

CHEMIA FIZYCZNA

Kierownik przedmiotu:

Prof.dr hab. **Halina Abramczyk**

MITR, Wróblewskiego 15, Gmach MITR I piętro,
pok. 223

Konsultacje poniedziałek 12:15 –13:00

Informacje

- Wymagania: chemia ogólna, fizyka, matematyka
- Formy zajęć:
 - Wykład -45 godzin (egzamin pisemny testowy z obu części)
 - Ćwiczenia rachunkowe -30 godzin (dwa kolokwia pisemnie)
 - Laboratorium -45 godzin (10 ćwiczeń)
- Ocena końcowa: średnia ważona ocen z egzaminu (34%), ćwiczeń (33%) i laboratorium (33%).
- Kontakt internetowy:
 - **www.mitr.p.lodz.pl/raman**
 - lub
 - www.mitr.p.lodz.p
 - użytkownik: student
 - hasło: rok1012
 - zakładka: pliki do pobrania

Literatura

- Atkins P.W.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 2001.
- Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna. Tom 1 -Podstawy fenomenologiczne, PWN, Warszawa 2007.
- Whittaker A. G., Mount A. R., Heal M. R.: Krótkie wykłady. Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2003.
- K.-H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, Nowoczesne kompendium chemii, PWN, Warszawa 2007.
- Atkins P.W.: Zbiór zadań z rozwiązaniami, PWN, Warszawa 2003.
- Świątła-Wójcik D.: Podstawy chemii fizycznej. Zbiór zadań z rozwiązaniami, Wyd. PŁ, Łódź 2006.
- J. Demichowicz-Pigoniowa, A. Olszowski, Chemia fizyczna. Tom 3 -Obliczenia fizykochemiczne, PWN, Warszawa 2010.
- E. Hawlicka(red.): Laboratorium chemii fizycznej, Wyd. PŁ , Łódź 2006.

WYKŁAD 1

TERMODYNAMIKA CHEMICZNA

WPROWADZENIE PODSTAWOWYCH POJĘĆ I DEFINICJI

Podstawowe działy

- Termodynamika
- Równowaga chemiczna (statyka)
- Elektrochemia
- Zjawiska powierzchniowe
- Mechanizmy transportu
- Kinetyka chemiczna
- Molekularna interpretacja zjawisk fizykochemicznych
- Struktura i dynamika. Spektroskopia

Przypomnienie użytecznych jednostek i oznaczeń

Przedrostek	Znaczenie	Oznaczenie
giga	G	10^9
mega	M	10^6
kilo	k	10^3
hekto	h	10^2
deka	da	10^1
decy	d	10^{-1}
centy	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
mikro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
piko	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
ato	at	10^{-18}
Zepto	z	10^{-21}

Wielkość	Nazwa jednostki	Definicja i relacje
temperatura	st. Celsjusza st. Fahrenheita	$t [^{\circ}\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15$ $t [^{\circ}\text{F}] = 9 / 5 \cdot t [^{\circ}\text{C}] + 32$
Objętość	litr cm^3	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
gęstość	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
stężenie molowe	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
siła	niuton	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
ciśnienie	paskal hPa	
	atmosfera	
	Bar tor mm słupa rtęci	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ $1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 101,325 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ $1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \cdot 1 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ $1 \text{ Tr} = 1 / 760 \text{ atm} = 133,322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ $1 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Tr} = 133,322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
energia, praca, ciepło	dżul	
	kaloria	
	kilowatogodzina	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J}$ $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$

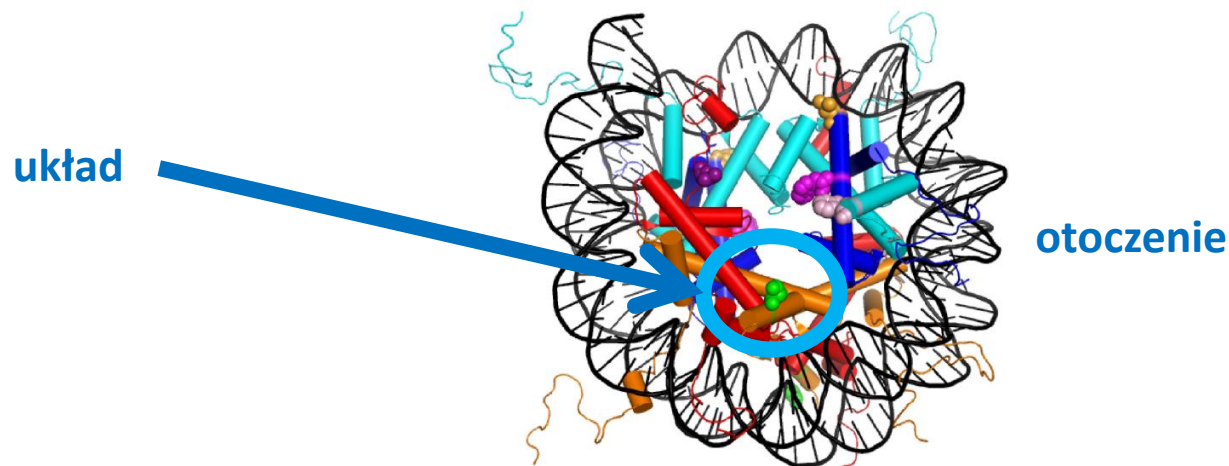
Wielkość	Nazwa jednostki	Definicja i relacje
ładunek elektryczny	kulomb	
amperogodzina	1 C = 1 A·s	1 A·h = 3600 C
napięcie, SEM	wolt	$1 \text{ V} = 1 \text{ A} \cdot \Omega = 1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$
opór elektr.	om	$1 \Omega = 1 \text{ V} \cdot \text{A}^{-1}$
przewodnictwo	simens	$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1} = 1 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$

- **Termodynamika chemiczna jest nauką fenomenologiczną (empiryczną).**
- **Zajmuje się opisem przemian energii na sposób pracy i ciepła oraz badaniem makroskopowych właściwości układów w równowadze.**
- **W szczególności pozwala przewidzieć potencjalną możliwość zajścia procesów (np. reakcji chemicznej) nie wnikając w jej naturę.**

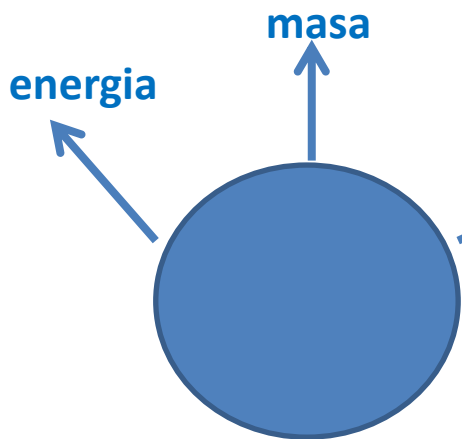
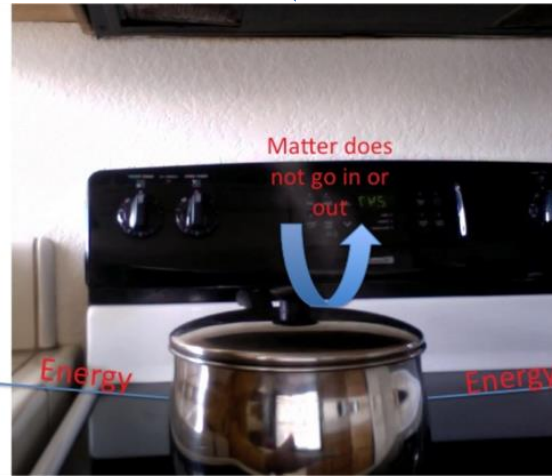
W termodynamice (podobnie jak w mechanice statystycznej) często używamy pojęcia układu i otoczenia.

