TERMODYNAMIKA

Termodynamika chemiczna ilościowym opisem efektów energetycznych towarzyszących przemianom oraz przewidywaniem możliwości samorzutnego przebiegu dowolnych, pomyślanych przemian a także opisem ilościowym układów, które w wyniku takich przemian osiągnęły stan równowagi. Aby poprawnie posługiwać się podejściem termodynamicznym należy opanować specyficzne słownictwo termodynamiki. Definiowanie pojęć rozpoczniemy od pojęcia układu. Jest to w termodynamice pojęcie pierwotne, w zasadzie niedefiniowalne, tak jak punkt w geometrii. **Układ** jest to ściśle określony obiekt badań (lub ciało/zespół ciał poddanych naszej obserwacji albo też część przyrody, której właściwości lub zachowanie się podczas przemiany mamy zamiar badać). Wszystko to co się znajduje poza układem nazywamy **otoczeniem** (resztą świata). W zależności od relacji pomiędzy układem, a otoczeniem wyróżnia się w termodynamice układy zamknięte (nie wymieniają z otoczeniem masy) i otwarte (wymieniają z otoczeniem masę). Jeżeli między układem a otoczeniem nie dochodzi do przepływu masy i energii, wówczas układ taki określa się mianem układu izolowanego. Każdy układ izolowany jest zatem układem zamkniętym, natomiast nie każdy układ zamknięty będzie układem izolowanym. Wśród układów zamkniętych możemy wyróżnić układy adiabatyczne (nie wymieniają masy i ciepła, mogą wymieniać pozostałe formy energii) oraz izotermiczne (swobodnie wymieniają wszystkie formy energii, nie wymieniają masy).

Poszczególne jednolite części układu, oddzielone od innych wyraźnymi powierzchniami granicznymi nazywamy **fazami** tego układu (np. lód, woda ciekła, para wodna). Zasadniczo wyróżniamy 3 typy faz: gazowa, ciekła, i stała. Przejście dowolnej fazy układu z jednego stanu skupienia w inny nazywamy **przemianą fazową.**

Aby jednoznacznie określić **stan układu** (opisać układ pod względem termodynamicznym) musimy podać szereg liczbowych informacji o układzie, np. wartość ciśnienia (p) temperaturę (T), objętość (v), liczbę moli składników w układzie (n), liczbę faz, stężenia składników w każdej z faz itd. Wielkości, których wartości liczbowe określają stan układu nazywamy parametrami stanu. Parametry mogą być intensywne i ekstensywne. Parametry intensywne (np.: temperatura, stężenie, ciśnienie) nie zależą od wielkości układu i przy łączeniu elementów w układ nie są addytywne. Parametry ekstensywne (np.: objętość, masa) zależą od wielkości układu i są addytywne.

Wśród parametrów opisujących układ należy zwrócić uwagę na pracę i ciepło. **Praca** jest podstawowym pojęciem w termodynamice. Pracę wykonujemy, gdy przesuwamy ciało pokonując przeciwstawną siłę. Wielkość pracy określa iloczyn przebytej drogi i siły przeciwdziałającej ruchowi. 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.

Energię układu (zamkniętego) można zmieniać na 2 sposoby: przenosząc ją jako pracę i/lub jako ciepło. Formułę tą definiuje I zasada termodynamiki:

$$\Delta U = Q + W,$$

Zmiana energii wewnętrznej układu jest równa sumie pracy wykonanej przez układ bądź nad układem i ciepła dostarczonego lub oddanego przez układ. Pierwsza zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii. Energii nie można stworzyć ani zniszczyć, można ją tylko

przenosić z jednego układu do drugiego, zmieniając ewentualnie formę w jakiej jest ona wymieniona pomiędzy układami.

ENTALPIA

Przemiany, z którymi się najczęściej spotykamy przebiegają w otwartych naczyniach, pod stałym ciśnieniem, a więc w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Tylko dość rzadko reakcje chemiczne prowadzimy w warunkach izotermiczno-izochorycznych (w stałej temperaturze i w stałej objętości) tj. w masywnych zamkniętych zbiornikach. W trakcie procesu prowadzonego w warunkach izotermiczno-izobarycznych efektowi cieplnemu przemiany towarzyszy zmiana objętości układu.

Dla przykładu w czasie termicznego rozkładu 1 mola $CaCO_3$ pod ciśnieniem 1 bar (1000 hPa) i w temp 800°C w wyniku wydzielenia CO_2 jego objętość rośnie o 89 dm^3.

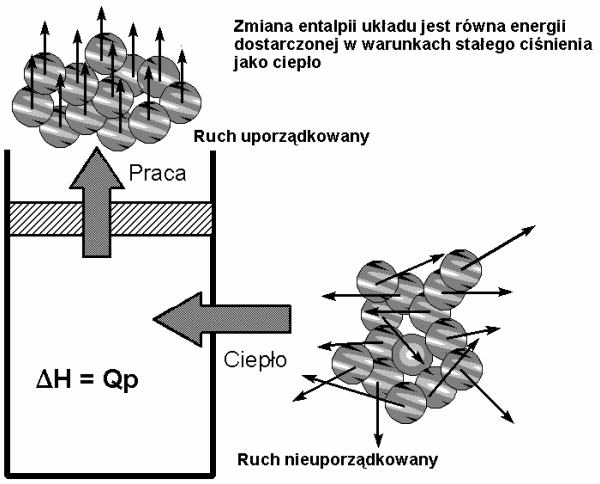
$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$$

W trakcie przemiany układ (mol $CaCO_3$) pobiera z otoczenia energię na sposób ciepła i jednocześnie wykonuje na tymże otoczeniu pracę objętościową. Tak więc na skutek powiększenia objętości układu część ciepła powraca do otoczenia jako wykonana na nim praca. Inny przykład to spalanie tristearynianu glicerolu do CO_2 i H_2O zachodzące np.: w naszym organizmie:

$$2\ C_{57}H_{110}O_{6(aq)} + 163\ O_{2(g)} \rightarrow 114\ CO_{2(g)} + 110\ H_2O_{(c)}$$

W reakcji tej następuje wydzielanie energii na sposób ciepła oraz zmniejszenie objętości układu równoważne zanikowi 49 moli gazu. W tym wypadku układ produkuje energię na sposób ciepła i jednocześnie otoczenie wykonuje pracę objętościową na układzie.

By uniknąć komplikacji, jaką stanowi konieczność uwzględniania w bilansie energii procesu (np. reakcji) pracy objętościowej wprowadzono funkcję stanu zwaną **entalpią**, której zmiana wywołana procesem zachodzącym pod stałym ciśnieniem jest równa ciepłu wymienionemu przez układ z otoczeniem.



Rys. 1. ENTALPIA - efekt cieplny procesu zachodzącego w warunkach izobarycznych (pod stałym ciśnieniem)

Gdy proces zachodzi pod stałym ciśnieniem i nie jest wykonywana inna praca poza pracą objętościową ($p\Delta V$), zależność między zmianą ciepła i energii wewnętrznej układu możemy opisać równaniem:

$dU = dQ - p \times dV$ (w przypadku zmiany nieskończenie małej)

lub możemy opisać wyrażeniem

$\Delta U = Q_p - p \times \Delta V$ (w przypadku zmiany skończonej),

Q_p – ciepło przemiany

Entalpię, H, układu definiuje zależność

$$H = U + pV$$

gdzie:

U - energia wewnętrzna układu, pV ze znakiem + lub -

p – ciśnienie panujące w układzie

V – objętość układu

Jeżeli więc jedyną pracą wykonaną przez układ jest praca objętościowa, to:

$\Delta H = Q_p$ pod stałym ciśnieniem.

Równość ta oznacza, że **ciepło wymienione przez układ pod stałym ciśnieniem równe jest sumie zmiany energii wewnętrznej tego układu i pracy wykonanej przez rozszerzający się układ przeciwko stałemu ciśnieniu zewnętrznemu.** W przypadku reakcji gazu doskonałego, w której ciepło jest wytwarzane lub zużywane ΔH jest związane z ΔU w następujący sposób.

$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, RT$ bo $pV = nRT$

gdzie Δn oznacza zmianę liczby moli cząsteczek składnika gazowego w reakcji.

Tabela 1. Entalpie różnych procesów

Przejście	Proces	Symbol
Przemiana fazowa	Faza $\alpha \rightarrow$ faza β	$\Delta H_{p..f}$
Topnienie	$s \rightarrow c$	ΔH_{top}
Parowanie	$c \rightarrow g$	ΔH_{par}
Sublimacja	$s \rightarrow g$	ΔH_{sub}
Mieszanie cieczy	czyste $\rightarrow$ roztwór	ΔH_{miesz}
Rozpuszczanie.	$s \rightarrow$ roztwór	ΔH_{roz}
Hydratacja	$X + (g) \rightarrow X\ (aq)$	ΔH_{hydr}
Atomizacja	cząsteczka (s, c, g) $\rightarrow$ atomy (g)	ΔH_{at}
Jonizacja	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-\ (g)$	ΔH_{jon}
Przyłączenie elektronu	$X\ (g) + e^+(g) \rightarrow X^-\ (g)$	$\Delta H_{p.e}$
Reakcja	substraty $\rightarrow$ produkty	ΔH_r
Spalanie	związki (s,c,g) $O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O\ (c,g)$	ΔH_{sp}
Tworzenie	pierwiastki $\rightarrow$ związek	ΔH_{tw}
Aktywacja	substraty $\rightarrow$ kompleks aktywny	ΔH^+

Zgodnie z tym co podano wcześniej, entalpia (ΔH) jest równa energii wymienionej przez układ pod stałym ciśnieniem jako ciepło (Q_p): $\Delta H = Q_p$. Zatem jeśli do układu mogącego zmieniać swą objętość doprowadzi się pod stałym ciśnieniem 200 kJ ciepła to jego entalpia wzrośnie o 200 kJ co możemy zapisać: $\Delta H = 200$ kJ. Jeśli natomiast badany proces

jest egzotermiczny i towarzyszy mu przekazanie do otoczenia 300 kJ energii na sposób ciepła to $\Delta H = -300$ kJ.

Reakcji egzotermicznej odpowiada zmniejszenie entalpii układu $\Delta H = - | \Delta H_r < 0$. Reakcji endotermicznej odpowiada wzrost entalpii układu $H = + | H_r > 0$. Możemy to zapisać:

$$S_1 + S_2 \rightarrow P_1 + P_2 \qquad \Delta H = + 300 \text{ kJ}$$

albo $$S_1 + S_2 + 300 \text{ kJ} \rightarrow P_1 + P_2$$

Proces egzoenergetyczny prowadzony w warunkach izotermiczno-izobarycznych powoduje netto przepływ energii z układu do otoczenia ($\Delta U < 0$). Analogicznie dla procesu endoenergetycznego $\Delta U > 0$. Proszę zwrócić uwagę na słowo netto. Chodzi o sumę Q i W.

Zmianę entalpii można obliczyć łącząc stwierdzenie $\Delta H = Q$ pod stałym ciśnieniem z definicją molowej pojemności cieplnej pod stałym ciśnieniem ($C_{p,m}$)

$$\Delta H = C_{pm} \times \Delta T \qquad \text{gdy } p = \text{const}$$

Przykład:

Jak zmieni się entalpia, jeżeli 180 g H_2O (n = 10 moli) ogrzeje się od 20 °C do 90 °C .

$\Delta H = n\, C_{pm}\, \Delta T$

Dane: n = 10, C_{pm} dla wody = 75,3 J × K^{-1} × mol^{-1}; ΔT= 70 K

$\Delta H = 10 \times (75{,}3 \text{ J} \times K^{-1} \times mol^{-1})\ (70K)$

$\Delta H = 753 \times 70 \text{ J} \times mol^{-1} = 52\,710 \text{ J} \times mol^{-1} = 52{,}71 \text{ kJ/mol}$

Entalpia układu jest funkcją stanu co oznacza że jej wartość, nie zależy od drogi, po której układ doszedł do danego stanu. Stąd można powiedzieć np.:, że efekt cieplny reakcji przebiegającej w danym kierunku jest równy efektowi cieplnemu reakcji odwrotnej z przeciwnym znakiem (prawo Lavoisiera i Laplace'a):

$$A + B \rightarrow C + D \qquad \Delta H = + 68$$
$$C + D \rightarrow A + B \qquad \Delta H = - 68$$

Dobrze to ilustruje efekt cieplny procesu parowania i skraplania wody. Zamiana cieczy w parę i odwrotnie pary w ciecz należy do tzw. przemian fazowych, a bardziej ogólnie do przemian fizycznych. Do tego typu przemian zaliczamy także topnienie, krzepnięcie czy sublimację.

ΔH_{par} H_2O w temp 25° C = 44 kJ, co możemy zapisać także jako równanie termochemiczne:

$$H_2O_{(c)} \rightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = + 44 \text{ kJ}$$

Oznacza to, że aby zamienić pod ciśnieniem 1 bar 18 g (1 mol) H_2O ciekłej w parę należy dostarczyć 44 kJ energii na sposób ciepła. Jest to bardzo wysoka wartość, bo np. dla metanu (CH_4 = 16 g) ΔH_{par} = 8,2 kJ × mol^{-1}. Wysokie ciepło parowania H_2O wynika z jej struktury. W H_2O ciekłej poszczególne cząsteczki są ze sobą powiązane wiązaniami wodorowymi, które należy zerwać aby wodę przeprowadzić w parę. Do zerwania wiązań zawsze jest konieczna energia. Przemianą fazową odwrotną do parowania jest skraplanie:

$$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(c)} \qquad \Delta H = - 44 \text{ kJ} \times mol^{-1}$$

Efekt cieplny jest równy co do wielkości i odwrotny co do znaku jak dla procesu odwrotnego tj. parowania. Proces jest przy tym silnie egzotermiczny. Egzotermiczność ta jest powodem,

dla którego oparzenia parą są tak poważne, gdyż wydzielana energia przekazana zostaje skórze. Jest to jednak też bardzo pożyteczne, gdyż pocąc się możemy regulować temperaturę ciała. H_{topn} dla H_2O = + 6.01 kJ × mol^{-1} w 0°C co oznacza, że do zamiany 18 g H_2O w postaci lodu do H_2O ciekłej potrzebne jest tylko 6 kJ energii na sposób ciepła. Zauważmy, że ΔH_{topn} jest dużo niższa niż ΔH_{par} H_2O. W czasie topnienia nie są rozrywane wiązania wodorowe. W czasie parowania muszą być rozerwane, a jest ich dużo.

stałe → ciecz = para

$\Delta H_{subl} = \Delta H_{topn} + \Delta H_{par}$

Łatwo można dowieść, że równania: H = Q i H = U + pV są ze sobą zgodne. Pierwszą zasadę termodynamiki możemy zapisać jako:

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

Jeśli proces przebiega w warunkach izochorycznych (stała objętość) wtedy wartość $p\Delta V = 0$ i wyrażenie przyjmuje postać:

$$\Delta U = Q_p$$

Jeśli procesy przebiegają w warunkach izobarycznych (jak np. w żywym organizmie) tj. przy stałym ciśnieniu wtedy:

