

Wykład z Chemii Fizycznej

2.2. 1



Część 2.2. Pierwsza zasada termodynamiki

- 2.2.1. Doświadczenie Joule'a i jego konsekwencje
- 2.2.2. Ciepło, pojemność cieplna – sens i obliczanie
- 2.2.3. Praca – sens i obliczanie
- 2.2.4. Energia wewnętrzna oraz entalpia
- 2.2.5. Konsekwencje I zasady termodynamiki
- 2.2.6. Obliczenia zmian energii wewnętrznej oraz entalpii

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

Energia wewnętrzna

$$E_u = E_k + E_p + U$$

Całkowita energia układu termodynamicznego jest równa sumie makroskopowej energii kinetycznej, makroskopowej energii potencjalnej i reszty nazwanej energią wewnętrzną

Na ogół wystarcza znajomość przyrostów energii podczas przemian termodynamicznych, a nie całkowitej energii układu. Stan odniesienia, dla którego energia wewnętrzna ciała jest przyjmowana jako równa zero, można przyjąć dowolnie. W obliczeniach dotyczących fizycznych przemianach termodynamicznych nie ma potrzeby uwzględniania tych składników energii wewnętrznej, które nie ulegają zmianie podczas analizowanego procesu, np. energii jądrowej i energii chemicznej.

W skład energii wewnętrznej układu wchodzi:

- energia kinetyczna ruchu postępowego i obrotowego drobin
- energia ruchu drgającego atomów w drobinie
- energia potencjalna w polu wzajemnego przyciągania się drobin
- energia stanów elektronowych
- energia chemiczna, związana z możliwością przebudowy drobin
- energia jądrowa

2.2. Pierwsza zasada termodynamiki

2.2.3

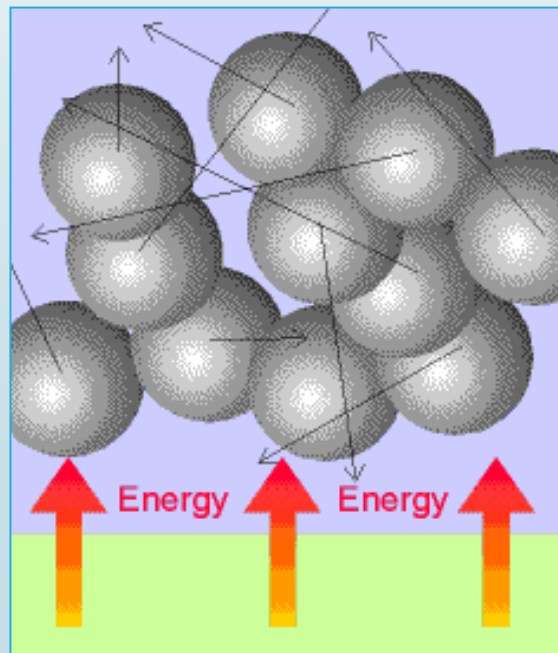
Ciepło i praca

Ciepło i praca są sposobami *przekazywania*, a nie *rodzajami* energii. Jeżeli jedyną przyczyną przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem jest różnica temperatur, to tę energię nazywamy *energiją przekazaną na sposób ciepła*, lub w skrócie *ciepłem*. Jeżeli całkowity skutek przepływu pewnej ilości energii pomiędzy układem a otoczeniem może być sprowadzony do pionowego przemieszczenia jakiegoś ciężaru, to tę ilość energii nazywamy *energiją przekazaną na sposób pracy mechanicznej*, lub skrótowo *pracą mechaniczną*.