Układ to wydzielona część przestrzeni, której zachowanie lub właściwości obserwujemy; pozostała część przestrzeni, poza wydzielonym układem to otoczenie.

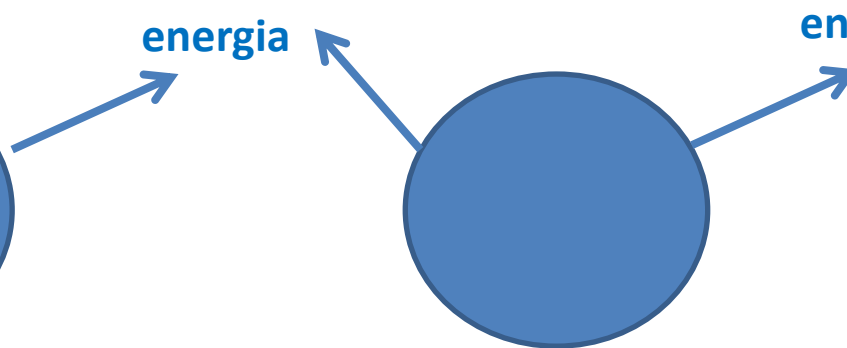
Stan układu określają parametry stanu
(ciśnienie p , objętość V , temperatura T)



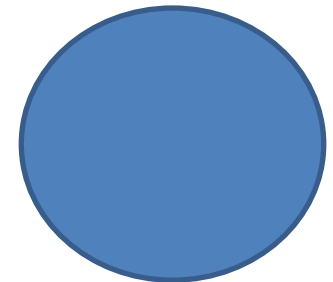
Układ otwarty, zamknięty i izolowany



Układ otwarty wymienia energię i masę z otoczeniem



Układ zamknięty wymienia energię z otoczeniem, ale nie wymienia masy

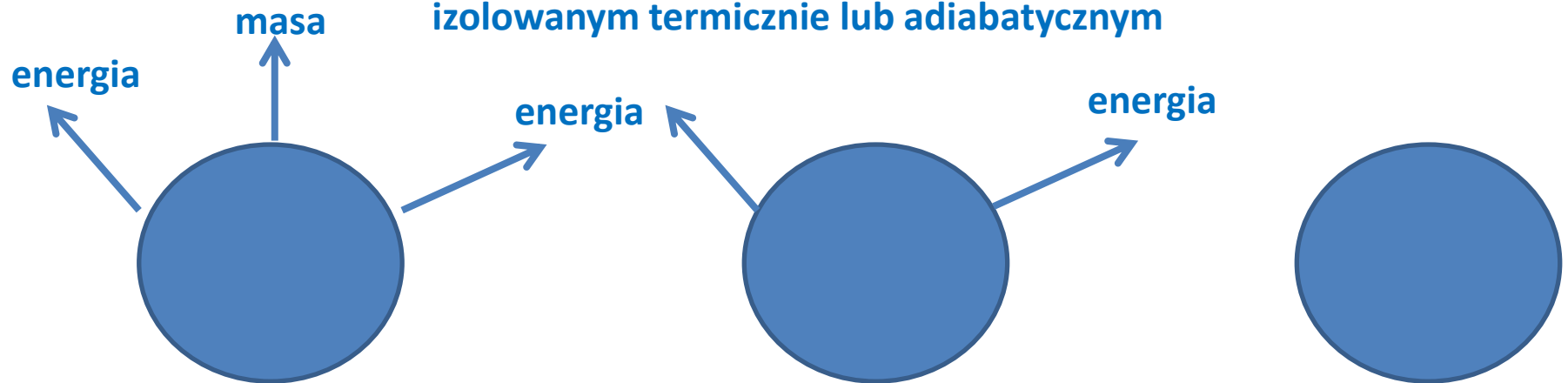


Układ izolowany nie wymienia z otoczeniem ani energii ani masy

Układ otwarty, zamknięty i izolowany



Układ zamknięty, który wymienia energię z otoczeniem tylko na sposób pracy, a nie wymienia ciepła nazywamy **izolowanym termicznie lub adiabatycznym**



Układ otwarty wymienia energię i masę z otoczeniem

Układ zamknięty wymienia energię z otoczeniem, ale nie wymienia masy

Układ izolowany nie wymienia z otoczeniem ani energii ani masy

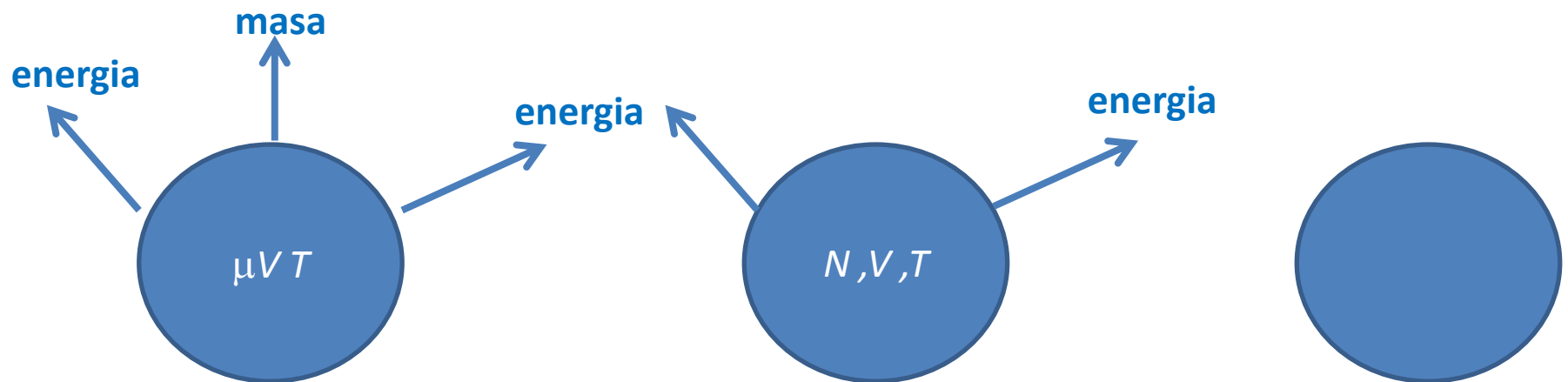
Układ otwarty, zamknięty i izolowany

Związek z mechaniką statystyczną

Wielki zespół kanoniczny jest to zespół stanów pewnego układu wymieniającego masę i kontaktującego się termicznie ze zbiornikiem o ustalonej temperaturze

Zespół kanoniczny jest to zespół stanów pewnego układu kontaktującego się termicznie ze zbiornikiem o ustalonej temperaturze

Zespół mikrokanoniczny jest to zespół stanów układu izolowanego



Układ otwarty wymienia energię i masę z otoczeniem

Układ zamknięty wymienia energię z otoczeniem, ale nie wymienia masy

Układ izolowany nie wymienia z otoczeniem ani energii ani masy

Energia, praca

Energia kinetyczna $E = (1/2) mv^2$

Energia potencjalna V nie można podać uniwersalnego wzoru

Bo energia potencjalna ciała jest energią wynikającą z jego położenia. Wybór poziomu zerowego jest arbitralny.