$\Delta U = Q_p - p\Delta V$ gdzie Q_p - ciepło przemiany

Wyliczamy z niego wartość Q_p

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_k - U_{pocz}) + p\,(V_k - V_{pocz}) = (U_k + p \times V_k) - (U_{pocz} + p \times V_{pocz})$$

Ponieważ wyrażenie U + p V to entalpia H , wtedy:

$$H_k = U_k + p \times V_k$$

zaś $H_{pocz} = U_{pocz} + p \times V_{pocz}$

stąd $Q_p = Hk - H_{pocz} = \Delta H$

i ostatecznie $Q_p = \Delta H$

Tak więc zmiana entalpii układu jest równa ciepłu wymienionemu przez układ pod stałym ciśnieniem. Bezwzględnej wartości entalpii nie można wyznaczyć bo brak punktu odniesienia. Ponieważ interesują nas zwykle zmiany entalpii a nie jej wartość absolutna, przyjęto dla niej pewien umowny układ odniesienia. Przyjęto mianowicie, ze entalpia substancji prostej w jej najbardziej trwałej postaci w temp 298 K i pod ciśnieniem 1 bar (warunki standardowe) jest równa zeru, zaś molowa entalpia związku, zwana entalpią tworzenia ΔH^o_{tw}, jest zmianą entalpii towarzyszącą powstawaniu 1 mola związku z pierwiastków w warunkach standardowych. Wartość ΔH dla entalpii tworzenia 1 mola związku oznacza się symbolem ΔH^o_{tw298} lub ΔH^o_{tw}

Entalpia reakcji chemicznych (ΔH_r)

Dział termodynamiki zajmujący się badaniem efektów cieplnych reakcji chemicznych nazywa się termochemią. Termochemia dostarcza nam informacji koniecznych do śledzenia zmian energii w reakcjach zachodzących w żywych organizmach i w procesach przemysłowych. Informacje te są także potrzebne do określenia składu równowagowego ustalającego się w toku reakcji chemicznej. Jak rozumieć ΔH_r. Rozpatrzmy reakcję:

$$CH_{4(g)} + 20_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(c)} \qquad \Delta H = -890kJ$$

Oznacza to, że gdy 1 mol gazowego CH_4 reaguje z 2 molami gazowego O_2 powstaje 1 mol gazowego CO_2 i 2 mole ciekłej wody. Entalpia układu maleje o 890 kJ i gdy reakcja przebiega pod stałym ciśnieniem wydziela się do otoczenia 890 kJ energii na sposób ciepła. Wydajność reakcji wynosi 100%, stany skupienia podane są w równaniu; reakcja zachodzi w warunkach izobaryczno-izotermicznych.

Liczbowa wartość entalpii reakcji zależy od warunków w jakich reakcja przebiega. Chemicy uznali za wygodne podawanie wartości entalpii reakcji w uzgodnionym stanie standardowym i w dowolnie określonej temperaturze. Za stan standardowy substancji przyjmujemy czystą substancję pod ciśnieniem dokładnie równym 1 bar czyli 10^5 Pa (dawniej 1 atmosfery czyli 1013 hPa). Dla przykładu: standardowym stanem H_2 jest czysty H_2 pod ciśnieniem 1 bar, standardowym stanem $CaCO_3$ czysty $CaCO_3$ pod ciśnieniem 1 bara.
Koniecznie należy sprecyzować stan fizyczny rozpatrywanej substancji. Możemy mówić o trzech różnych stanach standardowych etanolu: w fazie stałej, w ciekłej i w gazowej (parze), odpowiadających czystemu etanolowi stałemu, ciekłemu lub gazowanemu, w każdym wypadku pod ciśnieniem 1 bara. Temperatura nie wchodzi w definicję stanu standardowego i możemy mieć amoniak w stanie standardowym w temp. 100 czy 200 czy 400 K. Przyjęto jednak, by wartości liczbowe w tablicach podawać dla temp. 25°C czyli 298,15 K. Tak więc gdy w równaniu termodynamicznym podajemy wartość $\Delta H°$, zawsze mamy na myśli zmianę entalpii następującą, gdy substraty w swoich stanach standardowych ulegają przemianie w produkty w ich stanach standardowych. Np. równanie termochemiczne.

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(c)} \qquad \Delta H° = -572\ kJ$$

mówi nam, że gdy 2 mole H_2 w postaci czystego wodoru pod ciśnieniem 1 bar reagują z 1 molem O_2 w postaci czystego tlenu pod ciśnieniem 1 bar tworząc 2 mole ciekłej wody pod ciśnieniem 1 bar, przy czym zarówno przed reakcją, jak i po reakcji temperatura układu w którym proces przebiegał wynosiła 25°C. Entalpia układu zmalała o 572 kJ, a zatem pod stałym ciśnieniem wydzieliło się do otoczenia 572 kJ energii na sposób ciepła.

Zdefiniujemy dokładniej standardową entalpię reakcji $\Delta H_r°$ zgodnie z zaleceniami IUPAC. Standardowa entalpia reakcji przedstawia entalpię reakcji opisanej danym równaniem chemicznym i zachodzącej w warunkach standardowych.

Albo jeszcze inaczej. Standardowa entalpia reakcji $\Delta H°_r$ jest równa sumie standardowych entalpii tworzenia produktów i substratów, w której każdy wyraz jest pomnożony przez współczynnik stechiometryczny odpowiedniego reagenta (dodatni dla produktu i ujemny dla substratu).

$$\Delta H°r = \Sigma\ n\ \Delta H°_{tw}\ (\text{produkty}) - \Sigma\ n\ \Delta H°_{tw}\ (\text{substraty})$$

Standardowa entalpia tworzenia, $\Delta H°tw$, substancji przedstawia standardową entalpię reakcji, w której 1 mol danej substancji tworzy się z pierwiastków w ich stanach podstawowych.
Pod pojęciem stan podstawowy pierwiastka rozumiemy najtrwalszą w panujących warunkach jego odmianę (np.: As - arsen szary, Hg – ciecz, J – stały, O_2 – gaz, C – grafit, H_2 – gaz, P – fosfor czarny, S – siarka rombowa, Sn - cyna biała, N_2 – gaz, Br_2 – ciecz).

Standardowa entalpia spalania $\Delta H°_{sp}$ jest entalpią spalania 1 mola substancji. Spalanie prowadzimy gdy C przeprowadzony jest w $CO_2(g)$ H w $H_20(c)$ a N w $N_2(g)$. Proces prowadzi się w bombie kalorymetrycznej. Wartości standardowych entalpii spalania podano w tabeli 2. Do oceny przydatności paliw wykorzystuje się tzw. entalpię właściwą, którą wyraża się w kJ × g^{-1}. Entalpia spalania 1g paliwa dla wodoru wynosi - 142 kJ × g^{-1} a dla metanu tylko - 55 kJ × g^{-1}. Stąd wodór jest lepszym paliwem do rakiet. Dla porównania $\Delta H°_{sp}$ H_2 = - 286 kJ × mol^{-1} zaś $\Delta H°_{sp}$ CH_4 = - 890 kJ × mol^{-1}.

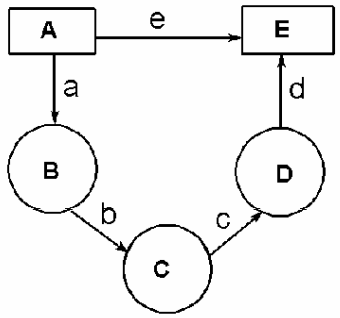
Tabela 2. Wartości standardowych entalpii tworzenia (ΔH^o_{tw}) i spalania (ΔH^o_{sp}), standardowej entropii (S°), i molowej pojemności cieplnej ($C_{p,m}$) dla wybranych związków

	$\Delta H°_{tw}$ kJ × mol^{-1}	**S°** J × K^{-1}× mol^{-1}	**$C_{p,m}$** J × K^{-1}× mol^{-1}	**$\Delta H°_{sp}$** kJ × mol^{-1}
Grafit	0	5,740	8,527	-393,51
Diament	+1,895	2,377	6,113	-395,40
$CO_2(g)$	-393,51	213,74	37,11	
Metan	-74,81	186,26	35,31	-890
Etanol	-277,69	160,7	111,46	-1368
kwas octowy	-484,5	159,8	124,3	-875
Kwas mlekowy	-694,0			-1344
α-D-glukoza	-1274			-2808
Glicyna	-532,9	103,5	99,2	-969
$N_2(g)$	0	191,61	29,125	
N(g)	+472,70	153,30	20,786	
NO(g)	+90,25	210,76	29,844	
C(g)	+716,68	158,10	20,838	
CO(g)	-110,53	197,67	29,14	-283,2
$H_2(g)$	0	130,684	28,824	-286,0
H(g)	+217,97	114,71	20,784	
$H_2O(g)$	-241,82	188,83	33,58	

Entalpię reakcji można składać, wynika to z faktu, że entalpia jest funkcją stanu. Tak więc entalpię interesującej nas reakcji możemy złożyć ze znanych nam entalpii innych reakcji.

$\Delta H°_{AB} + \Delta H°_{BC} + \Delta H°_{CD} + \Delta H°_{DE} = \Delta H°_{AE}$ jeśli p = const i w = w_{obj}.

Można to opisać następującym stwierdzeniem znanym jako **prawo Hessa**. Standardowa entalpia reakcji jest równa sumie standardowych entalpii reakcji, na jakie można rozłożyć daną reakcję. Pod warunkiem, że wszystkie przemiany prowadzimy w tych samych warunkach.
Prawo Hessa umożliwia nam obliczenie efektu cieplnego każdej pomyślanej reakcji.



PRAWO HESSA: standardowa entalpia reakcji jest równa sumie standardowych entalpii reakcji, na jakie można rozłożyć daną reakcję

Pod warunkiem, że procesy a - e prowadzimy w takich samych warunkach

Rys. 2.

Entalpia wiązania dotyczy 1 mola substancji. W tablicach chemicznych ma zawsze wartość dodatnią. Przyjmujemy, że entalpia ta ma znak dodatni gdy wiązanie ulega zerwaniu i ujemny gdy wiązanie powstaje, natomiast wartości liczbowe są identyczne. $\Delta H°_r$ jest równa różnicy energii wiązań produktów i substratów.

Energia wiązania w substancji AB jest to energia wymieniona między układem, a otoczeniem podczas rozpadu mola AB na atomy A i B (lub podczas tworzenia się mola AB z atomów A i B). Łączna energia wiązań w A_nB_m jest sumą energii wszystkich wiązań między A i B z uwzględnieniem ich krotności (energie A-B i A=B są różne!). W ramach termodynamicznej konwencji znakowania przyjmuje się, że:

Rozpad wiązania: $A — B \rightarrow A + B$ $\Delta H > 0$

Tworzenie wiązania: $A + B \rightarrow A — B$ $\Delta H < 0$

Posługując się tablicą energii wiązań można oszacować entalpię reakcji (błąd dochodzi do 10%) przebiegających wyłącznie w fazie gazowej, opierając się na cyklu przemian zakładających rozpad wszystkich wiązań w cząsteczkach substratów, a następnie na tworzeniu, z atomów, wiązań w cząsteczkach produktów.

<u>*Przykład 2*</u>

Obliczyć entalpię reakcji: $4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2\,N_{2(g)} + 6\,H_2O_{(g)}$ *na podstawie energii wiązań.*
N—H (390 kJ), O=O (499 kJ), N≡N (947 kJ), H—O (465 kJ)

Rozwiązanie

Zakładamy, że w pierwszym etapie rozpada się 12 moli wiązań pojedynczych N—H (z 4 moli NH_3) oraz 3 mole wiązań podwójnych O=O (z 3 moli tlenu). Do rozpadu wiązań trzeba energię dostarczyć (stąd ΔH dodatnie). W etapie drugim powstają 2 mole wiązań potrójnych N≡N (synteza dwóch moli N_2) i 12 moli wiązań pojedynczych H—O (synteza 6 moli H_2O). W czasie powstawania wiązań energia się wydziela (stąd ΔH ujemne)

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2\,N_{2(g)} + 6\,H_2O_{(g)}$$

$\Delta H_x = [(12 \times 390) + (3 \times 499) – (2 \times 947) – (12 \times 465)] = -1297$ kJ

Odpowiedź: Entalpia reakcji wynosi – 1297 kJ.

Przykład 3

Wykorzystując wartość średnich entalpii wiązań i wartości entalpii przejść fazowych oblicz zmianę entalpii towarzyszącą następującej reakcji chemicznej

$$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(c)}$$

Z równania reakcji wynika, że zachodzi ona w fazie gazowej. Oznacza to, że C stały przechodzi w C gazowy (ciepło przemiany fazowej, dodać), H cząsteczkowy przechodzi w H atomowy (entalpia wiązania, dodać), podobnie dla tlenu. W cząsteczce metanolu gazowego powstają wiązania C-H, C-O, O-H. Powstawaniu tych wiązań towarzyszy wydzielanie energii na sposób ciepła . (wartości z tablic)

$C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}$	$\Delta H = 700$ kJ	$\mathbf{C_{(s)} \rightarrow C_{(g)}}$	**$\Delta H = 700$ kJ**
$2\ H_{2(g)} \rightarrow 4\ H$	$\Delta H = 870$ kJ	**H–H**	**$\Delta H = 435$ kJ**
$½\ O_{2(g)} \rightarrow O$	$\Delta H = 250$ kJ	**O=O**	**$\Delta H = 500$ kJ**

	+ 1829 kJ		

utworzenie wiązań	C-H (w CH_3) = -1236 kJ (412 × 3)		C – H	$\Delta H = 412$ kJ
	C – O	- 36 kJ	C – O	$\Delta H = 36$ kJ
	O – H	- 463 kJ	O – H	$\Delta H = 463$ kJ

		- 2059 kJ		

Reakcja przebiega w fazie gazowej, zatem musimy uwzględnić ciepło przemiany fazowej:

$$CH_3OH_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(c)} \qquad \Delta H_{skraplania} = -38\ kJ$$

Suma trzech entalpii w 3 etapach wynosi:

$$\Delta H_r = + 1829 – 2059 – 38 = - 277\ kJ$$

Zależność entalpii reakcji od temperatury - prawo KIRCHHOFFA.

Często jest tak, że znamy wartość entalpii w temperaturze 25°C, a chcemy wiedzieć jaka będzie entalpia np. w temperaturze ciała ludzkiego, czyli w 37°C, lub też w temperaturze 1°C. Podobnie możemy rozważyć czy synteza NH_3 z N_2 i H_2 będzie reakcją bardziej czy mniej energochłonną w temperaturze 450°C. Oczywiście najdokładniej określimy entalpię wykonując pomiary. Jednak często kosztownych pomiarów możemy uniknąć. **Równanie Kirchhoffa** umożliwia nam obliczanie wartości standardowej entalpii reakcji w dowolnej temperaturze bez konieczności dokonywania bezpośrednich pomiarów.

