojemność cieplna ciał stałych i cieczy

Atomy, jony czy cząsteczki, stanowiące elementy strukturalne kryształu, pozbawione są swobody translacji i zazwyczaj również swobody rotacji. Zmiana energii wewnętrznej kryształu ze zmianą temperatury następuje w pierwszym rzędzie poprzez zwiększenie amplitudy ruchów oscylacyjnych. elementy budowy kryształu znajdujące się w węzłach sieciowych oscylują wokół swoich położenia równowagi. Teorię ciepła właściwego kryształów, w których występuje tylko oscylacje opracował A. Einstein (1907). Założył że kryształ można traktować jako zbiór oscylatorów harmonicznym, drgających niezależnie od siebie w trzech kierunkach przestrzeni, wszystkie z tą samą częstością ν . Molową pojemność cieplną przedstawia jako sumę trzech jednakowych wyrażeń, w których energia jest funkcją θ_{osc}/T , gdzie $\theta_{osc}=h\nu/k$. Według tej teorii molowa pojemność cieplna prostych substancji krystalicznych rośnie ze wzrostem temperatury od zera do wartości $3R$. Teoria Einsteina tłumaczy dobrze empiryczną regułę sformułowaną przez Dulonga i Petita, według której molowe pojemności cieplne pierwiastków wynoszą w przybliżeniu $25JK^{-1}$, jak również wyjaśnia odstępstwa od tej reguły (np. dla diamentu) oraz stwierdzone doświadczalnie zmniejszanie się C_V w miarę obniżania temperatury.

Zależność zmian energii wewnętrznej od temperatury, prawo Kirhchoffa

Pojemność cieplną można wykorzystać do obliczenia zmian energii wewnętrznej ze zmianą temperatury układu w stałej objętości. Z równania:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

wynika, że $dU = C_V dT$ (w stałej objętości)

$$U = \int C_V dT + const$$
$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Powyższa zależność zwana prawem Kirhchoffa, pozwala obliczyć zmiany energii wewnętrznej układu zamkniętego towarzyszące zmianie temperatury, jeżeli znana jest zależność C_V od temperatury.

Dla znacznej liczby substancji, wartości $C_{V,m}$ zostały wyznaczone doświadczalnie w szerokim zakresie temperatur. Wyniki przedstawia się zazwyczaj jak już wcześniej wspomniano w postaci:

$$C_V = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$

W praktyce dla niewielkich przedziałów temperatury, przyjmuje się średnią wartość ciepła molowego, wtedy

$$\Delta U = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V \Delta T$$

z powyższego równania wynika, że gdy pojemność cieplna praktycznie nie zależy od temperatury w zakresie, który nas interesuje, to mierzalna zmiana temperatury ΔT powoduje mierzalną zmianę energii wewnętrznej ΔU . ponieważ, jak wcześniej wykazano zmianę energii wewnętrznej można utożsamiać z ciepłem dostarczonym w stałej objętości $\Delta U = Q_V$, stąd $Q_V = C_V \Delta T$.

Relacja ta stanowi podstawę prostego sposobu wyznaczania pojemności cieplnej substancji. Dostarczamy znaną ilość ciepła do próbki (np. elektrycznie) i rejestrujemy wywołany wzrost temperatury. Stosunek dostarczonego ciepła do wzrostu temperatury jest pojemnością cieplną substancji.

Zależność energii wewnętrznej układu od objętości w warunkach izotermicznych

Zależność energii wewnętrznej układu od objętości w warunkach izotermicznych opisuje następujący wzór:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Wzór ten wskazuje, że w stałej temperaturze energia wewnętrzna układu utworzonego z gazu doskonałego nie zależy od objętości.

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= -p + T \frac{nR}{V} \\ &= -p + p = 0. \end{aligned}$$

W stałej temperaturze energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości.

Wniosek ten (Gay-Lussaca) został potwierdzony przez doświadczenie Joule'a.

Doświadczenie. Joule'a

W kalorymetrze umieszczono zbiornik złożony z dwóch części oddzielonych kranem. W jednej części zamknięty był gaz badany, zbliżony swoimi własnościami do gazu doskonałego; w drugiej części panowała próżnia. Po otwarciu kranu gaz przepływał do ewakuowanej części zbiornika, wypełniając całą jego objętość, lecz temperatura kalorymetru nie ulegała zmianie (zmiany temperatury obserwuje się w doświadczeniu z gazem wyraźnie odbiegającym od gazu doskonałego). Ponieważ w tym procesie (układem są obie części tak, że objętość układu pozostaje stała) stwierdzono, że prowadzi do wniosku, że Energia wewnętrzna U nie zależy od objętości (gazu doskonałego).