Przykłady

Energia potencjalna ciała o masie m w polu grawitacyjnym $V = mgh$
($V=0$ dla $h=0$)

Energia potencjalna naładowanego ciała w sąsiedztwie innego naładowanego ciała $V = (q_1 q_2) / 4\pi\epsilon_0 r$

PRACA

$$w = F s$$
$$w = \int F ds$$

Energia pola elektromagnetycznego

W opisie kwantowym promieniowanie elektromagnetyczne jest traktowane jako strumień nie posiadających masy cząstek elementarnych zwanych fotonami. Energia każdego fotonu zależy od długości fali.

$$E=h\nu \quad \text{lub} \quad E=\hbar\omega$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

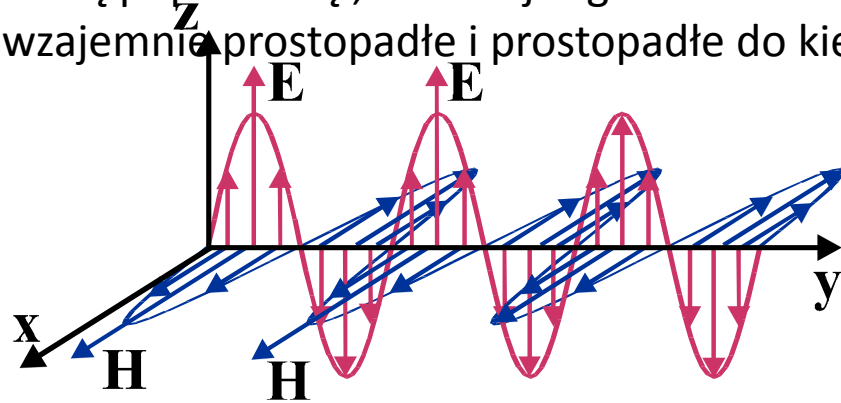
gdzie h jest stałą Plancka $h = 6,626\ 0693\ (11) \cdot 10^{-34}$ J·s, ν zaś częstością promieniowania, $\omega = 2\pi\nu$ jest częstością kołową

Pochłonięcie fotonu o energii $E=\hbar\omega$ powoduje absorpcję, a następnie emisję lub emisję wymuszoną.

Promieniowanie elektromagnetyczne jest zaburzeniem pola elektromagnetycznego . Pole elektromagnetyczne jest układem dwóch pól: pola elektrycznego \mathbf{E} i pola magnetycznego \mathbf{H} . Pola te są związane a wzajemną relacją pól opisują [równania Maxwella](#)

[POMOC- WYKŁAD 1-](#)
[kliknij tutaj](#)

Szczególnym przypadkiem pola elektromagnetycznego jest fala płaska rozchodząca się w próżni. Fala płaska jest falą poprzeczną , w której drgania wektora pola elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} są wzajemnie prostopadłe i prostopadłe do kierunku propagacji \mathbf{k}



$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega t - \mathbf{kx})$$

Wektor falowy \mathbf{k}

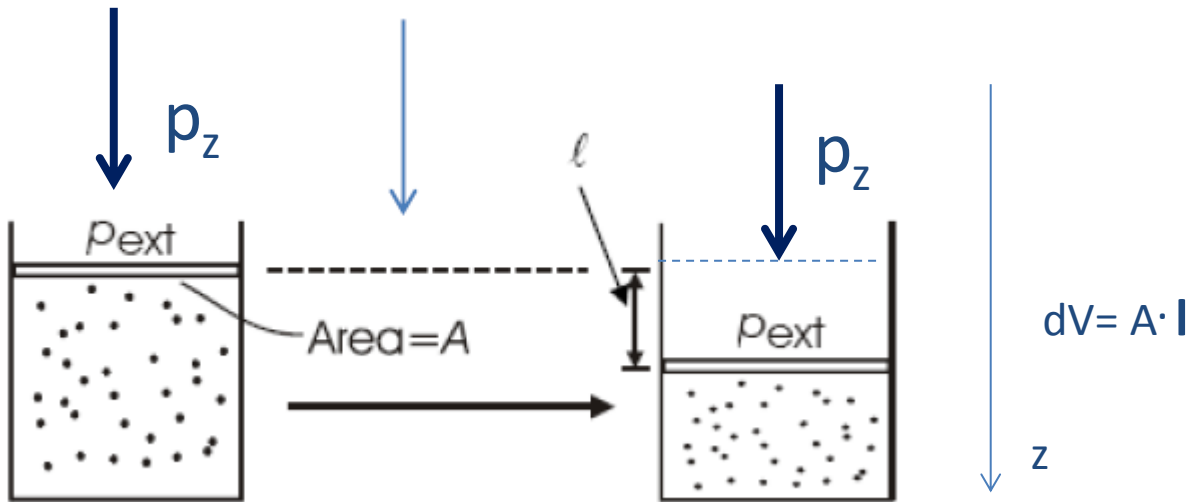
$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \omega = 2\pi\nu \quad T = \frac{1}{\nu} \quad \text{Okres drgań } T$$

$$\mathbf{E} = (m^2 c^4 + p^2 c^2)^{1/2}, \quad \text{dla fotonu } m = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\mathbf{E}}{c} = \mathbf{p} \Rightarrow \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

PRACA (gaz doskonały)

$$W_{el} = W_{el}^{obj} + W_{el}^{nieobj}$$



$$pV = nRT$$

$$W_{el}^{obj} = -p_z \cdot dV$$

$$W^{obj} = -p_z \cdot (V_k - V_p) = -p_z \cdot \Delta V$$

$$W^{obj} = \sum W_{el}^{obj} = \int^k (-p_z) dV$$

Stan układu określają wielkości fizyczne zwane parametrami stanu

Parametry intensywne

nie zależą od ilości substancji w układzie, np. ciśnienie p , temperatura T , gęstość d , objętość molowa \bar{V}

Parametry ekstensywne

zależą od ilości substancji w układzie, np. masa m , objętość V

Wielkości termodynamiczne opisują zmiany stanu układu

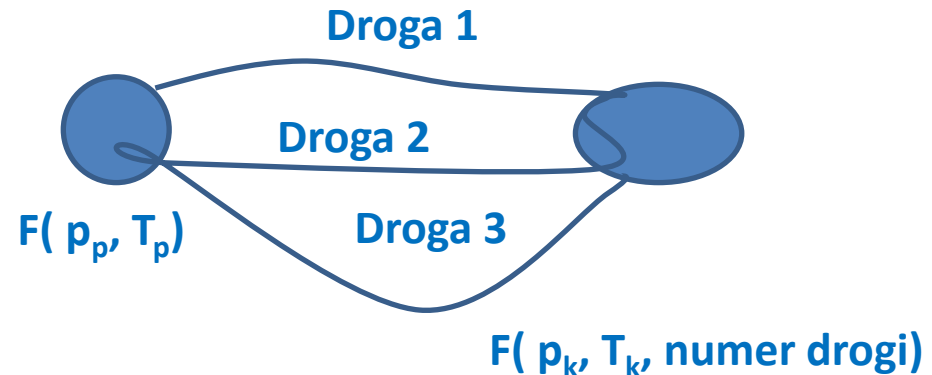
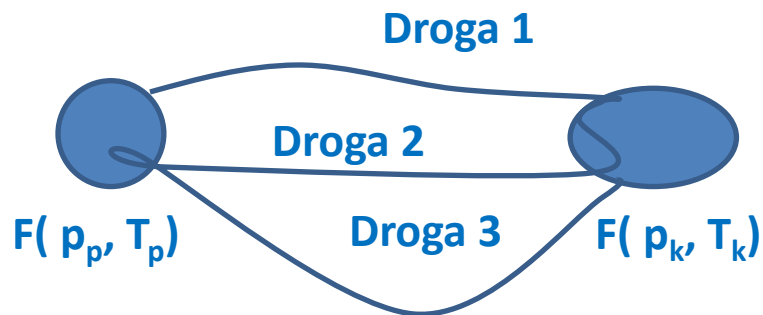
Wartość wielkości intensywnej nie zależy od ilości substancji w badanej próbce, np. ciepło molowe, przewodnictwo właściwe, stężenie

Wartość wielkości ekstensywnej zmienia się w zależności od ilości substancji w badanej próbce, np. pojemność cieplna, przewodnictwo

Wielkości termodynamiczne opisywane są za pomocą funkcji zależnych od parametrów stanu

Wielkości niezależne od sposobu zmiany stanu układu nazywamy funkcjami stanu. Funkcje stanu zależą wyłącznie od parametrów opisujących układ w stanie początkowym i w stanie końcowym

Wielkości zależne od parametrów opisujących układ w stanie początkowym i w stanie końcowym oraz od sposobu przeprowadzenia układu ze stanu początkowego do końcowego nazywamy funkcjami drogi.