Rozpatrzmy następujący przykład:

$$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(c)}$$

Wartość $\Delta H°r$ dla tej reakcji jest podana w tablicach dla temperatury 25°C

Standardowa entalpia reakcji to różnica molowych entalpii tworzenia (($\mathbf{\Delta H°_{tw}}$) produktów i substratów:

$$\Delta H^{\circ} r = \underbrace{2H^{\circ}{}_{(H_2O,c)}}_{produkty} - \underbrace{2H^{\circ}{}_{(H_2,g)} + Hm_{(O_2,g)}}_{substraty}$$

Gdy reakcja przebiega w wyższej temperaturze wartości molowych entalpii wszystkich reagentów są wyższe. Wtedy nowa wartość H_r‘ dla wyższej temp. będzie równa:

$$\Delta H^{\circ} r' = \underbrace{2H^{\circ'}{}_{(H_2O,c)}}_{produkty} - \underbrace{2H^{\circ'}{}_{(H_2,g)} + H^{\circ}{}_{(O_2,g)}}_{substraty}$$

gdzie znak prim (‘) oznacza wartość w nowej temperaturze

Zwiększenie molowej entalpii reagentów opisuje równanie:

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

gdzie: $C_{p,m}$ - jest molową pojemnością cieplną reagenta pod stałym ciśnieniem,
ΔT - różnica temperatury

Możemy więc napisać, że:

$$\Delta H_r°‘ = \Delta H_r° + \Delta Cpr\ \Delta T$$

gdzie: $\Delta H°_r$ - entalpia reakcji w temp 25°C (lub inna znana)
ΔH_r °’ - entalpia poszukiwana w temperaturze innej niż 25°
ΔT - różnica temperatur

$\Delta Cp,r = \Sigma\ n\ Cp,m_{(produktów)} - \Sigma\ n\ Cp,m_{(substratów)}$
$\Delta Cp,r$ - różnica między sumami molowych pojemności cieplnych produktów i substratów.

Związek między entalpiami reakcji wyrażony równaniem (przy założeniu, że w badanym zakresie temperatury wartości ciepła molowego są b. podobne)

$$\Delta H_r° ’ = \Delta H_r° + \Delta Cpr \times \Delta T$$

znany jest pod nazwą prawa KIRCHHOFFA

Ogólną postać Kirchhoffa otrzymujemy uwzględniając zależność ciepeł molowych reagentów od temperatury

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ}{}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_{p,r} \cdot dT$$

całkuje się w granicach od T do 298

Korzystając z prawa Kirchhoffa, możemy obliczyć wartość standardowej entalpii reakcji w jednej temperaturze, znając entalpię tej reakcji w innej temperaturze i molowe pojemności cieplne reagentów.

Przykład 4

Standardowa entalpia tworzenia ΔH^{o}_{tw} $H_2O_{(g)}$ wody w fazie gazowej w temp 25°C wynosi - 241,82 kJ × mol^{-1}. Obliczyć jej wartość w temp. 100°C

Reakcja tworzenia wody przebiega wg następującego równania:

$$H_2 + 1/2\ O_2 \Rightarrow H_2O$$

Molowe pojemności cieple wynoszą odpowiednio:

$C_{p,m}$ (H_2O) = 33,58 J × K^{-1} × mol^{-1}
$C_{p,m}$ (H_2) = 28,84 J × K^{-1} × mol^{-1}
$C_{p,m}$ (O_2) = 29,37 J × K^{-1} × mol^{-1}
$\Delta Cp,r = C_{p,m}(H_2O) - [C_{p,m}(H_2) + ½\ C_{p,m}(O_2)]$
$\Delta Cp,r$ = - 9,95 J × K^{-1} × mol^{-1}
ΔT = 75 K

$$\Delta H_r\ °' = \Delta H_r^0 + \Delta Cp,r \times \Delta T$$

$\Delta H_r°'$ = -241820 J + (-9,95 J × K^{-1} × mol^{-1} × 75 K) = (-241820 – 746,25) J × mol^{-1} = = -242 566 J × mol $^{-1}$ = - 242,566 kJ × mol^{-1}

Przykład 5

Standardowa entalpia tworzenia amoniaku w fazie gazowej w temperaturze 25 ^{0}C wynosi – 46 kJ / mol. Obliczyć jej wartość w temperaturze 127 ^{0}C jeżeli molowe pojemności cieplne reagentów wynoszą:

$C_{p,m.}$($NH_{3(g)}$) = 35 J x K^{-1} x mol^{-1}
$C_{p,m.}$ ($N_{2\ (g)}$) = 29 J x K^{-1} x mol^{-1}
$C_{p,m.}$ ($H_{2(g)}$) = 28 J x K^{-1} x mol^{-1}

Rozwiązanie:

Reakcja tworzenia amoniaku przebiega wg następującego równania:

$$N_2 + 3\ H_2 \Rightarrow 2NH_3$$

dla powstawania 1 mola NH_3:

$$1/2\ N_2 + 3/2H_2 \Rightarrow NH_3$$

Stąd $\Delta H\ C_{p,r} = C_{p,m.}$ ($NH_{3(g)}$) – [1 /2 $C_{p,m.}$($N_{2(g)}$) + 3/2 $C_{p,m.}$ ($H_{2\ (g)}$)]
$\Delta H\ C_{p,r}$ = 35 – [1/2 × 29 + 3/2 × 28] J × K^{-1} × mol^{-1}= -21,5 J × K^{-1} × mol^{-1}
ΔT = 102

$$\Delta H_r^{0'} = \Delta H_r^0 + \Delta C_{p,r} \times \Delta T$$

$\Delta H_r^{0'}$ = - 46 000 J × mol^{-1} + (- 21,5 J × K^{-1} × mol^{-1} × 102 K) = (-46000 – 2193) J × mol^{-1} = = - 48 193 J × mol^{-1} = - 48,193 kJ × mol^{-1}

MOLOWA POJEMNOŚĆ CIEPLNA

Średnia molowa pojemność cieplna (C) jest to stosunek zmiany energii wewnętrznej układu ΔU zawierającego 1 mol substancji do przyrostu temperatury ΔT, który tę zmianę wywołał. Albo inaczej jest to ilość energii, którą należy dostarczyć do układu aby jego temperatura wzrosła o 1 K. Wartość molowej pojemności cieplnej zależy od warunków prowadzenia przemiany. Dotyczy to zwłaszcza gazów i tylko w bardzo niewielkim stopniu ciał stałych (nie zmieniają objętości w sposób istotny). Stąd też wyróżniamy molową pojemność cieplną w stałej objętości $C_{v,m}$ i molową pojemność pod stałym ciśnieniem $C_{p,m}$. Molową pojemność cieplną w stałej objętości $C_{v,m}$, nazywamy ilość ciepła która w danej temperaturze T jest potrzebna do ogrzania 1 mola substancji (w stałej objętości) o 1 K.

$$\overline{C_{v,m}} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$$

Aby otrzymać wartość molowej pojemności cieplnej $C_{v,m}$ w temperaturze T, musimy zmniejszyć przedział temperatur ΔT do wartości nieskończenie małej, a więc obliczyć granicę.

$$C_{v,m} = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$$

Granica ta przy ustalonej wartości jednej zmiennej jest pochodną cząstkową.
C_V jest więc pochodną cząstkową energii wewnętrznej względem temperatury w stałej objętości.

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

Analogicznie molową pojemnością cieplną pod stałym ciśnieniem $C_{p.m}$ nazywamy ilość ciepła, która w danej temperaturze T jest potrzebna do ogrzania 1 mola substancji, pod stałym ciśnieniem), o 1K.

$$C_{p,m} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

$$C_{p,m} = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

$$C_{p,.m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

C_p jest pochodną cząstkową entalpii względem temperatury pod stałym ciśnieniem. Gaz ogrzewany pod stałym ciśnieniem (izobarycznie) wykonuje dodatkową pracę przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu. Molowa pojemność cieplna gazu doskonałego pod stałym ciśnieniem $C_{p,m}$ musi być więc większa od molowej pojemności przy stałej objętości $C_{v,m}$. Ponieważ praca wykonana przez 1 mol gazu doskonałego w czasie jego rozprężania przy izobarycznym ogrzewaniu o 1 stopień jest równa stałej gazowej R wobec tego możemy napisać

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad \text{albo} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

Wartości C_p i C_v zależą od temperatury tzn. do ogrzania 1 mola substancji w danych warunkach potrzeba na ogół różnej ilości ciepła w zależności od tego czy ogrzewamy tę substancję w zakresie temperatur 10-20°C czy też 600 - 700°
W badaniach kalorymetrycznych wykorzystuje się często tzw. właściwą pojemność cieplną (c_p), która jest definiowana jako ta ilość ciepła jaką należy dostarczyć aby ogrzać 1 gram ciała o 1 K. Jednostką ciepła właściwego (c_p) jest $J \times g^{-1} \times K^{-1}$, a molowej pojemności cieplnej ($C_{p,m}$ i $C_{v,m}$) $J \times mol^{-1} \times K^{-1}$

Zadanie
Jak zmieni się ΔU 100 g H_2O po ich ogrzaniu o 5 °K w stałej objętości. $C_{v,m}$ = 75 $J \times K^{-1} \times mol^{-1}$.

Korzystamy ze wzoru: $\mathbf{\Delta U = n \times C_{v,m.} \times \Delta T}$
n- liczba moli wody = 100 : 18 = 5,55 $\Delta T = 5K$

zatem $\Delta U = 5{,}55\ mol \times 75 \times J \times K^{-1} \times mol^{-1} \times 5\ K$
$\Delta U = 2{,}1\ kJ$

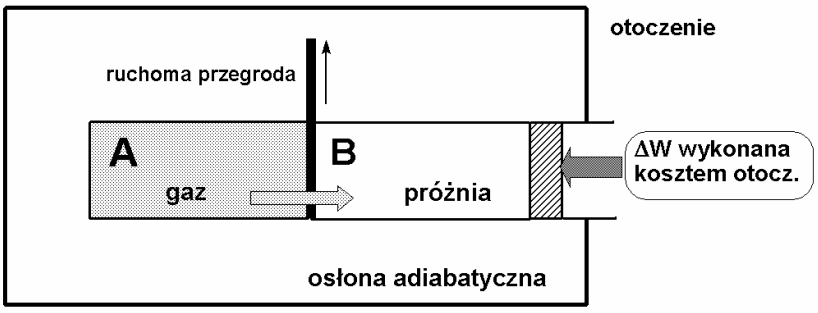
ENTROPIA

Max Planck wszelkie możliwe do pomyślenia procesy podzielił na 3 grupy:

1. Procesy samorzutne, wykazujące naturalną tendencję do zachodzenia. W ich wyniku układy zbliżają się do stanu równowagi wewnętrznej i do stanu równowagi z otoczeniem.
2. Procesy niesamorzutne, to takie, które nie wykazują naturalnej tendencji do zachodzenia. W ich wyniku układ oddala się od stanu równowagi.
3. Procesy odwracalne, będące granicznymi pomiędzy procesem samorzutnym (naturalnym) i niesamorzutnym (nienaturalnym). Tego typu proces jest przemianą doskonale zrównoważoną. W trakcie takiego procesu układ i otoczenie są zawsze w stanie równowagi. Jest to więc ciąg stanów równowagi.

Proces uważamy za odwracalny, jeżeli może zachodzić w pewnym kierunku, jak i w przeciwnym nie pozostawiając zmian w otoczeniu. Do procesów odwracalnych zalicza się procesy kołowe, w których układ powraca po każdym cyklu do stanu wyjściowego bez wywołania zmian w otoczeniu.

Procesem quasi-statycznym jest np. izobaryczne rozprężanie gazu (Rys. 3). Tłok porusza się nieskończenie powoli, bez tarcia, ciśnienie gazu jest w każdej chwili równe ciśnieniu zewnętrznemu. Procesy odwracalne są procesami wyidealizowanymi. Ruch wahadłowy nie jest dokładnie odwracalny, pokonując opory tarcia część energii stale rozprasza się w postaci ciepła. Nie jest więc zachowany warunek nie wprowadzania zmian w otoczeniu. Procesy odwracalne quasi - statyczne przebiegają bardzo powoli i mają znaczenie tylko teoretyczne. Procesy makroskopowe zachodzące w przyrodzie są zawsze nieodwracalne i dążą do stanu równowagi.



Gaz z A przechodzi do B. U nie ulega zmianie, bo W = 0. Proces jest nieodwracalny, bo nie do pomyślenia jest jego samorzutne odwrócenie. Można przywrócić stan wyjściowy przesuwając tłok. Wtedy na układzie zostanie wykonana praca ΔW. Jeżeli U ma być stałe , wtedy po wykonaniu w/w pracy układowi należy zabrać ciepło równoważne ΔW w temperaturze T (ΔW = - ΔQ). Gaz traci entropię ΔS = ΔQ/T. Tyle samo entropii zyskuje otoczenie. Gaz wrócił do stanu początkowego, ale entropia otoczenia wzrosła o wartość wytworzoną pierwotnie przy nieodwracalnym procesie rozprężania gazu.

Rys. 3.

Koniecznie trzeba pamiętać, że w termodynamice określenie "samorzutny" nie ma żadnego związku z szybkością procesu. Oznacza to tylko tendencję do zachodzenia danego procesu. Niektóre samorzutne procesy zachodzą bardzo szybko np. wytrącanie osadu AgCl w reakcji HCl i $AgNO_3$. Inne np. rozkład benzenu na C i H będący reakcją samorzutną w

normalnych warunkach nie zachodzi z zauważalną szybkością i benzen może stać na półce wiele lat.

Zastanówmy się, dlaczego pewne procesy przebiegają samorzutnie, inne zaś nie. Przyczyną tego nie jest tendencja układu do zmniejszania swojej energii. Przywołajmy tu choćby doświadczenia Gay Lusacca. Rozprężanie gazu do próżni zachodziło spontanicznie i nie powodowało zmiany temperatury układu gdyż cząsteczki gazu poruszały się nadal z tą samą prędkością.

Siłą napędową procesów samorzutnych jest tendencja energii i materii do zwiększania stanu nieuporządkowania. Przykładem ilustrującym tendencją materii do zwiększania stanu nieuporządkowania jest wspomniane już samorzutne rozprężanie gazu i wypełnianie przez gaz całej objętości zbiornika. Zjawisko odwrotne - skupianie się drobin gazu w jakimś małym obszarze - jest niezwykle mało prawdopodobne, przynajmniej w układzie makroskopowym (10^{23} drobin).

Przykładem spontanicznego rozpraszania energii może być samoistne ochłodzenie gorącej bryłki metalu. W gorącej bryłce metalu atomy wykonują intensywne ruchy drgające bo mają wysoką energię oscylacji, tym wyższą im wyższa jej temperatura. Chłodniejsze otoczenie również składa się z drgających atomów ale o znacznie niższej E_{osc}. Gwałtownie drgające atomy gorącego metalu uderzając w sąsiednie atomy otoczenia przekazują im część swojej E_{osc}. Proces ten trwa do momentu aż wartości E_{osc} w układzie i otoczeniu zrównają się. Z praktyki wiemy, że szansą aby energia przepłynęła w przeciwnym kierunku tj. od chłodnego otoczenia do gorącej bryłki jest znikoma. Zatem naturalna jest tendencja rozpraszania energii. Reasumując materia i energia dążą do stanu nieuporządkowania. Możemy stąd wnosić, że w stanie równowagi danego procesu ten stan nieuporządkowania będzie maksymalny i odwrotnie w stanie dalekim od stanu równowagi, stan nieuporządkowania będzie niski. Zatem stan nieuporządkowania układu pozwoliłby nam ocenić stopień odchylenia tego układu od stanu równowagi. Aby zatem przewidzieć kierunek przemiany, trzeba znaleźć funkcję stanu będącą miarą stopnia nieuporządkowania układu. Intuicyjnie wydaje się, że funkcja ta powinna być związana z ciepłem wymienianym przez układ, gdyż wymiana energii na sposób ciepła jest przenoszeniem energii za pomocą ruchu nieuporządkowanego. Poszukiwaną funkcją stanu jest entropia. Jak energia wewnętrzna określa stan układu pod względem ilości energii, tak entropia określa go pod względem "jakości" energii, pod względem możliwości jej wykorzystania np. do wykonania pracy. Zatem stosowaną w termodynamice miarą nieuporządkowania materii i energii jest entropia. Jest to jedyne kryterium.