Funkcje termodynamiczne

Funkcje stanu	Funkcje drogi
<p>Energia wewnętrzna U, $[U]=J$ -suma całkowitej energii kinetycznej, potencjalnej i jądrowej</p>	<p>Praca w, $[w]=J$ -przekazanie energii w wyniku ruchu uporządkowanego ,najczęstsze formy w układach chemicznych to praca objętościowa i elektryczna</p>
<p>Entalpia $H=U+p\cdot V$, $[H]=J$ Entalpia molowa $\bar{H} = U + p\bar{V}$, $[H]=J\cdot mol^{-1}$</p>	<p>Ciepło q, $[q]=J$ -przekazanie energii w wyniku ruchu bezładnego na skutek różnicy temperatur układu i otoczenia</p>
<p>Entropia S, $S=\int (dq_{el}/T)$, $[S]=J\cdot K^{-1}$ q_{el}-elementarne ciepło wymienione z otoczeniem w temperaturze T $S=k_B \ln W$, k_B—stała Boltzmannna, W-liczba dozwolonych stanów układu Entropia molowa \bar{S}, $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$</p>	<p>Ciepło molowe $\bar{c} = \frac{\partial q}{\partial T}$ Jest to ilość ciepła potrzebna o ogrzania 1 mola substancji o 1 K Jednostka $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$</p>
<p>Entalpia swobodna $G=H-S\cdot T$, $[G]=J$</p>	
<p>Energia swobodna $F=U-S\cdot T$, $[F]=J$</p>	
<p>Potencjał chemiczny $\mu=\bar{G}$ lub $\mu=\bar{F}$</p>	

Podstawowe pojęcia termodynamiki

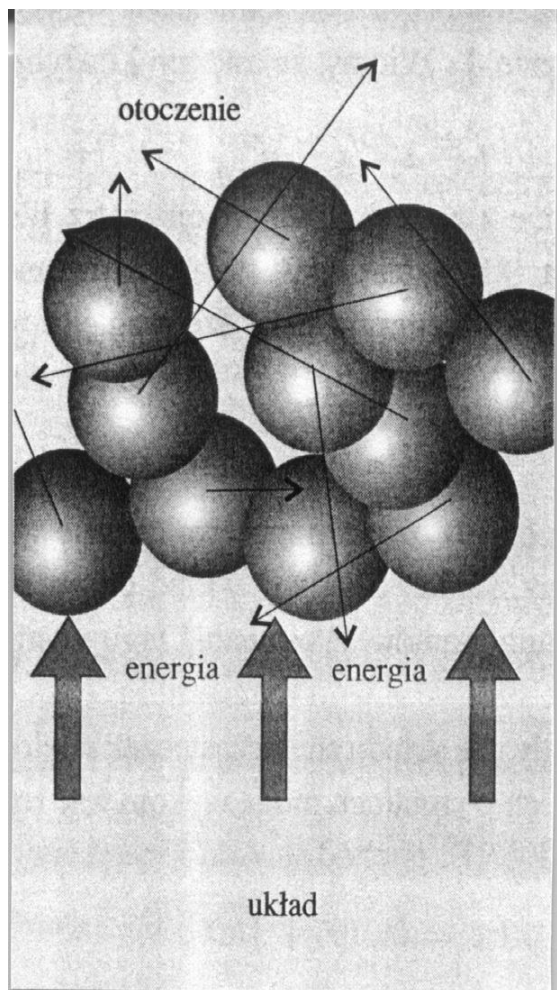
praca, energia, ciepło

Praca w , $[w]=J$ -przekazanie energii w wyniku ruchu uporządkowanego , najczęstsze formy w układach chemicznych to praca objętościowa i elektryczna.

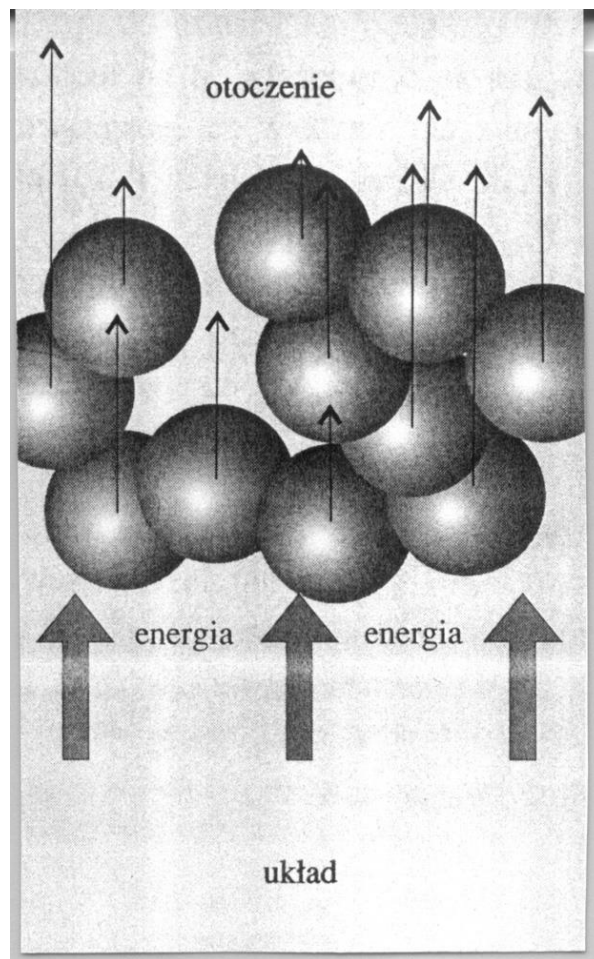
Energia wewnętrzna U , $[U]=J$ -suma całkowitej energii kinetycznej, potencjalnej i jądrowej

Ciepło q , $[q]=J$ -przekazanie energii w wyniku ruchu bezładnego na skutek różnicy temperatur układu i otoczenia

Praca stanowi przepływ energii, który powoduje uporządkowany ruch atomów w otoczeniu. Ciepło jest przepływem energii, który powoduje chaotyczny ruch atomów w otoczeniu lub jest nim spowodowany.



ciepło



praca

Pracę wykonujemy, gdy przesuwamy ciało , pokonując przeciwstawną siłę.

Przez **energię** rozumiemy jego zdolność do wykonania pracy

Energia układu może zmieniać się nie tylko przez wykonanie pracy. Jeśli zmiana energii układu następuje w wyniku różnicy temperatur pomiędzy nim i otoczeniem, mówimy, że energia została przekazana jako **ciepło**.

Procesy diatermiczne i adiabatyczne

Nie wszystkie rodzaje granic między układem i otoczeniem pozwalają na wymianę ciepła, mimo, że istnieje różnica temperatur.

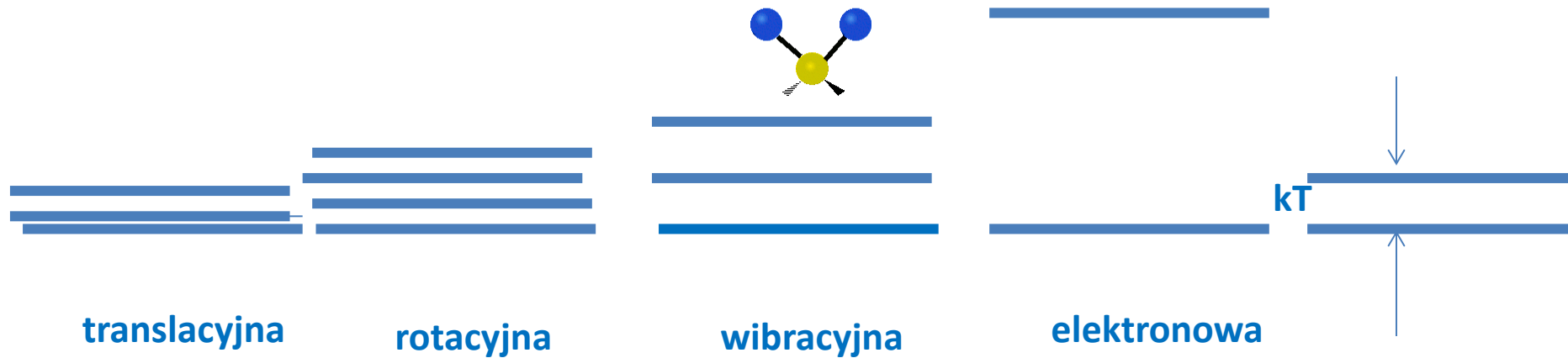
- przekaz diatermiczny (stal, szkło)
- przekaz adiabatyczny (izolatory cieplne)

Procesy egzotermiczne i endotermiczne

Procesy uwalniające energię jako ciepło nazywamy egzotermicznymi. Procesy, które pochłaniają energię jako ciepło nazywamy endotermicznymi.

- 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.

Molekularna interpretacja ciepła



$$E_{\text{całkowita}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rotacyjna}} + E_{\text{wibracyjna}} + E_{\text{elektronowa}} + E_{\text{oddziaływan}}$$

$$P(E_i) = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z}$$

gdzie

k – stała Boltzmanna,
 T – temperatura zbiornika,
 Z – suma statystyczna.

Zespół kanoniczny jest to zespół stanów pewnego układu kontaktującego się termicznie ze zbiornikiem o ustalonej temperaturze

Ruchy termiczne opisywane są jako bezładny ruch cząsteczek. Ruchy termiczne cieplejszego otoczenia pobudzają cząsteczki zimniejszego układu do żywszego ruchu, w wyniku czego energia układu wzrasta. Przekaz energii w wyniku takiego procesu nosi nazwę ciepła. W molekularnej interpretacji oznacza to zmianę stopnia obsadzenia poziomów molekularnych

Relacje między funkcjami termodynamicznymi

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = -pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

Energia wewnętrzna

U

+pV



H

Entalpia

-TS



F

-TS



G

Energia swobodna Helmholtza

+pV



Entalpia swobodna

Energia wewnętrzna

Energia wewnętrzna jest sumą energii kinetycznej i energii potencjalnej. Energia wewnętrzna jest funkcją stanu

$$\Delta U = U_k - U_p$$

Interpretacja molekularna energii wewnętrznej

1. ZASADA EKWIWALENCJI ENERGII -

na jeden stopień swobody przypada energia

$$\frac{1}{2}kT$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

średnia energia cząsteczki dla ruchu postępowego

$$\bar{E} = \bar{\varepsilon} \cdot N = \frac{3}{2}kN \cdot T$$

energia N cząsteczek

$$N = nN_A \rightarrow$$

liczba Avogadro N_A

n liczba moli

$$R = kN_A$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2}nRT$$

Przykłady

1. Jednoatomowy gaz doskonały

$$U = E_k + E_p = (1/2)mv_x^2 + (1/2)mv_y^2 + (1/2)mv_z^2 = (3/2)KT + 0$$

Molowa energia wewnętrzna $\bar{U} = (3/2)RT$

2. Wieloatomowy gaz doskonały

$$(1/2)mv_x^2 + (1/2)mv_y^2 + (1/2)mv_z^2 + \text{energia rotacyjna} = \\ (1/2)mv_x^2 + (1/2)mv_y^2 + (1/2)mv_z^2 + (1/2)I\omega_x^2 + (1/2)I\omega_y^2 + (1/2)I\omega_z^2 \\ = 3kT$$

Molowa energia wewnętrzna $\bar{U} = 3RT$

3. Wieloatomowy gaz doskonały + oscylacje ??????

Dla oscylacji nie można stosować zasady ekwipartycji energii

$$\bar{U} = 3RT + \frac{N_A h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{gdy } T \text{ rośnie } kT \gg h\nu \text{ drugi człon} \\ \text{dążą do } RT$$

I zasada termodynamiki

Pierwsza zasada jest zasadą zachowania energii, czyli energia nie może powstawać z niczego ani zniknąć. Całkowita energia układu izolowanego jest stała.

$$dU = q_{el} + w_{el}$$

$$\Delta U = \int_k^p dU = q + w$$

$$\oint dU = 0$$

$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U < 0$ energia wewnętrzna maleje, układ traci energię

$\Delta U > 0$ energia wewnętrzna rośnie, układ zyskuje energię

$\Delta U = 0$ energia układu nie zmienia się

$q < 0$ ciepło oddane przez układ do otoczenia

$q > 0$ ciepło pobrane z otoczenia

$q = 0$ brak wymiany ciepła

$w < 0$ praca wykonana przez układ

$w > 0$ praca wykonana na układzie

$w = 0$ układ nie wykonuje pracy, ani praca nie jest wykonywana na układzie

Różniczkowe postaci potencjałów termodynamicznych

$$U=Q+w$$

$$dU=T \cdot dS - p dV$$

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

$$dG=-S \cdot dT + V dp$$

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

$$dH=-T \cdot dS + V dp$$

$$F=U-S \cdot T$$

$$dF=-S \cdot dT - p dV$$

Relacje Maxwella są oparte na prostych zasadach [różniczkowania cząstkowego](#)

Energia wewnętrzna U

W układach spotykanych w praktyce nie można zmierzyć bezwzględnej wartości U, ale można zmierzyć zmianę $\Delta U = U_k - U_p$:

$$\Delta U = q + w$$

Zmiana ΔU energii wewnętrznej układu U zachodzi pod wpływem ciepła q wymienionego z otoczeniem i/lub pracy w wykonanej przez układ lub na układzie.