Wielkość entropii wprowadza się jako dogodny sposób sformułowania drugiej zasady termodynamiki i ilościowego jej ujęcia. **Druga zasada termodynamiki** mówi, że nieuporządkowanie każdego zamkniętego układu wzrasta wraz z upływem czasu.

- w układzie izolowanym procesy mogą zachodzić tylko w kierunku wzrostu entropii. W stanie równowagi entropia przyjmuje wartość stałą, maksymalną:

$\Delta S = 0$**, czyli** $S = S_{max}$

Wprowadzając pojęcie entropii, II zasadę termodynamiki można też zdefiniować jako:

W wyniku procesów samorzutnych następuje zwiększenie entropii wszechświata (rozumianego jako układ + otoczenie) albo inaczej entropia wszechświata ma tendencję do zwiększania się

Albo jeszcze inaczej „W jakimkolwiek procesie zachodzącym w układzie izolowanym entropia nie może maleć. Jest stała jeśli proces jest odwracalny, rośnie jeżeli jest nieodwracalny osiągając wartość największą w stanie równowagi**”.**

Proces nieodwracalny zawsze prowadzi do wzrostu entropii nawet wtedy gdy nie jest bezpośrednio związany z wymianą ciepła (np. rozprężanie gazu doskonałego do próżni).

Aby zatem sprawdzać czy dany proces zachodzi samorzutnie, należy jedynie obliczyć towarzyszącą mu zmianę entropii i stwierdzić, czy jest ona większa od zera. Istotne jest, by zmianę entropii obliczać dla "wszechświata" tj. nie ograniczać się do obliczenia tylko zmiany entropii układu, lecz uwzględnić również jego otoczenie jako że

$$S_{całk} = S_{ukł} + S_{otocz.}$$

i to właśnie $S_{całk.}$ rośnie w procesach samorzutnych.

Wynika z tego, że entropia samego układu może w procesie samorzutnym maleć ale wtedy zmiana entropii otoczenia znajdującego się w kontakcie termicznym z układem będzie rosła i co najmniej skompensuje spadek entropii w samym układzie. Dobrym przykładem jest tu wzrost organizmu. Stąd alternatywne sformułowanie II zasady termodynamiki: suma zmiany entropii układu i otoczenia jest dodatnia we wszystkich przemianach zachodzących samorzutnie w przyrodzie.

Entropię układu można zdefiniować na gruncie termodynamiki klasycznej (entropia termodynamiczna) lub też na gruncie termodynamiki statystycznej (entropia statystyczna). Zdefiniujmy najpierw entropię termodynamiczną. Zmiana entropii układu (w procesie izotermicznym))S jest równa ciepłu wymienianemu między układem i otoczeniem w sposób odwracalny q_{odwr} podzielonemu przez temperaturę (w skali Kelwina), w której nastąpiło to przeniesienie ciepła.

$$\Delta S = \frac{q_{odwr}}{T}$$

Przyrost entropii układu ΔS jest dodatni gdy ciepło przechodzi z otoczenia do układu, jest ujemny gdy układ przekazuje ciepło do otoczenia. Jeżeli temperatura ulega zmianie w trakcie przemiany to ilość ciepła dq_{odwr} dostarczana układowi powinna być tak mała, żeby można było przyjąć, że jego temperatura się nie zmieniła. W takim procesie, zwanym elementarnym, przyrost entropii wyraża się różniczką entropii

$$dS = \frac{dq_{odwr}}{T}$$

gdzie dq_{odwr} jest nieskończenie małą ilością energii dostarczaną do układu w sposób odwracalny jako ciepło w temperaturze T. W mianowniku równania na entropię termodynamiczną jest temperatura. Wartość tej temperatury informuje nas o już istniejącym w układzie nieporządku. Jeżeli np. do układu o znacznym nieuporzadkowaniu (a więc o wysokiej temperaturze np. 100℃ (373K) doprowadzi się 100 kJ energii na sposób ciepła to zmiana entropii wyniesie

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{100\,kJ}{373\,K} = +268\ J \times K^{-1}$$

Jeżeli z kolei tą samą ilość ciepła doprowadzimy do układu o temp 273 K to zmiana entropii wyniesie

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{100\,kJ}{273\,K} = +366\ J \times K^{-1}$$

Widać tu wyraźnie, że dodatkowy nieporządek jaki spowoduje dostarczenie do układu tej samej ilości ciepła będzie wyższy w niższej temperaturze. W wysokiej temperaturze układu jego entropia jest już i tak wysoka i import entropii będzie mało zauważalny. Możemy to porównać do kichnięcia na ruchliwej ulicy i w bibliotece.

Obliczanie zmian entropii.

Zmianę entropii wywołaną izotermicznym rozprężaniem gazu doskonałego od objętości V_p do V_k obliczamy ze wzoru.

$$\Delta S = n\,R \ln \frac{V_k}{V_p}$$

Drugim procesem, którego wpływ na entropię rozważymy, jest wzrost temperatury układu. Intuicyjnie wyczuwamy, że entropia wtedy rośnie bo chaos cieplny jest większy. Jeżeli założymy, że pojemność cieplna układu nie zależy od temperatury, w interesującym nas zakresie temperatur to zmiana entropii układu wywołana zmianą jego temperatury od T_P do T_K w stałej objętości wynosi:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_k}{T_p}$$

a pod stałym ciśnieniem $\Delta S = C_p \ln \frac{T_k}{T_p}$

Trzecim pospolitym procesem, dla którego obliczamy zmianę entropii jest zmiana stanu skupienia: topnienie, wrzenie. Jeżeli proces topnienia zachodzi pod stałym p, możemy utożsamić ciepło dostarczone z przeniesieniem entalpii. W tym wypadku entalpii topnienia.

$$\Delta S_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} \qquad \Delta S_{par} = \frac{\Delta H_{par}}{T_w}$$

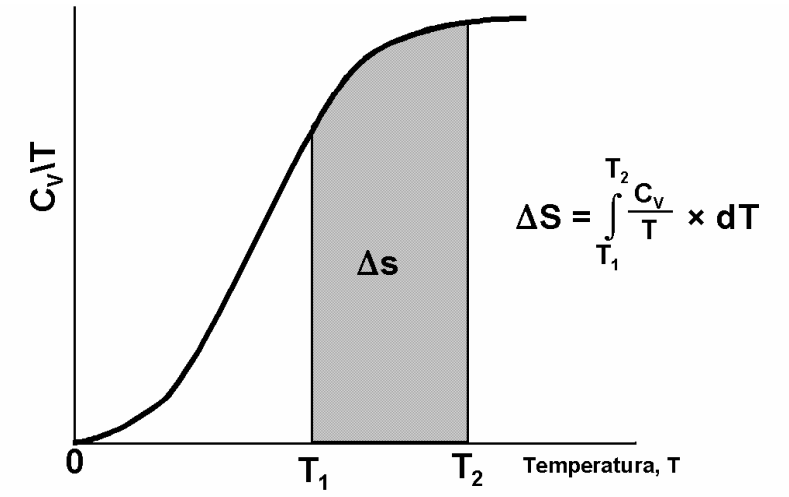
Wartość ΔS będzie oczywiście dodatnia

Entropia jakiegoś ciała rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Aby obliczyć przyrost entropii w zakresie temperatur T_1 do T_2 dzielimy w myśli proces dostarczania ciepła na nieskończenie wielką liczbę etapów, w których wymienia się tak małe ilości ciepła dq_{odwr}, że temperatura układu pozostaje praktycznie stała. Dla każdego z tych etapów zmiana entropii wynosi

$$dS = \frac{dq_{odwr}}{T}$$

Całkowita zmiana entropii przy ogrzaniu ciała od T_1 do T_2 (tu w stałej objętości) stanowi sumę wszystkich kolejnych przyrostów dS, którą obliczamy jako całkę z dq_{odwr}/T w granicach od T_1 do T_2

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{odwr}}{T}$$



Całkowita zmiana S(ΔS) towarzysząca zmianie temp. od T_1 do T_2 jest polem między krzywą C_V/T a osią temperatury, zawartym między T_1 a T_2

Rys. 4.

Jeżeli rozpatrujemy 1 mol jakiejś substancji a ogrzewanie prowadzimy przy zachowaniu stałego ciśnienia to

$$dq_{odwr} = C_p \times dT$$

gdzie C_p oznacza molową pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu. Możemy więc napisać dla 1 mola

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\, dT$$

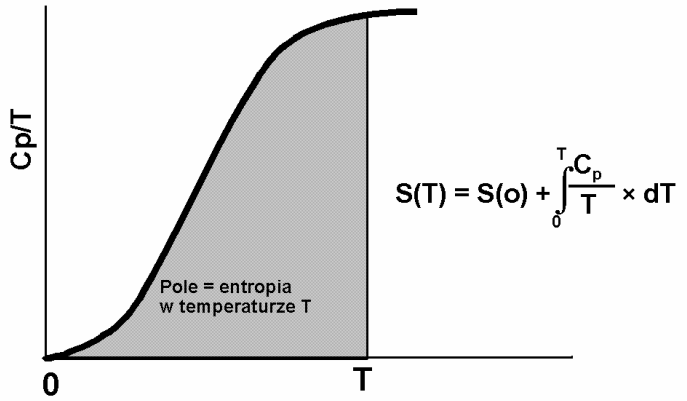
Jeżeli zakres temperatury pomiędzy T_1 a T_2 jest niezbyt duży, ciepło molowe C_p, możemy przyjąć za stałe i przeprowadzić całkowanie

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \frac{T_2}{T_1} \quad \text{przy stałym p}$$

$$\Delta S = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_v \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Przy stałym v}$$

W szerokim zakresie temperatur koniecznie jest jednak uwzględnienie zależności C_p od temperatury.

Obliczanie wartości entropii absolutnej



Entropię absolutną oblicza się rozciągając pomiary Cp w pobliże temperatury zera bezwgl. i wyznaczając powierzchnię pod krzywą Cp/T = f(T) od zera do temperatury T.

Rys. 5.

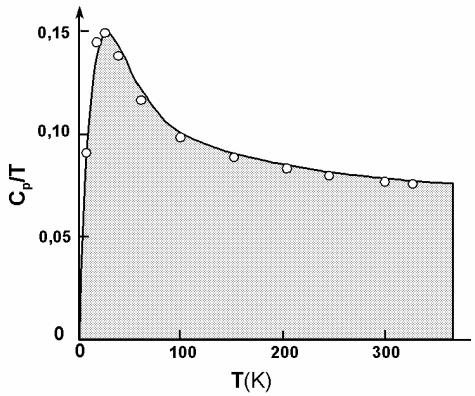
Entropię substancji wyznacza się przez pomiar pojemności cieplnej, poczynając od zadanej temperatury w dół do temperatury tak bliskiej 0°K, jak to jest możliwe. Z danych tych oblicza się entropię ze wzoru

$$S_{(T)} = S_{(0)} + \int_{o}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

Jeżeli poniżej temperatury, dla której oblicza się entropię, zachodzą przemiany fazowe (topnienie), to do wartości całki należy dodać zmiany entropii wywołane tymi przemianami. Każda przemiana wnosi udział

$$\Delta S_{p..f.} = \frac{\Delta H_{p.f.}}{T_{p.f.}}$$ gdzie T_{pf} - temperatura przemiany fazowej

Wartość entropii czyli wartość wyrażenia $\int_{o}^{T} \frac{C_p}{T} \times dT$ możemy określić metodą graficzną (rys. 6). Po dokonaniu pomiarów C_p sporządza się wykres C_p/T jako funkcji temperatury (lub alternatywnie wykres C_p jako funkcję ln T) i sumując pola poszczególnych figur obliczamy w ten sposób wartość entropii.



Obliczanie entropii siarki romb. W temp 368,6 K (w sposób przybliżony)

Rys. 6.

Tabela . Wartości C_p siarki rombowej w różnych temperaturach

T [K]	C_p [J/mol × K]	$\frac{C_p}{T}$ [J/mol × K^2]	$\frac{C_p}{T} \times dT$
15	1,30	0,0866	0,649
30	4,50	0,150	1,774
40	6,08	0,152	1,51
60	8,72	0,145	2,97
80	10,90	0,136	2,81
100	12,80	0,128	2,64
140	15,88	0,133	4,82
180	18,43	0,102	4,30
220	20,25	0,092	3,88
260	21,56	0,083	3,50
320	23,16	0,072	4,65
368,6	24,42	0,066	3,35

$S_{368,6K}$ = 36,85 J/K × mol

Standardowa entropia reakcji

Różnicę entropii produktów i substratów znajdujących się w stanie standardowym nazywamy standardową entropią reakcji ΔS^o_r.

$$\Delta S^o_r = \sum n \times S^o m \text{ (produkty)} - \sum n \times S^o m \text{ (substraty)}$$

$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(g)}$ $\Delta H^o_r = -527\ kJ \times mol^{-1}$

ΔS^o_r = Suma entropii produktów (2 H_2O) - suma entropii substratów ($2H_2$ i O_2)

Standardowe molowe entropie reagentów: $S^o\ (H_2O_{(g)}) = 70\ J \times k^{-1} \times mol^{-1}$

$S^o\ O_{2(g)} = 205\ J \times k^{-1} \times mol^{-1}$ $S^o\ H_{2\ (g)} = 131\ J \times k^{-1} \times mol^{-1}$

$$\Delta S^o_r = \sum n \times S^o m \text{ (produkty)} - \sum n \times S^o m \text{ (substraty)}$$

$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(g)}$

(2 × 131 + 205) 2 × 70

467 140

$\Delta S^o_r = 140 - 467 = -327\ J \times k^{-1} \times mol^{-1}$

$\Delta S_u = -327\ J \times k^{-1} \times mol^{-1}$

Przytoczony przykład pokazuje, że utworzenie wody z dwóch gazów wiąże się ze zmniejszeniem entropii. Tyle, że wynik ten może być trochę zaskakujący bo reakcja H_2 z O_2 jest samorzutna co powinno pociągać za sobą wzrost entropii, a nie jej spadek bo popadniemy w konflikt z drugą zasadą termodynamiki. Konfliktu z II zasadą nie ma jeśli pamiętamy, że o samorzutności procesu decyduje całkowita zmiana entropii układu i otoczenia razem

wziętych. Obliczony spadek entropii dotyczy tylko układu. Popatrzmy co się dzieje w otoczeniu.