Energia może być przekazywana albo na sposób ciepła albo na sposób pracy. Dla cieczy (nielepkich) i gazów praca mechaniczna może być wyrażona za pomocą ciśnienia p i objętości V :

$$\delta w = -pdV$$

δQ jest ciepłem (przepływem energii z układu do otoczenia)

$$\delta Q = TdS$$

T jest temperaturą

S jest entropią

I zmiana energii wewnętrznej wyraża się wzorem

$$dU = TdS - pdV$$

Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia i temperatury

Entalpia swobodna zdefiniowana jest następująco

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

$$dG = -S \cdot dT + Vdp$$

nieskończenie mała zmiana entalpii równa jest różniczce
zupełnej:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Entalpia z definicji wynosi:

$$H = U + pV$$

stąd

$$dH = dU + pdV + Vdp$$



dla układu zamkniętego, który nie
wykonuje pracy nieobjętościowej
 dU – można zastąpić równaniem
 $dU = TdS - pdV$



$$dG = -S \cdot dT + Vdp$$

Relacje wiążące funkcje termodynamiczne

$$dG = -S \cdot dT + V dp$$

Wpływ temperatury na entalpię swobodną

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

$$dF = -S \cdot dT - p dV$$

Wpływ temperatury na energię swobodną

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$dG = -S \cdot dT + V dp$$

Wpływ ciśnienia na entalpię swobodną

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$dF = -S \cdot dT - p dV$$

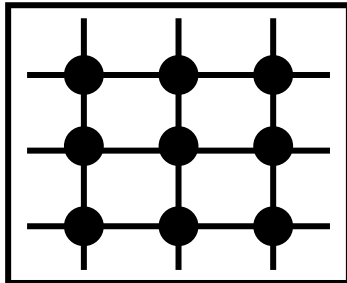
Wpływ objętości na energię swobodną

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

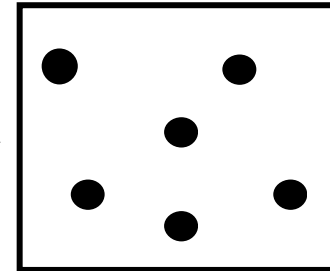
Entropia S

$$S = k \ln \Omega$$

Ω - liczba wszystkich stanów



który układ jest bardziej uporządkowany?
gdzie jest więcej dozwolonych stanów?



$$S_1 < S_2$$

Dla procesów samorzutnych, całkowita zmiana entropii jest większa od zera:

$$\Delta S \geq 0$$

Entropia jest więc miarą uporządkowania układu i wygodną wielkością do określenia Czy proces jest samorzutny

Entalpia swobodna G (potencjał termodynamiczny) $G=H-S\cdot T$

1. Związek pomiędzy zmianą entalpii swobodnej a zmianami entropii

W warunkach stałej temperatury i ciśnienia, zmiana entalpii swobodnej układu, jest proporcjonalna do całkowitej zmiany entropii układu wraz z otoczeniem.

$$\Delta G_{uk} = - T \Delta S_{całkowite}$$

Entalpia swobodna G (potencjał termodynamiczny)

Entalpia swobodna G jest ważną wielkością termodynamiczną, gdyż zarówno ciśnienie jak i temperatura są zmiennymi, które możemy w łatwy sposób kontrolować. Innymi słowy, funkcja G łączy w sobie konsekwencję I i II zasady termodynamiki w sposób szczególnie przydatny w zastosowaniach chemicznych.

Wyprowadzenie zależności

$$\Delta G_{uk} = - T \Delta S_{całkowite}$$

Gdy proces przebiega w układzie pod stałym ciśnieniem i w temperaturze takiej samej jak temperatura otoczenia, wówczas zmiana entropii otoczenia wynosi:

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

$$\Delta S_{ot} = - \Delta H_{uk} / T$$

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

gdyż zmiana entalpii otoczenia, jest równa entalpii układu ze znakiem przeciwnym:

$$\Delta H_{ot} = - \Delta H_{uk}$$

$$dH = -T \cdot dS + V dp$$

stąd

$$\Delta S_{całkowite} = \Delta S_{uk} - \Delta H_{uk} / T$$

W ostatnim równaniu, całkowita entropia układu i otoczenia została wyrażona wyłącznie za pomocą wielkości odnoszących się do układu. Jedynym ograniczeniem tego równania jest to by proces przebiegał w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem.

Powyższe równanie (po wymnożeniu przez, $-T$) przyjmuje postać:

Wyprowadzenie zależności

$$\Delta G_{uk} = - T \Delta S_{całkowite}$$

$$-T\Delta S_{całkowite} = - T \Delta S_{ukł} + \Delta H_{ukł}$$

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

stąd:

$$\Delta G_{uk} = - T \Delta S_{całkowite}$$

W warunkach stałej temperatury i ciśnienia, zmiana entalpii swobodnej układu, jest proporcjonalna do całkowitej zmiany entropii układu wraz z otoczeniem.

Właściwości entalpii swobodnej

Zmiana entalpii procesu (izotermiczno - izobarycznego) jako miara jego samorzutności

Z równania określającego związek pomiędzy zmianą entalpii układu, a zmianą entropii układu i otoczenia wynika, że wielkości te (ΔG_{uk} i $\Delta S_{całk}$) - różnią się co do znaku.;

$$\Delta G_{uk} = - T \Delta S_{całk} \quad P, T \text{ const}$$

Ogólny warunek samorzutności procesu:

$$\Delta S_{całk} > 0$$

w przypadku procesów izotermiczno – izobarycznych, zmienia się na warunek:

$$\Delta G_{uk} < 0 \quad P, T \text{ const}$$

Tak więc, w wyniku przebiegu procesu samorzutnego w warunkach izotermiczno – izobarycznych, entalpia swobodna układu maleje.

Zależność entalpii swobodnej od temperatury.

Aby przewidzieć odpowiedź układu na zmianę temperatury, musimy wiedzieć jak od niej zależy entalpia swobodna. Okazuje się, że G/T jest prostszą funkcją temperatury niż sama wartość G .

Równanie Gibbsa-Helmholtza

Równanie Gibbsa-Helmholtza pokazuje jak zmienia się z temperaturą iloraz entalpii swobodnej i temperatury (G/T). Ma ono następującą postać:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}$$

gdzie:

- G – [entalpia swobodna Gibbsa](#),
- H – [entalpia](#),
- p – [ciśnienie](#),
- T – [temperatura](#) bezwzględna układu

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

Równanie pokazuje, że jeżeli znamy entalpię badanego układu, to znamy również zależność G/T od temperatury¹. Nazwa równania pochodzi od nazwisk amerykańskiego [fizyka](#), [Josiaha Willarda Gibbsa](#) i niemieckiego [lekarza](#), [Hermann von Helmholtza](#).

Równanie Gibbsa-Helmholtza

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}$$

Równanie to pokazuje, że jeżeli znamy zmianę entalpii układu, to znamy również zależność ($\Delta G/T$) od temperatury.

Równanie Gibbsa Helmholtza jest użyteczne w zastosowaniu do przemian zachodzących pod stałym ciśnieniem. Dotyczy to zarówno przemian fizycznych jak i chemicznych, bowiem G/T jest prostszą funkcją temperatury niż sama wartość G .

Wyprowadzenie równania Gibbsa-Helmholtza

korzystamy z definicji entalpii:

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

stad pochodna $\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G \frac{1}{T^2} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right] = \frac{1}{T} \left(-S - \frac{G}{T} \right) = \\ &= \frac{1}{T} \cdot \frac{-TS - G}{T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{-TS - H + TS}{T} = -\frac{H}{T^2}\end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}}$$

Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia

Aby wyznaczyć entalpię swobodną pod danym ciśnieniem (p_k), znając jej wartość pod innym ciśnieniem (p_p) w stałej temperaturze, należy scałkować równanie:

$$dG = Vdp - SdT \quad \text{ponieważ} \quad dT = 0$$

$$dG = Vdp \quad \longrightarrow \quad G_k - G_p = \int_{p_p}^{p_k} Vdp$$

Dla cieczy i ciał stałych V – zmienia się nieznacznie z temperaturą więc V można traktować jako wielkość stałą i wyciągając ją przed znak całki.