Wartość entalpii tej reakcji wynosi ΔH^o_r = -527 kJ × mol^{-1} . Jeżeli ΔH^o_r jest ujemna to jest eksport entropii do otoczenia, ΔS otoczenia jest wtedy dodatnia

$$\Delta S_{ot} = + \frac{\Delta H^\circ_r}{T}$$

$$\Delta S_{ot} = \frac{\Delta H^\circ_r}{T} = \frac{527\ kJ \times mol^{-1}}{298\ K} = 1{,}92 \times 10^3\ J \times K^{-1} \times mol^{-1}$$

$\mathbf{\Delta S_{ot} = 1920\ J \times K^{-1} \times mol^{-1}}$

$\Delta S_{całk} = \Delta S_{ukł} + \Delta S_{otocz.}$

$\Delta S_{r\ całk}$ = -327 J × K^{-1} × mol $^{-1}$ + 1920 J × K^{-1} × mol^{-1} = 1590 J × K^{-1} × mol^{-1}

a więc całkowita zmiana entropii układu i otoczenia jest dodatnia. Proces jest zatem samorzutny.

Wartość entropii absolutnej (entropii wg III zasady termodynamiki) nazywanej zwykle entropią w danej temperaturze zależy od ciśnienia. Pod wysokim ciśnieniem mniejsza. Właśnie dlatego podaje się w tablicach wartości standardowych molowych entropii S^o_m.

S^o_m – to entropia 1 mola substancji czystej pod ciśnieniem 1 bar. Wartości standardowych molowych entropii mogą odnosić się do dowolnej temperatury. Zwykle jest to temp. 298K

Substancja	$S°_m$ / (J × K^{-1} × mol^{-1})	substancja	$S°_m$ / (J × K^{-1} × mol^{-1})
GAZY		CIAŁA STAŁE	
Amoniak, NH_3	192,5	Chlorek sodu, NaCl	72,1
Azot, N_2	191,6	Diament, C	2,4
Dwutlenek węgla	213,7	Grafit, C	5,7
Hel, He	126,2	Miedź, Cu	33,2
Tlen, O_2	205,1	Sacharoza, $C_{12}H_{22}O_{11}$	360,2
Woda (para), H_2O	188,8	Węglan wapnia, $CaCO_3$	92,9
CIECZE		Woda (s)	45,0
Etanol, C_2H_5OH	160,7		
Woda (ciekła), H_2O	69,9		

Warto zwrócić uwagę na wartości entropii dla wody w jej różnych stanach skupienia, które wynoszą: woda (s) **– 45** J × K^{-1} × mol^{-1}, woda (c) **– 70** J × K^{-1} × mol^{-1}, i woda(g) **- 188.8** J × K^{-1} × mol^{-1}. Widać, że entropia rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Pojęcie entropii na gruncie termodynamiki statystycznej.

Termodynamika statystyczna wprowadziła metody badawcze, umożliwiające obliczenie wartości funkcji termodynamicznych układu z parametrów cząstkowych. Wprowadzimy pojęcie mikrostanu i makrostanu układu.

Rozważmy układ makroskopowy złożony z cząsteczek gazu w jakiejś temperaturze T; o jakiejś objętości v. Cząsteczki gazu znajdują się w coraz to nowych stanach dynamicznych. Gdyby udało nam się ustalić w danej chwili położenia i pędy (mHv) wszystkich cząsteczek układu, to znalibyśmy tzw. **mikrostan układu**. Drogą bezpośrednich pomiarów nie da się określić mikrostanu. Doświadczalnie możemy badać jedynie tzw. makrostan układu, który określony jest za pomocą makroskopowych parametrów stanu (p, T, v) Każdy obserwowalny stan układu makroskopowego (każdy makrostan) o zadanych wartościach energii wewnętrznej i objętości może powstać w wyniku różnego rozmieszczenia cząsteczek na dozwolonych (bo skwantowanych) poziomach energetycznych. Każdy makrostan układu może być zrealizowany na wiele różnych sposobów nazywanych mikrostanami układu. Liczba różnych mikrostanów dających w wyniku taki sam obserwowalny makrostan układu nazywa się prawdopodobieństwem termodynamicznym stanu układu , **w**, w – od waga statystyczna. Jeśli znamy wartość **w** to ze wzoru zaproponowanego przez Boltzmanna:

$$\mathbf{S = k_B H \ln w}$$

gdzie S – entropia, K_B - stała Boltzmanna (1.38×10^{-23} J/k)

w - prawdopodobieństwo termodynamiczne stanu układu

Aby lepiej zrozumieć powyższe stwierdzenia przeanalizujmy najprostszy możliwy układ: fragment sieci krystalicznej utworzonej z 5 molekuł jednoatomowych. Załóżmy dla uproszczenia, że oscylują one z identycznymi częstościami tylko wzdłuż jednej współrzędnej gromadząc energię oscylacji, której dozwolone wartości podaje wzór

$E_{osc} = h \times \nu\ (v + ½\ )$

E_{osc} jest skwantowana v - może przebierać wartości: 0, 1, 2,.....N

Najniższa możliwa E_{osc} każdej molekuły dla v = 0 wynosi:

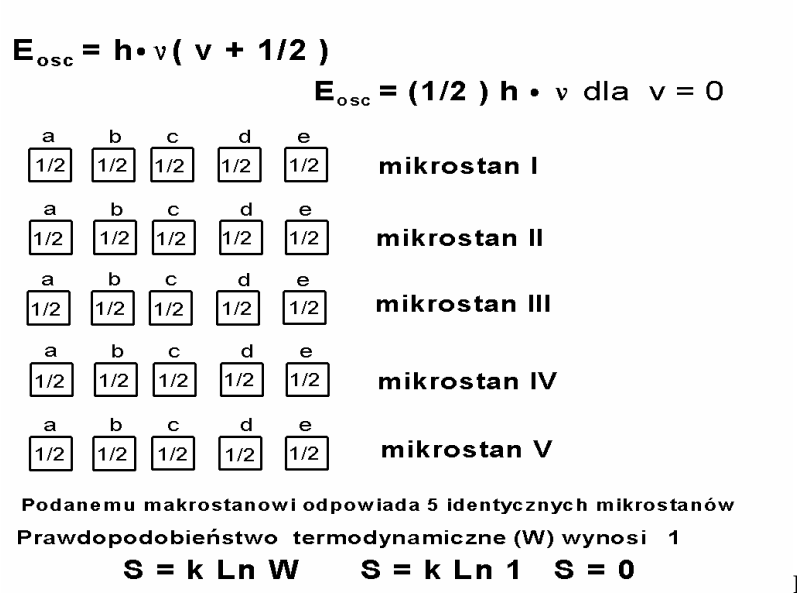
$E_{osc} = h \times \nu\ (v + ½\ )$ $E_{osc} = h \times \nu\ (0 + ½\ )$ $E_{osc} = (½)\ h \times \nu$

Natomiast najniższa możliwa energia oscylacyjna układu (5 molekuł) wynosi:

$$\mathbf{E_0 = 5 \times \frac{1}{2} h\nu = \frac{5}{2} h\nu}$$

Makrostan układu o najniższej możliwej energii (dla najniższej liczby kwantowej v=0) jest możliwy do zrealizowania tylko na jeden sposób, ponieważ wszystkie molekuły są w stanie kwantowym v = 0. Podanemu makrostanowi odpowiada 1 mikrostan. Mówimy, że prawdopodobieństwo termodynamiczne takiego układu = 1 (bo się składa z 5 identycznych mikrostanów). Wtedy entropia wynosi zero bo

$$\mathbf{S = k_B H \ln 1 = 0}$$



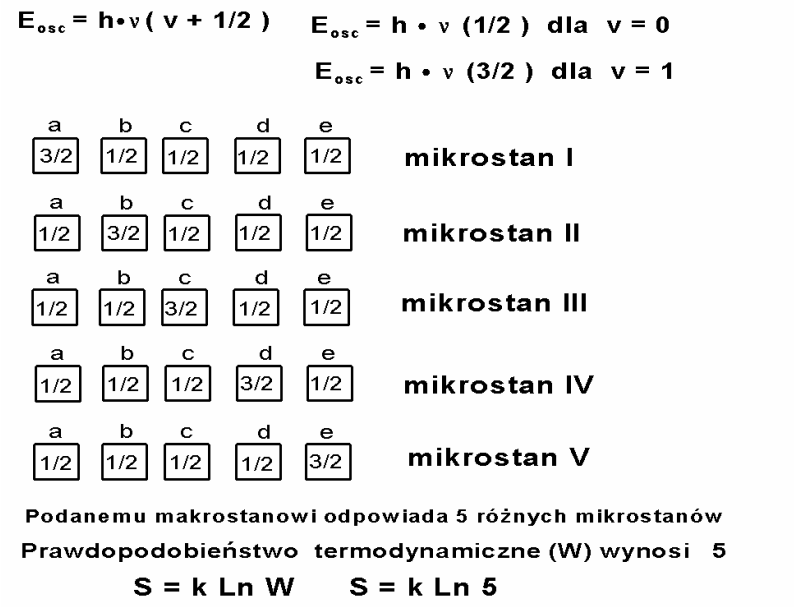
Rys. 7.

Następny możliwy zasób energii układu wynosi:

$$E_1 = 3\frac{1}{2}h\nu$$

Więcej bo teraz E_{osc} jest liczona dla dwu stanów kwantowych:: v = 0 i dla v = 1
Część molekuł ma v = 0, część v = 1
$E_{osc} = h \times \nu\ (0 + ½)$ dla v = 0 i $E_{osc} = h \times \nu\ (1 + ½)$ dla v =1

Teraz jednak makrostanowi temu odpowiada pięć różnych mikrostanów. Zapiszemy je schematycznie jak na rys. 8.



Rys. 8.

$$S = k_B \times \ln w$$

W pierwszym z mikrostanów molekuła a jest w stanie kwantowym ν = 1 i gromadzi energię $\varepsilon_{osc} = \frac{3}{2}h\nu$, zaś pozostałe molekuły są w stanach kwantowych ν = 0 gromadząc energię $\varepsilon_{osc} = \frac{1}{2}h\nu$. W drugim mikrostanie druga molekuła jest w stanie kwantowym ν = 1 a pozostałe .... itd. Zauważ, że łączna energia każdego, mikrostanu jest taka sama i równa 3 ½ hν. Kolejny makrostan o energii E_2 = 4,5 hν może być realizowany przez 15 różnych mikrostanów (kombinacje 0,1, 2). Z rozwiązań tych wynikają dwa wnioski ogólnie prawdziwe:

1: Prawdopodobieństwo termodynamiczne stanu układu rośnie wraz ze wzrostem energii wewnętrznej układu. Liczba różnych mikrostanów rośnie wraz ze wzrostem objętości układu.

2: Prawdopodobieństwo termodynamiczne stanu układu rośnie wraz ze wzrostem liczby drobin.

Już w przeciętnych temperaturach prawdopodobieństwo termodynamiczne stanu układu makroskopowego zawierającego 10^{20} - 10^{25} molekuł jest liczbą niewyobrażalnie dużą. Każdy układ izolowany stara się osiągnąć makrostan, któremu odpowiada maksymalna możliwa (dla określonych wartości ν i v) liczba mikrostanów. Stanem równowagi jest stan o maksymalnym prawdopodobieństwie termodynamicznym. W tym ujęciu wg Boltzmanna

$S = k_B \ln w$ gdzie S – entropia, k_B - stała Boltzmanna

w - prawdopodobieństwo termodynamiczne czyli liczba mikrostanów, liczba niezależnych konfiguracji (energetycznych) w jakiej można zrealizować dany układ.

Przeanalizujemy teraz jak zmienia się prawdopodobieństwo termodynamiczne układu a więc i entropia układu zawierającego 1 mol gazu dwuatomowego podczas jego ochładzania a więc obniżania energii wewnętrznej. W miarę obniżania temperatury maleje w sposób ciągły prawdopodobieństwo termodynamiczne. W pewnej temperaturze gaz ulega skropleniu, jest skokowy spadek objętości i skokowo maleje też entropia.

Dalsze ochładzanie prowadzi do krzepnięcia cieczy. Ciecz krzepnie powstaje kryształ. Towarzyszy temu nie tylko dalszy spadek objętości ale i istotna zmiana form gromadzenia energii. Nie ma E_{trans} i E_{rot} . . Pozostaje jeszcze tylko E_{osc} węzłów sieci krystalicznej. W miarę dalszego obniżania temperatury coraz większa liczba molekuł (węzłów sieci) osiąga stan kwantowy o najniższej możliwie energii. Wreszcie w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie drobiny znajdują się w swoim kwantowym stanie podstawowym. Takiemu makrostanowi odpowiada tylko 1 mikrostan. (wszystkie molekuły są identyczne pod względem zasobu energii) Makrostan realizuje się tylko na jeden sposób. W = 1

Zatem $S = k_B H \ln w$ $S = k_B H \ln 1$ $\ln 1 = 0$ $S = 0$

Entropia molowa wszystkich czystych substancji krystalicznych prostych i złożonych, tworzących kryształy doskonałe w temperaturze zera bezwzględnego jest równa 0. Powyższe sformułowanie nosi czasami nazwę **III zasady termodynamiki**. Dzięki temu możliwe jest oznaczenie bezwzględnej wartości entropii.

Entropia jest jedyną funkcją termodynamiczną dla której można określić wartość bezwzględną a nie wyłącznie jej zmianę jak w przypadku entalpii. Tak więc obliczone przez nas zmiany entropii jakiegoś ciała po jego ogrzaniu od 0 do temperatury T stanowią entropię tego ciała w temperaturze T. Entropie standardowe S_{298} (T = 298 p = 1bar) podają tabele. Jednostką entropii jest $J \times mol^{-1} \times K^{-1}$

Druga zasada termodynamiki

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Nie każdy proces niesprzeczny z pierwszą zasadą termodynamiki daje się w rzeczywistości zrealizować. Warunki, jakie muszą być spełnione, by niesprzeczny z pierwszą zasadą proces mógł rzeczywiście przebiec, określa druga zasada termodynamiki:

Wszystkie zjawiska, jakie zachodzą samorzutnie w przyrodzie, są zjawiskami nieodwracalnymi.

Proces odwracalny, mimo że w praktyce nie daje się zrealizować, jest jednak prawdopodobny jako graniczny przypadek procesu rzeczywistego. Procesem odwracalnym jest każdy proces quasi-statyczny, w którym układ zmienia swój stan poprzez nieskończony ciąg stanów równowagi, różniących się między sobą bardzo nieznacznie (np. quasi-statyczna reakcja chemiczna, w której każdorazowo osiągnięty stan równowagi jest zaburzany wskutek wprowadzenia do układu granicznie małych ilości substratów.

Proces, w którym parametry stanu zmieniają swe wartości od x_1, x_2, x_3,....., **nazywa się procesem odwracalnym**, jeżeli istnieje proces odwrotny, w wyniku którego parametry układu przyjmują z powrotem wartości x_1, x_2, x_3 ....., przy czym proces odwrotny spełnia następujące warunki:

1) układ przechodzi podczas niego poprzez te same stany pośrednie, co w procesie pierwotnym, lecz w odwrotnej kolejności:
2) układ wymienia w trakcie tego procesu z otoczeniem ilości masy, ciepła i pracy różniące się jedynie znakiem od wymienionych w procesie pierwotnym.