Zatem dla wielkości molowych

$$\overline{G}_k - \overline{G}_p = \overline{V} \Delta p$$

$\overline{V} \Delta p$ - dla cieczy i ciał stałych jest mały i możemy go zaniedbać, dlatego zazwyczaj zakłada się, że entalpia swobodna ciał stałych i cieczy nie zależy od ciśnienia.

Zależność funkcji G od ciśnienia dla gazów

Objętości molowe gazów są duże, dlatego przy małych różnicach ciśnienia $\bar{V}\Delta p$ - może być znaczna. Ponadto, objętość gazu zależy silnie od ciśnienia.

Dla gazu doskonałego z równania stanu gazu:

$$V = nRT/p \quad \text{otrzymujemy :}$$

$$G_k - G_p = \int_{p_p}^{p_k} V dp = \int_{p_p}^{p_k} V dp = \int_{p_p}^{p_k} (nRT/p) dp = nRT \ln \frac{p_k}{p_p}$$

Jeżeli za p_p - podstawimy ciśnienie standardowe $p^\circ = 1 \text{ bar}$ to **entalpia swobodna gazu doskonałego z ciśnieniem powiązana jest następująco.**

$$G_p(p, T) = G^0(T) + nRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Zmiana entalpii swobodnej (potencjału termodynamicznego), a praca nieobjętościowa

Wartość zmiany entalpii swobodnej procesu izotermiczno izobarycznego, może być równa maksymalnej pracy nieobjętościowej, jaką może dostarczyć układ w którym przebiega ten proces.

Praca nieobjętościowa W_0 jest to każdy rodzaj pracy inny niż związany z powiększeniem objętości. Całkowitą pracę można przedstawić jako sumę pracy objętościowej ($-p_{zewn}dV$) i pracy nieobjętościowej (W_0):

$$W = -p_{zewn}dV + W_0$$

$$\Delta G = W_0$$

$$\Delta G = W_{\max}$$

Przykłady

Np. entalpia swobodna reakcji tworzenia 1 mola ciekłej wody w temperaturze 25 C p =1atm wynosi -237kJ

$$\Delta G = - 237\text{kJ}$$

Oznacza to, że w reakcji wodoru z tlenem na każdy mol utworzonej wody można otrzymać na sposób pracy nieobjętościowej 237kJ energii.

- Gdy reakcja ta zachodzi w ogniwie paliwowym- może dostarczyć 237kJ – energii elektrycznej (na każdy mol utworzonej wody).
Z kolei entalpia (ΔH - towarzysząca powstawaniu 1 mol H_2O) wynosi - 286kJ, to znaczy, że przy każdym wytworzonym molu wody może wydzielić się 286kJ ciepła.

Podsumowując możemy powiedzieć:

W przypadku syntezy 1 mola wody

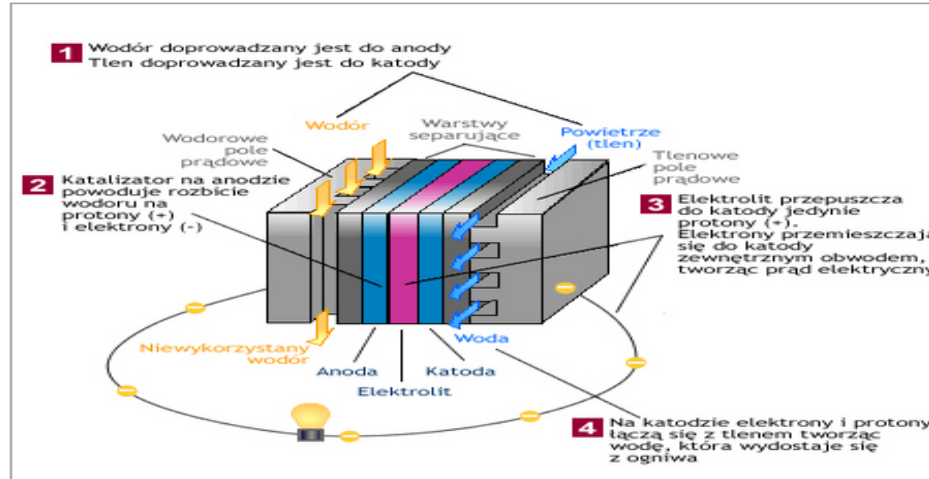
1. Jeżeli reakcję syntezy wody przeprowadzamy w zwykłym reaktorze (nie staramy się pozyskać energii na sposób pracy) to wydzielili się 286kJ ciepła (ΔH - energii, jako ciepło).

2. Alternatywnie, jeżeli 1 mol wody powstaje w ogniwie paliwowym (pobieramy pewną energię jako pracę), to na sposób pracy

nieobjętościowej możemy uzyskać 237kJ energii (ΔG energii – jakopraca elektryczna

Ogniwa Paliwowe - Zasada Działania

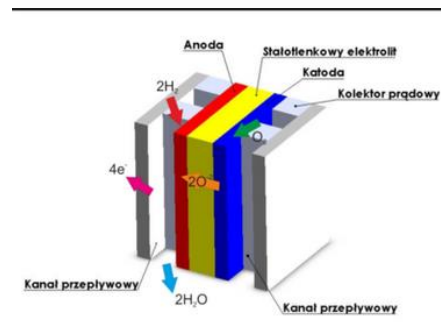
Ogniwa paliwowe (fuel cells) to urządzenia, które energię chemiczną paliwa i utleniacza zamieniają bezpośrednio w energię elektryczną. Wszystkie rodzaje ogniw paliwowych, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod, generują elektryczność bez spalania paliwa i utleniacza. Pozwala to na uniknięcie emisji szkodliwych związków, m.in. tlenków azotu, siarki, węglowodorów (powodujących powstawanie dziury ozonowej) oraz tlenków węgla.



Takie wytwarzanie energii elektrycznej jest już dobrze znane, gdyż zachodzi również w ogniwach galwanicznych pierwotnych (jednorazowego użytku, potocznie zwanych bateriami) oraz ogniwach galwanicznych wtórnych (potocznie zwanych akumulatorami). Cechą wyróżniającą ogniwa paliwowe jest to, że substancje elektroaktywne (paliwo i utleniacz), które uczestniczą w reakcjach elektrodowych, dostarczane są z zewnątrz ogniwa. W tradycyjnych ogniwach jednorazowych, substancje te znajdują się wewnątrz urządzenia, co skutkuje tym, że po ich wyczerpaniu ogniwo nadaje się w najlepszym razie do recyklingu. W akumulatorach substancje elektroaktywne można "zregenerować" podczas ładowania, ale ilość takich cykli (ładowanie - rozładowanie) jest ograniczona żywotnością akumulatora. Ogniwo paliwowe teoretycznie więc powinno działać tak długo, jak długo dostarczamy do niego paliwo i utleniacz z zewnątrz, w praktyce natomiast degradacja, głównie korozja albo niesprawności poszczególnych komponentów ograniczają rzeczywisty czas życia ogniwa.