Proces, który nie spełnia chociażby jednego z tych warunków, nazywa się **procesem nieodwracalnym**. Procesami nieodwracalnymi są np.: rozprężanie gazu do próżni (przy powtórnym sprężeniu trzeba zużyć więcej pracy niż się jej uzyskuje w procesie rozprężenia), przepływ masy między dwoma obszarami, w których stężenia są różne (dyfuzja), wreszcie każda reakcja chemiczna.

Procesy spontaniczne (nieodwracalne) są to procesy, które przebiegają w przyrodzie samorzutnie. Na przykład wodór i tlen łączą się procesie samorzutnym, tworząc wodę, natomiast woda nie ulega samorzutnemu rozkładowi do wodoru i tlenu. Rozkład ten można jednak spowodować, przepuszczając przez wodę prąd elektryczny, lecz trzeba w tym przypadku wykonać pracę na układzie, aby ta niesamorzutna reakcja przebiegła.

Pojęcie entropii

Aby nadać drugiej zasadzie termodynamiki postać zależności matematycznej, trzeba było wprowadzić nową funkcję, podobnie jak w celu zapisu pierwszej zasady termodynamiki potrzebne było wprowadzenie pojęcia energii wewnętrznej układu. Uczynił to R. Clausius w

1852 r., definiując **entropię.** Wyraz ten pochodzi z języka greckiego i oznacza przemianę (transformację) ciepła na pracę. Jest ona miarą rozproszenia materii i energii.

Gdy układ zamknięty o temperaturze T, jednakowej w każdym jego punkcie, wymienia z otoczeniem w procesie odwracalnym ciepło Q_{el}, wówczas entropia tego układu zmienia się o wartość dS równą:

$$\mathbf{dS = \frac{Q_{el}}{T}\ [J \times K^{-1}]}$$

gdzie Q_{el} – elementarnie mała ilość ciepła

We wzorze 1/T ogrywa rolę czynnika całkującego, a zatem Q_{el}/T jest w warunkach procesu odwracalnego jednoznaczną funkcją parametrów stanu układu. Wynika stąd, że zmiana entropii układu, spowodowana przebiegiem jakiegoś procesu, jest określona wartościami parametrów stanu układu na początku i na końcu procesu niezależnie od tego, czy proces był odwracalny czy też nieodwracalny.

Wprowadzenie do termodynamiki pojęcia funkcji S dało możliwość rozróżnienia procesów odwracalnych i nieodwracalnych. Aby ocenić, czy rozważny proces jest odwracalny, czy też nieodwracalny, należy porównać zmianę entropii układu w wyniku tego procesu (ΔS) z obliczoną dla tego procesu całką z ilorazu Q_{el}/T, gdzie Q_{el} oznacza ciepło wymienione przez układ z otoczeniem.

Treść drugiej zasady termodynamiki, można teraz ująć matematycznie: w dowolnym procesie samorzutnym przebiegającym w danym układzie jest spełniona nierówność:

$$\mathbf{dS > \frac{Q_{el}}{T}}$$

Równania te można połączyć następująco:

$$\mathbf{dS \geq \frac{Q_{el}}{T}} \qquad \text{lub} \qquad \mathbf{dS - \frac{Q_{el}}{T} \geq 0}$$

przy czym znak równości odnosi się do procesów odwracalnych, a znak nierówności -–do nieodwracalnych, samorzutnych.

Powyższą różnicę oznacza się często symbolem d_iS i nazywa produkcją entropii, związaną z przebiegiem procesu:

$$\mathbf{d_iS = dS - \frac{Q_{el}}{T}}$$

Stąd $$\mathbf{dS = d_iS + \frac{Q_{el}}{T}}$$

Ostatecznie można więc zapisać: $\mathbf{d_iS \geq 0}$

Produkcja entropii jest w procesie odwracalnym równa zeru, a w procesie nieodwracalnym samorzutnym jest większa od zera. Drugą zasadę termodynamiki można też sformułować jako zasadę wzrostu entropii.

Bardzo łatwo można wyznaczyć zmianę entropii układu następującą wskutek izotermiczno-izobarycznych przemian fazowych; w przypadku układu o liczności 1 mol oblicza się ją z równania:

$$\mathbf{dS = \frac{\Delta H_{p.f.}}{T_{p.f.}}}$$

Dla układów izolowanych lub adiabatycznie izolowanych $Q_{el} = 0$, zatem $\mathbf{dS = d_i S}$
a nierówność wyrażająca drugą zasadę termodynamikę sprowadza się do postaci: $\mathbf{dS \geq 0}$

Sens fizyczny powyższych równań można zreasumować następująco:

1. Entropia dowolnego układu, w dowolnym elementarnym procesie może się zmieniać z dwóch powodów: transportu entropii z otoczenia, w ilości określonej ilorazem Q_{el}/T, oraz produkcji entropii wewnątrz układu równej d_iS.
2. W procesach odwracalnych produkcja entropii jest równa zeru i zmiana entropii układu jest równa transportowi entropii, a zatem równa co do wielkości i przeciwna co do znaku zmianie entropii otoczenia. Sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jest równa zeru.
3. W procesach nieodwracalnych produkcja entropii jest zawsze dodatnia i sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia jako całości jest większa od zera.
4. W układzie izolowanym adiabatycznie mogą przebiegać samorzutnie tylko takie procesy, które zwiększają jego entropię.

Jeśli zmiana entropii układu, ΔS, w konkretnym procesie jest większa od całki z ilorazu Q_{el}/T, obliczonej dla tego procesu, to proces ten może przebiegać samorzutnie. Jeżeli wielkości te są równe, to proces ten nie przebiega samorzutnie; układ znajduje się w stanie równowagi względem danego procesu. Nierówność $\mathbf{dS \geq 0}$ stanowi ogólne kryterium samorzutności procesu i stanu równowagi.

Entropia jest niedogodna jako kryterium samorzutności procesów, ponieważ trzeba obliczać zmiany entropii nie tylko samego układu, lecz także otoczenia. Drugim takim kryterium dla procesów izotermiczno-izochorycznych – energia swobodna.

ENTALPIA SWOBODNA

Entropia jest jedynym kryterium samorzutności wszelkich procesów. Problem w tym, że dla danego procesu konieczne jest obliczenie zmiany entropii w układzie i w jego otoczeniu a często jest to bardzo kłopotliwe. Trudności te omija się stosując inną funkcję termodynamiczną jaką jest entalpia swobodna G.

Entalpia swobodna (nazywana dawniej potencjałem termodynamicznym) w warunkach izobaryczno-izotermicznych nosi w języku angielskim nazwę **energii swobodnej Gibbsa**, (*Gibbs free energy*) i opisuje wzorem:

$$G = H – TS$$

Nie wolno tego tłumaczyć na energię swobodną gdyż u nas energia swobodna to F = U - TS.

Energią swobodną posługujemy się gdy rozpatrujemy procesy przebiegające w stałej temperaturze i w stałej objętości (warunki izochoryczne). Energia swobodna w anglojęzycznym piśmiennictwie określana jest jako *Helmholtz free energy*. Ponieważ w praktyce częściej mamy warunki izotermiczno izobaryczne częściej korzystamy z pojęcia entalpii swobodnej.

Entalpia swobodna układu (energia swobodna Gibbsa) jest zdefiniowaną poprzez entalpię układu, entropię układu i temperaturę układu jako

$$G = H - TS$$

Znaczenie funkcji entalpii swobodnej wynika stąd, że w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem jej zmiana jest proporcjonalna do całkowitej zmiany entropii układu i otoczenia

$$\Delta G = -T\,\Delta S_{całk}$$

Ponieważ warunkiem samorzutności procesów jest zwiększenie sumarycznej entropii układu i otoczenia, zatem w stałej T i pod stałym p towarzyszy im zmniejszenie entalpii swobodnej układu.

$$\mathbf{T\Delta S_{całk} = -\Delta G}$$

To stwierdzenie stanowi klucz do zrozumienia przydatności funkcji G, gdyż pokazuje, że określenie zmiany entalpii swobodnej układu może służyć jako kryterium samorzutności procesu.

Wielkości F i G są funkcjami stanu. Termodynamika zajmuje się jedynie zmianami tych funkcji, ΔF lub ΔG, albo ich różniczkami, dF i dG. Zmiany tych funkcji mogą przyjmować następujące wartości:

$$\Delta G \leq 0, \qquad \Delta F \leq 0$$

Znak równości odnosi się do procesów odwracalnych, a znak mniejszości – do nieodwracalnych (samorzutnych). Dodatnia wartość np. ΔG świadczy o tym, że proces nie może przebiegać samorzutnie w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

Entalpia swobodna jest funkcją stanu, gdyż jest wyznaczona przez dwie funkcje stanu (entalpię i entropię) oraz przez temperaturę. Wyprowadzimy wzór na ΔG. Całkowita zmiana entropii wywołana jakimś procesem jest równa:

$$\Delta S_{całk} = \Delta S_u + \Delta S_{ot}$$

gdzie S_u i S_{ot} to odpowiednio entropia układu i otoczenia

$$\Delta S_{ot} = -\frac{\Delta H}{T} \quad \text{zatem} \quad \Delta S_{całk} = \Delta S_u - \frac{\Delta H}{T}$$

Zaletą tego wyrażenia jest to, ze $\Delta S_{całk}$ została w nim wyrażona wyłącznie za pomocą wielkości odnoszących się do układu. Pomnożymy obustronnie przez (-T). Wtedy:

$- T\Delta S_{całk} = - T\Delta S_u + \Delta H$ i jeśli $T\Delta S_{całk} = - \Delta G$ to $\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S_u}$

Wyrażenie jest prawdziwe jeśli proces przebiega w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Entalpia swobodna jest funkcją stanu i najdogodniej rozpatrywać ją jako funkcję temperatury, ciśnienia i składu chemicznego. Jak widać w równaniu na ΔG pomija się otoczenie. Reakcja może zajść spontanicznie tylko wtedy gdy ΔG ma wartość ujemną. Jeśli $\Delta G = 0$, to układ znajduje się w równowadze lub nie zachodzą w nim żadne zmiany. Reakcja nie może zajść spontanicznie, jeśli jej ΔG ma wartość dodatnią. Do przebiegu takiej reakcji konieczny jest dopływ entalpii swobodnej z zewnątrz. Zatem, jedynym kryterium samorzutności procesu jest zwiększenie wartości całkowitej entropii układu i otoczenia. Entalpia swobodna pozwala jedynie wyrazić całkowitą zmianę entropii przez właściwości samego układu i to tylko wówczas gdy proces przebiega w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Pamiętajmy, że kryterium samorzutności jest ΔG a nie $\Delta G°$.

Drugą właściwością entalpii swobodnej jest to, że wartość jej zmiany określa maksymalną pracę nieobjętościową (lub użyteczną), jakiej może dostarczyć układ w którym przebiega proces izotermiczno - izobaryczny. $W'_{(max)} = \Delta G$ pod warunkiem, że p i T są stałe. Zależność tą wyprowadza się ze wzoru: $dG = dH - TdS$

Zmiana entalpii swobodnej układu stanowi więc, tę część entalpii, która może być zamieniona na pracę użyteczną (pracę nieobjętościową). Dobrym przykładem pracy użytecznej jest praca elektryczna lub praca zmiany powierzchni.

Zmiana entalpii swobodnej w procesie chemicznym jest równa, zgodnie z prawem Hessa, sumie zmian entalpii swobodnych tworzenia jej substratów i produktów, z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych reakcji:

$$\Delta G°_{r,298} = (\Sigma v_i \Delta G°_{i,298})_{tw,prod} - (\Sigma v_i \Delta G°_{i,298})_{tw,substr}$$

Wzajemne związki między dotychczas poznanymi funkcjami termodynamicznymi można przedstawić za pomocą schematu.

$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV$$

Zazwyczaj U i F przedstawia się jako funkcje zmiennych T, V, n_i lub T, V, ξ.

Ważną cechą entalpii swobodnej jest to, że jest ona równa maksymalnej ilości pracy nieobjętościowej jakiej może dostarczyć układ w trakcie przemiany, przebiegającej w stałych warunkach ciśnienia i temperatury w procesie odwracalnym.

Z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki można wyprowadzić następujące zależności:

$$\Delta U - T\Delta S = W_{obj.od}$$

$$p\Delta V = - W_{obj.nieod}$$

Korzystając z tych zależności, można zastąpić znany wzór na entalpię swobodną w warunkach izotermiczno-izobarycznych, $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\,\Delta S$, następującą zależnością:

$\Delta G = W_{obj,od} - W_{obj \cdot nieod}$

Fakt, że ΔG wyraża wartość energii netto, czyli rzeczywiście wykorzystywaną do wykonania pracy nieobjętościowej w procesie izotermiczno-izobarycznym, jest źródłem nazwy entalpii swobodnej. Różnicę $W_{obj.od} - W_{obj \cdot nieod}$ nazywa się pracą użyteczną.

Zmiana entalpii swobodnej układu stanowi zatem tę część entalpii, która może być zamieniona na pracę. Ponieważ ΔG określa pracę użyteczną w procesie izotermiczno-izobarycznym, łatwo zauważyć, że stanowi ona miarę samorzutności procesu, gdyż dowolny proces izotermiczno-izobaryczny może zajść samorzutnie tylko wtedy, kiedy będzie mu towarzyszyć wykonanie pracy, a tym samym zmniejszenie entalpii swobodnej.

Zaletą entalpii swobodnej jest również to, że wyraża ona sumaryczną (całkowita, $\Delta S_{całk}$) zmianę entropii układu (ΔS) i otoczenia (ΔS_{otocz})

Z wzoru wynika, że w powyższych warunkach $\Delta G = -T\Delta_i S = -T\Delta S_{całk}$

gdzie $\Delta_i S$ – produkcja entropii związana z przebiegiem procesu odwracalnego lub nieodwracalnego w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

Wzór ten dowodzi, że w warunkach izotermiczno-izobarycznych entalpia swobodna układu jest proporcjonalna do całkowitych zmian entropii układu i otoczenia, a więc na przykład dla procesów samorzutnych $\Delta G < 0$.

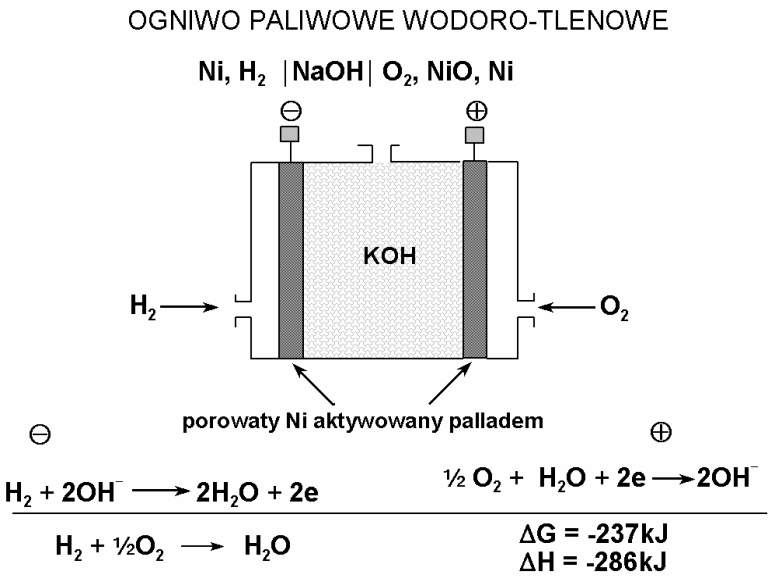
Interpretacja molekularna

Pamiętając, że praca jest energią przekazaną do otoczenia w postaci ukierunkowanego ruchu atomów, można uzyskać dalszy wgląd w związek pomiędzy pracą wykonaną przez układ a energią swobodną. Wyrażenie $F = U - TS$ można interpretować, traktując F jako całkowitą energię wewnętrzną układu U pomniejszoną o wkład zmagazynowany w sposób chaotyczny (wielkość T S). Energia przechowywana w bezładnej formie nie może być spożytkowana na wywołanie ukierunkowanego ruchu w otoczeniu. Zatem zamianie w pracę może ulec tylko ta jej część, która nie jest zmagazynowana w sposób chaotyczny, czyli U – TS.