Ogniwa paliwowe (ogniwa wodorowe)

- Ogniwa paliwowe (ogniwa wodorowe) są urządzeniami elektro - chemicznymi, stanowiącymi przełom w dziedzinie źródeł energii, pozwalają na uzyskanie energii elektrycznej i ciepła bezpośrednio z zachodzącej w nich reakcji chemicznej.
- Ogniwa charakteryzują się dużą czystością, sprawnością i gęstością energetyczną. Technologia ogniw paliwowych jest intensywnie rozwijana w krajach UE, Japonii, USA. Powstanie infrastruktury wodorowej i wdrożenie technologii ogniw paliwowych w urządzeniach codziennego użytku szacuje się na rok 2015.
- Komercyjne produkty wykorzystujące ogniwa paliwowe do generacji energii elektrycznej i ciepła są dostępne już od dawna. Ogniwa paliwowe stosowano już w ramach programu kosmicznego Apollo, gdzie wykorzystywano je do generacji energii elektrycznej i ciepłej wody na pokładzie statku kosmicznego. Jednak dopiero na przestrzeni kilku ostatnich lat technologia ogniw paliwowych zaczęła się szybko rozwijać na rynku konsumenckim. Szybki rozwój ogniw paliwowych spowodowało zapotrzebowanie na wysokowydajne i czyste źródła energii w dobie szybko wyczerpujących się źródeł paliw kopalnych.
- Wodór i inne paliwa wysokowodorowe będące paliwem dla ogniw paliwowych można uzyskiwać wykorzystując alternatywne źródła energii takie jak energia słoneczna, energia wiatru, oraz ze źródła biologiczne: np. bakterie z rodzaju clostridium uzyskujące wodór z odpadów biologicznych. Badania nad pozyskiwaniem wodoru mają na celu uniezależnienie się społeczeństwa częściowo lub całkowicie od paliw kopalnych.
- Obecnie ogniwa paliwowe stosuje się do budowy baterii dla urządzeń przenośnych, generatorów małej i dużej mocy, elektrowni stacjonarnych, pojazdów i wielu innych. Ogniwa paliwowe z powodzeniem zastępują źródła energii stosowane w innych dziedzinach. Badania i testy prototypów produktów wykorzystujących ogniwa paliwowe do generacji energii, potwierdzają wysoką wydajność i jakość opisywanej technologii.



http://www.ogniwa-paliwowe.info/zasada_dzialania.php

- Zasadę działania ogniw wodorowych odkrył w 1838 roku szwajcarski chemik Christian Friedrich Schönbein. Opublikował ją w styczniowym wydaniu 1839 "Philosophical Magazine" (Magazynu Filozoficznego) i na podstawie tej pracy walijski naukowiec sir William Grove stworzył pierwsze działające ogniwo paliwowe. Ogniwa te nie znalazły jednak praktycznego zastosowania aż do lat sześćdziesiątych XX wieku, kiedy to Stany Zjednoczone wykorzystywały ogniwa z membranami polimerowymi, albo ASC jako źródło elektryczności i wody w swoim programie kosmicznym. W ogniwa paliwowe zostały wyposażone takie statki jak np. Gemini 5 czy seria Apollo, czy stacja kosmiczna Skylab. Dodatkowym atutem ogniw była produkcja wody pitnej.
- Do produkcji ogniw paliwowych stosowano wówczas niezwykle drogie materiały, a do ich działania były potrzebne bardzo wysokie temperatury oraz tlen i wodór o niskim poziomie zanieczyszczenia. Koszt ich wytworzenia sięgał wówczas 100 000 dolarów za kilowat, jednak zdecydowano się na ich użycie, gdyż wodór i tlen wykorzystywano jako paliwo i dzięki temu na statkach kosmicznych były dostępne w dużych ilościach.
- Dalszy rozwój technologiczny w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych (między innymi wykorzystanie membrany polimerowej np. Nafionu jako elektrolitu oraz zmniejszenie ilości platyny koniecznej do produkcji ogniw) umożliwił zastosowanie ogniw paliwowych do celów komercyjnych, m.in. w prototypowych pojazdach. Przez dotychczasowe lata naukowcy starali się przebić barierę techniczną miniaturyzacji ogniw. W roku 2005 firma Intelligent Energy wyprodukowała pierwszy na świecie motocykl ENV całkowicie skonstruowany pod kątem zasilania ogniwami paliwowymi. Udało się pokonać bariery miniaturyzacyjne tworząc ogniwa polimerowe zasilane metanolem - DMFC, co pozwala na zastosowanie ich w przenośnym sprzęcie elektronicznym, używanym z dala od źródeł ładowania akumulatorów, np. w komputerach przenośnych - laptop, czy telefonach komórkowych.

Entalpia swobodna reakcji

Zmiana entalpii swobodnej w wyniku reakcji chemicznej nosi nazwę entalpii swobodnej reakcji.

Wyroźniamy dwa pojęcia :

1. Entalpia swobodna reakcji w warunkach standardowych.
2. Entalpia swobodna w dowolnych innych warunkach.

Warunki przeprowadzenia reakcji określa się jako **standardowe**, a odpowiadające im entalpie swobodne nazywa się **standardowymi entalpiami swobodnymi reakcji jeżeli**, jako stan wyjściowy układu przyjmuje się czyste, nie zmieszane jeszcze substraty, a jako stan końcowy - czyste, już rozdzielone, produkty, w tej samej temperaturze i objętości (ciśnienia). Często wprowadza się dodatkowo warunek, by reagenty znajdowały się pod ciśnieniem 1 atmosfery i w temperaturze 298K. Standardową entalpię swobodną reakcji dla tak określonego stanu wyjściowego i końcowego układu oznacza się zwykle jako ΔG° reakcji

Ujemna wartość, $\Delta G^{\circ}(r)$, mówi nam, że reakcja (A→B), w warunkach standardowych, jest samorzutna. Dodatnia wartość, $\Delta G^{\circ}(r)$ - wskazuje, że reakcja ta jest niemożliwa.

Standardowa entalpia swobodna reakcji $\Delta G^{\circ}(r)$ – zdefiniowana jest jako suma algebraiczna standardowych entalpii molowych reagentów pomnożonych przez ich współczynniki stechiometryczne:

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum \nu_i G_i^{\circ}$$

Należy przy tym pamiętać, że współczynniki stechiometryczne produktów mają znak dodatni a substratów ujemny.

Lub inaczej, standardowa entalpia swobodna reakcji ΔG° jest równa różnicy standardowych molowych entalpii swobodnych produktów i substratów pomnożonych przez **bezwzględne** wartości współczynników stechiometrycznych.

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum \nu_i \cdot \Delta G^{\circ} (\text{produktów}) - \sum \nu_i \cdot \Delta G^{\circ} (\text{substratów})$$

Standardowa molowa entalpia swobodna związku chemicznego jest standardową entalpię swobodną reakcji syntezy 1 mola tego związku z pierwiastków w ich stanach podstawowych

Wartość standardowej molowej entalpii swobodnej związku chemicznego mówi nam o jego trwałości w warunkach standardowych. Im niższa jest wartość ΔG^0 tym związek jest bardziej trwały.

Inne ważne relacje

Ciepło molowe w stałej objętości C_V $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Zmiana energii wewnętrznej

$$\Delta U = \int_p^k dU = \int_{T_p}^{T_k} n c_V dT = n \int_{T_p}^{T_k} c_V dT$$

Jeśli ciepło molowe C_V nie zależy od temperatury, to

$$\Delta U = n \int_{T_p}^{T_k} c_V dT = n c_V (T_k - T_p) = n c_V \Delta T$$

Inne ważne relacje

Współczynnik rozszerzalności objętościowej c_V

$$\alpha_V = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_p$$

Współczynnik ścisłości termicznej κ_T

$$\kappa_T = \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T$$

Substancja (298K)	$10^5 \cdot \alpha_V$ [K ⁻¹]	$10^5 \kappa_T$ [bar ⁻¹]
Cu(s)	5,04	0,08
Hg(c)	13,19	0,38
H ₂ O(c)	20,07	4,91

Związek pomiędzy c_p i c_V (równość zachodzi w temperaturach bliskich 0 K)

$$C_p = C_V + \bar{V} T \frac{\alpha_V^2}{\kappa_T}$$