Kilka uwag na temat entalpii swobodnej

Jak zaznaczyliśmy, entalpia swobodna (energia Gibbsa) jest wielkością częściej używaną w chemii niż energia swobodna, ponieważ, przynajmniej w laboratorium chemicznym, częściej mamy do czynienia z przemianami zachodzącymi pod stałym ciśnieniem niż w stałej objętości. **Kryterium $dG_{T,p} \leq 0$ wprowadzone do chemii oznacza, że w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem kierunek samorzutny przemian chemicznych wyznacza malejącą wartość entalpii swobodnej.** Dlatego, jeśli chcemy ocenić, czy dana reakcja jest samorzutna w stałej temperaturze i ciśnieniu, rozważamy towarzyszącą jej zmianę entalpii swobodnej. Jeżeli G maleje w trakcie reakcji, to reakcja rośnie, wtedy samorzutny jest proces w kierunku odwrotnym.

Rozpatrzymy reakcję powstawania 1 mola wody w procesie spalania wodoru w tlenie i w ogniwie paliwowym.



Ryc. 9

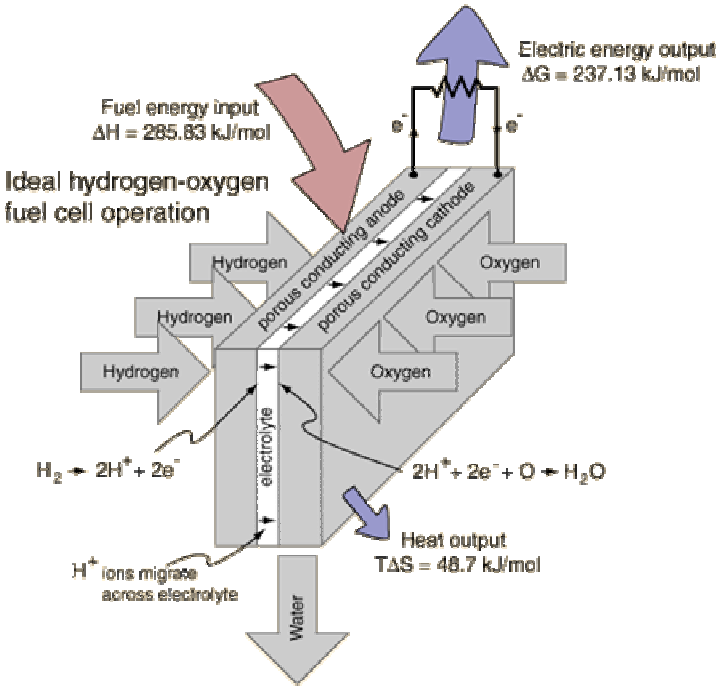
Jeżeli nie staramy się uzyskać energii na sposób pracy elektrycznej to w procesie powstawania 1 mola $H_20_{(c)}$ z H_2 i O_2 (spalanie) zmiana entalpii **ΔH = - 286 kJ**. Alternatywnie jeśli reakcja powstawania H_20 zachodzi w ogniwie paliwowym to powstaniu 1 mola $H_20_{(c)}$ towarzyszy produkcja **237 kJ** energii wydzielonej w postaci energii elektrycznej. Te 237 kJ to max ilości energii (pracy użytecznej), którą można wykorzystać np. do oświetlenia czy ogrzewania. Zatem

$\Delta H = -286kJ \quad \Delta G = -237$ kJ

Co się dzieje z różnicą 49 kJ w obu wypadkach na mol.

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

Reszta energii ($-T\Delta S$) rozprasza się w postaci ciepła. Nie da się całego ciepła (ΔH) zamieniać na pracę użyteczną.

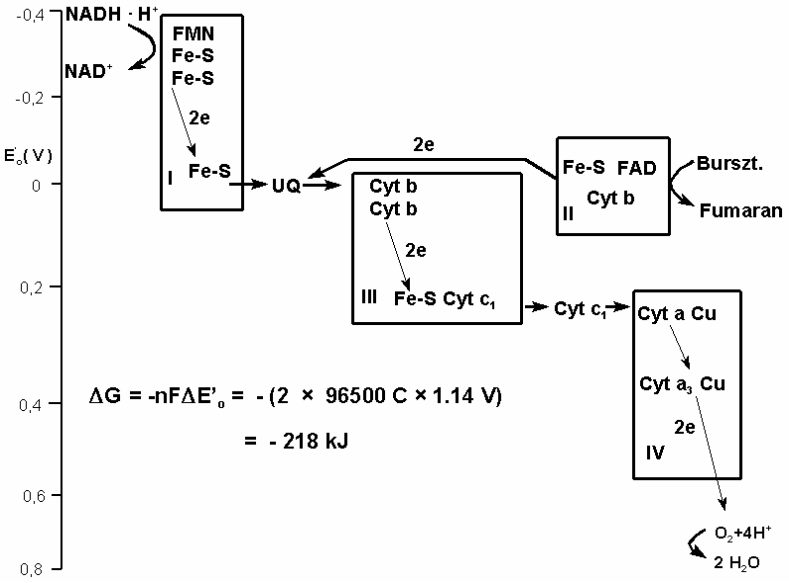


Ryc. 10

Inny przykład: mitochondria

Mitochondrialny łańcuch oddechowy można w istocie traktować jako ogniwo redoks, którego anodę stanowi układ $NAD^+/NADH$ zaś katodę półogniwo ½ $0_2/0^{2-}$. Energia powstała w procesie utleniania wodoru (-)G) jest wykorzystywana do syntezy ATP przez mitochondrialną ATPazę, która katalizuje reakcję z dodatnią wartością entalpii swobodnej. Policzmy ile energii użytecznej powstanie w wyniku utlenienia 1 mola wodoru w mitochondrialnym łańcuchu oddechowym. E_o' dla układu $NAD^+/NADH$ = -0,32 V zaś E_o' dla ½ $0_2/0^{2-}$ = 0,81 V

Znaczek prim przy E_o' oznacza, że potencjał normalny mierzono w pH = 7 (tzw biologiczny potencjał normalny). Różnica potencjałów na zaciskach takiego ogniwa wyniesie E = 1,13. Korzystamy ze wzoru na pracę elektryczną.



Ryc. 11

W_{el} = - n F E ; n = 2 bo mol wodoru traci 2 mole elektronów, F – stała Faradaya czyli ładunek mola elektronów.

$$W_{el} = -2 \times 96500\ C \times 1{,}13\ V = 218\ kJ \qquad \Delta G^{o\prime} = -218\ kJ$$

Reakcja utleniania wodoru jest w mitochondriach ściśle powiązana (sprzężona) z reakcją syntezy ATP z ADP i Pn o dodatniej wartości $\Delta G^{o\prime}$.

$$ADP + Pn + H^+ \rightarrow ATP + H_20 \quad \Delta G^{o'} = +30{,}5\ kJ\ mol^{-1}$$

Entalpia swobodna procesu utleniana wodoru ($NADH + H^+$) jest wykorzystywana do procesu endoenergicznego jakim jest synteza ATP.

Reasumując ΔG jest miarą pracy nieobjętościowej, jaka może być wykonana w reakcji chemicznej. Znając wartość ΔG, znamy maksymalną pracę nieobjętościową, do której wykonania można w jakiś sposób zmusić reakcję. Czasem pracę tę uzyskujemy w postaci energii elektrycznej (ogniwo, mitochondria) kiedy indziej przebieg reakcji z ujemnym)G może służyć do syntezy innych cząsteczek.

Sam fakt, że dla jakiejś przemiany ΔG ma wartość ujemną nie oznacza jednak, że dany proces będzie przebiegał z mierzalną szybkością w zadanych warunkach, gdyż szybkość reakcji nie pozostaje w żadnym związku z wartością ΔG. Ujemna wartość)G określa jedynie tendencję układów do ulegania przemianie w określonym kierunku.

Przykład obliczania ΔG_r z wartości ΔH i ΔS
Czy w temp T = 298K może przebiegać samorzutnie następująca reakcja:
$N_{2(g)} + 3H_{2(s)} \rightarrow 2\ NH_{3(g)}$.
Korzystamy ze wzoru: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Policzmy ΔS dla tej przemiany chemicznej. Wartości entropii standardowych odczytujemy z tabel.
$S°_{298}$ $N_{2(9)}$ = 191,5 J × mol^{-1} × K^{-1}
$S°_{298}$ $H_{2(9)}$ = 130,6 J × mol^{-1} × K^{-}
$S°_{298}$ NH_3 = 192,5 J × mol^{-1} × K^{-}

$\Delta S_{298} = (\Sigma_n S°_{298})_{prod} - (\Sigma_n S°_{298})_{substr.}$

Od sumy standardowych molowych entropii produktów odejmujemy sumę standardowych molowych entropii substratów.

$N_{2(g)}$ + $3H_{2(g)}$ → $2\ NH_{3(g)}$
191,5 + (3 × 130,6) (2 × 192,5)
583,3 385

ΔS_{298} = 385 - 583,3 = -198,5 J - znak „-” wskazuje, że nastąpi export entropii do otoczenia

Co z entalpią . Odczytujemy z tabel ΔH tw $_{298}$ NH_3 = -46,19 kJ/mol
ΔH tw $_{298}$ N_2(g) = 0 kJ/mol ΔH tw $_{298}$ H_2(g) = 0 kJ/mol

$N_{2(g)} + 3H_{2(s)} \rightarrow 2\ NH_{3(g)}$.
0 0 2ΔH -46,19

Porównujemy ΔH tw $_{298}$ substratów i produktów po lewej 0 a po prawej 2× -46,19
ΔH procesu = -92,38 kJ/mol
Wartości ΔS i ΔH podstawiamy do wzoru na entalpię swobodną
$\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$

ΔG = -92,38 **kJ H mol^{-1}** – [298 K H (-198,5 **J × mol^{-1} × K^{-1}**)]
ΔG = -92,38 kJ/mol - (-59,153 KJ/mol)
ΔG = -92,38 kJ/mol + 59,153 kJ/mol
ΔG = - 33,227 kJ / mol
Proces może przebiegać samorzutnie

Inny przykład

Czy samorzutnie może przebiegać następujący proces:

$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + ½ O_{2(g)}$ jeżeli ΔH przemiany w 298 K = 281,93 kJ× mol^{-1}

a ΔS = 140 J×mol^{-1} × K^{-1}

zamieniamy J na kJ

$\Delta S = 140\ J\times mol^{-1} \times K^{-1} = 0.140\ kJ\times mol^{-1} \times K^{-1}$

Korzystamy ze wzoru:

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

$\Delta G = 281{,}93\ kJ\times mol^{-} - (298K \times 0{,}140\ kJ\times mol^{-1} \times k^{-1})$

$\Delta G = 281{,}93\ kJ\times mol^{-1} – 41\ kJ\times mol^{-1}$

$\Delta G = 240{,}2\ kJ \times mol^{-1}$

Analizowany proces nie będzie przebiegał samorzutnie bo ΔG jest dodatnia.

Liczba postępu reakcji

Jeżeli w układzie zamkniętym nie wymieniającym z otoczeniem pracy nieobjętościowej przebiega reakcja chemiczna, to liczby moli poszczególnych składników układu nie są stałe, lecz zmieniają się zgodnie z prawami stechiometrii. Energię wewnętrzną lub entalpię swobodną układu można wówczas uważać za funkcję 3 zmiennych: V lub p, T i **ξ** (ksi). ξ jest to liczba postępu reakcji. Weźmy dla przykładu reakcję

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Równanie to można również napisać w postaci: $-3H_2 – N_2 + 2NH_3 = 0$, albo ogólnie

$v_1 A_1 + v_2A_2 + ... + v_kA_k + v_{k+1}A_{k+1} + ... = 0$

substraty produkty

Występujące w tym równaniu liczby (v_1, v_2) ujemne dla substratów i dodatnie dla produktów (v_k, v_{k+1}...) będziemy nazywać **współczynnikami stechiometrycznymi reagentów**.

Zmiany liczby moli i-tego składnika reagującego Δn_i będą proporcjonalne do współczynników stechiometrycznych v_i poszczególnych reagentów:

$\Delta n_1 = \zeta v_1$, $\Delta n_2 = \xi v_2$, ..., $\Delta n_k = \xi v_k$, ...

$$\xi = \frac{\Delta n_1}{V_1} = \frac{\Delta n_2}{V_2} = ... = \frac{\Delta n_i}{V_i} ...$$

Liczba postępu, o wymiarze [mol], charakteryzuje jak daleko posunęła się reakcja od momentu uznanego za początkowy. Dla granicznie małego postępu reakcji można napisać:

$$d\xi = \frac{dn_k}{v_k};\ d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \qquad \text{lub} \qquad v_k = \frac{dn_k}{d\xi}$$

Wzór ten definiuje współczynnik stechiometryczny k-tego reagenta. Jeżeli ξ = 1, to w reakcji zużyto tyle moli substratów i powstało tyle moli produktów, ile wynoszą współczynniki stechiometryczne reakcji. Na przykład w poprzednio napisanej reakcji, gdy ξ =

1, to $\Delta n(H_2) = -3$, $\Delta n(N_2) = -1$ i $\Delta n(NH_3) = 2$, czyli $\Delta n_i = v_1$. Dodatnie wartości ξ odpowiadają przebiegowi reakcji ze strony lewej ku prawej.

Liczba postępu reakcji, postęp reakcji ξ (ksi) jest miarą zaawansowania reakcji. Przed rozpoczęciem reakcji $\xi = 0$. Jeśli początkowa ilość substratu L, który jest substratem ograniczającym przebieg reakcji wynosi n_L, to substrat ten zostanie całkowicie zużyty, gdy liczba postępu reakcji osiągnie wartość $\xi = n_L$. Ogólnie, nieskończenie mała zmiana liczby postępu reakcji $d\xi$ powoduje zmianę ilości substancji J o $dn_J = v_J d\xi$, gdzie v_J jest współczynnikiem stechiometrycznym substancji J w równaniu reakcji.

Postęp reakcji

Rozpocznijmy od najprostszej z możliwych równowag chemicznych: A $\rightleftarrows$ B. Jakkolwiek wydaje się ona trywialna, istnieje wiele jej przykładów, takich jak izomeryzacja pentanu do 2-metylobutanu, czy też konwersja L-glukozy do D-glukozy. Załóżmy, że infinitezymalna ilość substancji A ulega przemianie w B, wówczas zmiana ilości substancji A wynosi $dn_A = -d\xi$, natomiast zmiana ilości substancji B: $dn_B = +d\xi$. Wielkość ξ nosi nazwę **postępu reakcji**. Ma ona wymiar ilości substancji i wyrażamy ją w molach. Gdy postęp reakcji zmienia się o skończoną wartość $\Delta\xi$, wówczas ilość substancji A obecnej w układzie zmienia się od $n_{A,0}$ do $n_{A,0} - \Delta\xi$, natomiast ilość substancji B od $n_{B,0}$ do $n_{B,0} + \Delta\xi$. Zatem, jeśli początkowo w układzie znajdują się 2,0 mole A, a postęp reakcji wynosi $\Delta\xi = 1{,}5$, to pozostanie jeszcze 0,5 mola substancji A.

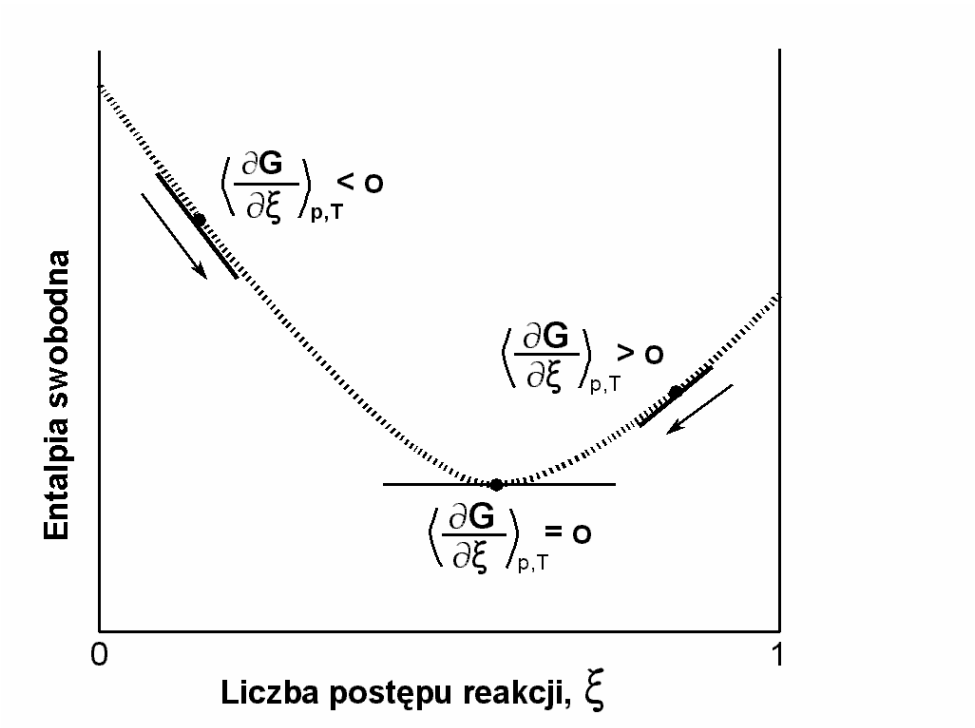
Entalpia swobodna reakcji, ΔG_r

Zmiana entalpii swobodnej następująca w wyniku reakcji chemicznej nosi nazwę **entalpii swobodnej reakcji ΔG_r. Wielkość ΔG_r przedstawia zmianę entalpii swobodnej wywołaną przebiegiem reakcji, gdy reakcja zachodzi w mieszaninie reagentów o ściśle określonym składzie.**

Albo inaczej zmianę entalpii swobodnej dla ściśle zdefiniowanego (konkretnego) stopnia zaawansowania reakcji

ΔG_r definiuje się jako pochodną entalpii swobodnej względem liczby postępu reakcji ξ (ksi)

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$



Nachylenie stycznej do krzywej przedstawiającej zależność entalpii swobodnej od liczby postępu reakcji czyli ΔG_r określa kierunek samorzutnego biegu reakcji.

Wielkość ta (ΔG_r,) ma wymiar energii na jednostkę ilości substancji i wyrażana jest zwykle w kJ x mol^{-1}. ΔG_r zmienia się w czasie przebiegu reakcji w wyniku zmian składu reagującej mieszaniny. Jeżeli dla danego składu mieszaniny reagentów ΔG_r jest ujemna, to substraty będą wykazywać tendencję do reagowania i tworzenia produktów. Jeżeli ΔG_r jest dodatnia samorzutnie przebiega reakcja odwrotna do zapisanej. Jeżeli $\Delta G_r = 0$, to mieszanina reagująca znajdzie się dla tego układu w stanie równowagi i reakcja nie zachodzi w żadnym kierunku. Nachylenie stycznej do krzywej przedstawiającej zależność entalpii swobodnej od liczby postępu reakcji czyli ΔG_r określa kierunek samorzutnego biegu reakcji.

Standardowa entalpia swobodna

Entalpia swobodna (G) dla 1 mola substancji A czy B (w warunkach standardowych tj. T=298K i p = 1 bar) oznaczamy odpowiednio jako $G°_A$ i $G°_B$ (standardowa entalpia swobodna). Z kolei

Standardowa entalpia swobodna reakcji $\Delta G°_r$

ΔG przekształcenia 1 mola A do 1 mola B (w reakcji typu A ≠ B) w warunkach kiedy stężenia obu reagentów są równe 1 M określamy jako $\Delta G°_r$.

Albo inaczej: standardowa entalpia swobodna reakcji $\Delta G°_r$ jest definiowana jako różnica standardowych molowych entalpii swobodnych produktów i substratów.

$\Delta G°_r = \Sigma n\, G°_m$ (produkty) - $\Sigma n G°_m$ (substraty)

Ponieważ nie znamy bezwzględnych wartości standardowych molowych entalpii swobodnych, $G°_m$, poszczególnych reagentów $\Delta G°_r$ obliczamy ze wzoru:

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

lub też korzystamy z wartości standardowych entalpii tworzenia poszczególnych reagentów.

Wtedy $\Delta G°_r = \Sigma n \Delta G°_{tw}$ (produkty) - $\Sigma n \Delta G°_{tw}$ (substraty)

Pamiętamy, że wielkość $\Delta G°_r$ przedstawia zmianę entalpii swobodnej wywołaną przebiegiem reakcji, gdy czyste substraty reagują, dając czyste produkty, a wszystkie reagenty występują w stanie standardowym.

Standardowa entalpia swobodna tworzenia $\Delta G°_{tw}$ (patrz tabela) związku przedstawia standardową entalpią swobodną reakcji syntezy 1 mola tego związku z pierwiastków w ich stanach podstawowych. Zapisując reakcje tworzenia związku, przyjmujemy dla niego wartość współczynnika stechiometrycznego <J = 1. Standardowe entalpie swobodne tworzenia wszystkich pierwiastków w ich stanach podstawowych są z definicji równe zeru w każdej temperaturze.

Substancja	**$\Delta G°_{tw}$ / (kJ × mol^{-1})**
Gazy	
Amoniak	**- 16,5**
Ditlenek azotu	**+ 51,3**
Ditlenek siarki	**- 300,2**
Ditlenek węgla	**- 394,4**
Jodowodór	**+ 1,7**
Woda	**- 228,6**
Ciecze	
Benzen	**+ 124,3**
Etanol	**- 174,8**
Woda	**- 237,1**
Ciała stałe	
Chlorek srebra	**- 109,8**
Węglan wapnia	**- 1128, 8**
Grafit	**0**

Związki o dodatniej wartości ΔG^o_{tw} takie jak benzen, ozon, NO_2 wykazują tendencję do samorzutnego rozkładu na pierwiastki. Związki o ujemnej wartości ΔG^o_{tw} są stabilne pod względem rozpadu na pierwiastki, są termodynamiczne trwałe i mogą powstawać z pierwiastków w reakcji samorzutnej.

Pamiętajmy, że podczas gdy ΔG_r jest pochodną i przedstawia nachylenie stycznej do krzywej G (>), to $\Delta G°$, jest różnicą wartości standardowych molowych entalpii swobodnych G° czystych produktów i substratów w ich stanach standardowych. Dlatego też wartość $\Delta G°_r$. nie zależy od stadium, w jakim aktualnie znajduje się reakcja. Wzajemny związek ΔG_r i $\Delta G°_r$ przedstawia równanie:

$\Delta G_r = \Delta G°_r + R\,T \ln Q$ gdzie Q to iloraz reakcji.

Dowód z tego równania wprowadzamy z zależności dG = dH – TdS

Iloraz reakcji (Q)

Iloraz reakcji przedstawia iloraz aktywności (lub lotności albo stężeń molowych) produktów przez aktywność lub lotność czy stężenie molowe) substratów **w określonym momencie reakcji**.

Dla reakcji: A + 2B = 3C + 4D iloraz reakcji (Q) wynosi:

$$Q = \frac{[C]^C[D]^D}{[A]^A[B]^B}$$

Popatrzmy raz jeszcze na równanie na ΔG_r

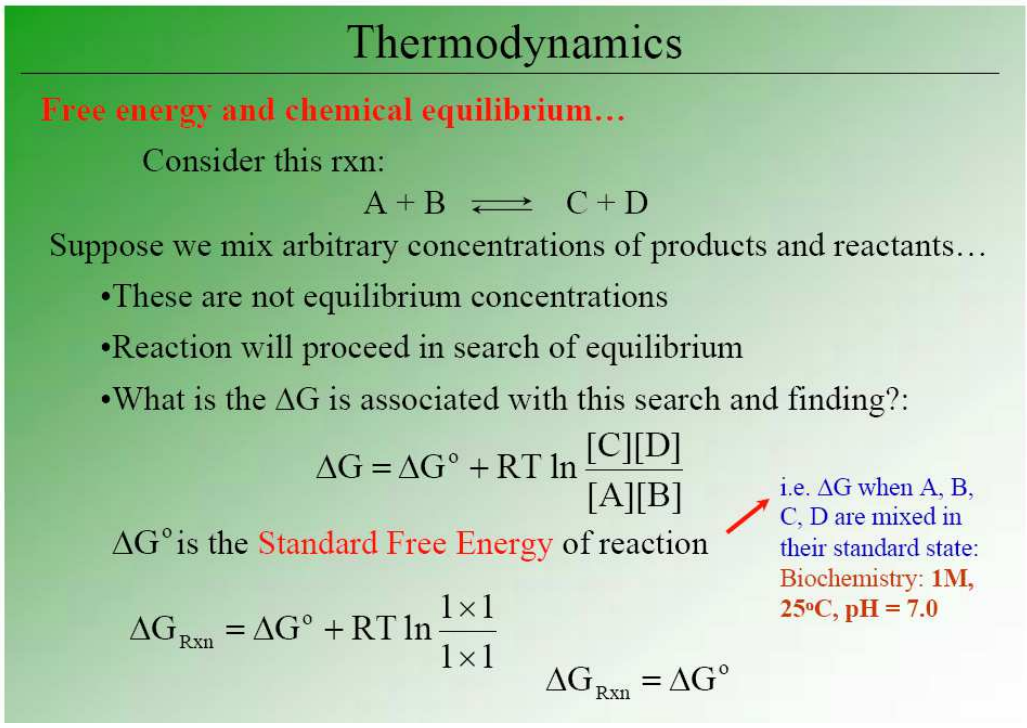
$$\mathbf{\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R\,T\,\ln Q}$$

Dla reakcji przekształcania A do B, w sytuacji kiedy stężenia każdego z reagentów są równe 1M, Q = 1 a lnQ = 0 bo ln1 = 0

Wtedy po wstawieniu lnQ =0 do wzoru: $\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R\,T\,\ln Q$

otrzymamy $\Delta G_r = \Delta G^\circ_r$

Zatem w sytuacji kiedy stężenia wszystkich reagentów równe są jeden $\Delta G_r = \Delta G^\circ_r$



<u>Związek między entalpią swobodną reakcji i stałą równowagi reakcji</u>

<u>Izoterma van't Hoffa</u>

Dla reakcji: A + 2B = 3C + 4D iloraz reakcji (Q) wynosi:

$$Q = \frac{[C]^C[D]^D}{[A]^A[B]^B}$$

Dla roztworów stężenia ale dokładniej jeśli ilości reagentów podajemy w ich aktywnościach

Pojęcie Q i K K – stała równowagi reakcji

$$K = \frac{[C_{eq}]^C[D_{eq}]^D}{[A_{eq}]^A[B_{eq}]^B}$$ Gdzie $[C_{eq}]$ – stężenia reagentów w stanie równowagi

Wyobraźmy, że jakaś reakcja osiągnęła stan równowagi i nie wykazuje tendencji do dalszego przebiegu, wtedy ΔG_r = O. W stanie równowagi iloraz reakcji Q jest równy stałej równowagi tej reakcji K. Jeżeli to uwzględnimy to równanie:

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R\,T\,\ln Q$$

Zapiszemy jako

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + R\,T\,\ln K$$

I następnie jako

$O = \Delta G^\circ_r + RT\ln K$ lub **$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K$**

Jest to jedno z najważniejszych równań w całej termodynamice chemicznej. Pozwala ono przewidzieć wartość K na podstawie wartości funkcji termodynamicznych. Z drugiej strony pozwala obliczyć wartość ΔG°_r, gdy znamy wyznaczoną doświadczalnie wartość stałej równowagi reakcji.

Jeżeli wartość ΔG°_r wstawimy do równania na ΔG_r

$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K$

$\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT\ln Q$

wówczas

$\Delta G_r = -RT\ln K + RT \ln Q$ i po przekształceniu dostajemy

$\Delta G_r = RT \ln Q - RT\ln K$

$\Delta G_r = RT (\ln Q - \ln K)$

$\Delta G_r = 2{,}303\ RT\ (\log Q - \log K)$ jest to równanie izotermy van't Hoffa

albo bardziej obrazowo

Dla reakcji: A + 2B = 3C + 4D

$$\Delta G_r = 2{,}303\,RT\,(\log\frac{[C]^C[D]^D}{[A]^A[B]^B} - \log K)$$ lub

$$\Delta G_r = 2{,}303\,RT\,(\log\frac{[C]^C[D]^D}{[A]^A[B]^B} - \log\frac{[C_{eq}]^C[D_{eq}]^D}{[A_{eq}]^A[B_{eq}]^B})$$

Zadanie

Obliczyć wartość G (entalpii swobodnej) dla przemiany : A + 2B → 3C jeżeli aktualne stężenia reagentów wynoszą: [A] = 1,25 mol/dm^3, [B] = 8,0 mol/dm^3, [C] = 2,0 mol/dm^3 . K = 10^6, temperatura = 25 C, R = 8,31 J × mol^{-1} × K^{-1}.

Rozwiązanie

$$\Delta G = 2{,}303RT(\log Q - \log K)$$

$$Q = \frac{C^3}{A \times B^2} = \frac{2^3}{1{,}25 \times 8^2} = \frac{8}{1{,}25 \times 64} = \frac{8}{80} = 0{,}1$$

$$\Delta G = 2{,}303 \times 8{,}314 \frac{J}{K \times mol} \times 298K(\log 10^{-1} - \log 10^6) = 5705{,}8(-1-6) = -39940{,}9\frac{J}{mol} = -39{,}94\frac{kJ}{mol}$$