Interpretacja molekularna ciepła i pracy

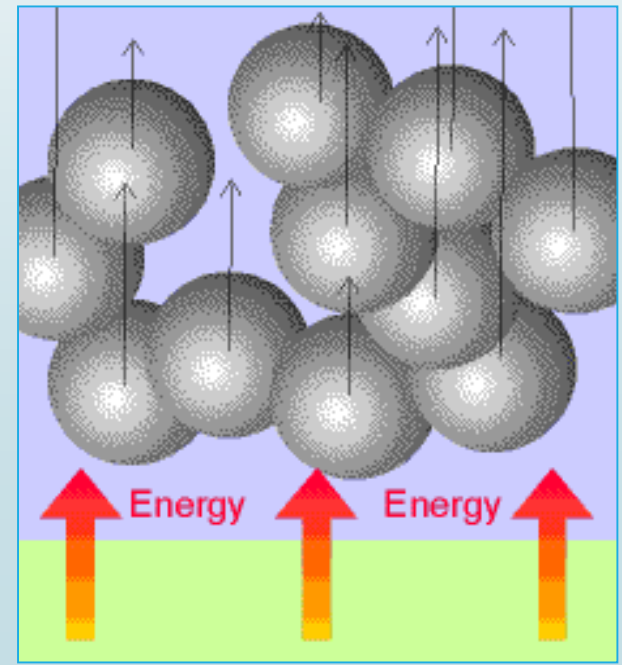
Otoczenie

Wymiana ciepła



Układ

Wymiana pracy



2.2. Pierwsza zasada termodynamiki

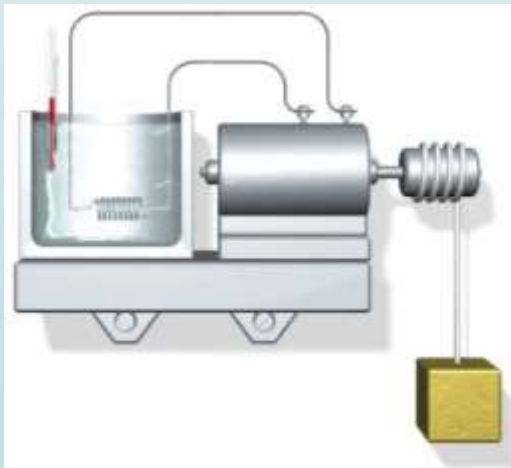
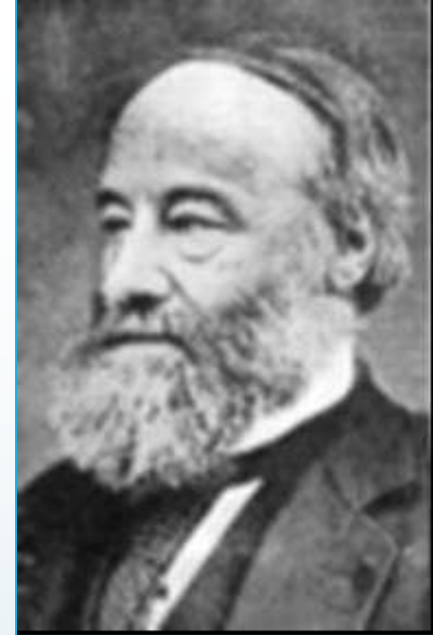
2.2.4

Doświadczenie Joule'a (1843)

$$\Delta U = Q + W$$

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

Zasada zachowania energii

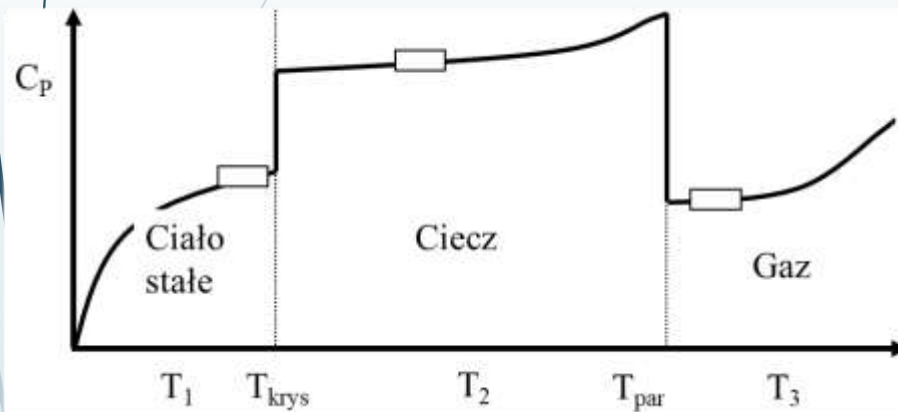


2.2.5

Wartość ciepła wymienionego

$$Q = C \cdot m \cdot \Delta T$$

Pojemność cieplna



$$\frac{dQ(T)}{dT} = C(T)$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT$$

ilość ciepła wymieniona podczas zmiany temperatury jednostkowej ilości układu o jeden stopień

$$C_P, C_V \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

$$c_P, c_V \left[\frac{J}{g \cdot K} \right]$$

$$C_P = M \cdot c_P$$

$$C_V = M \cdot c_V$$

2.2. Pierwsza zasada termodynamiki

2.2.6

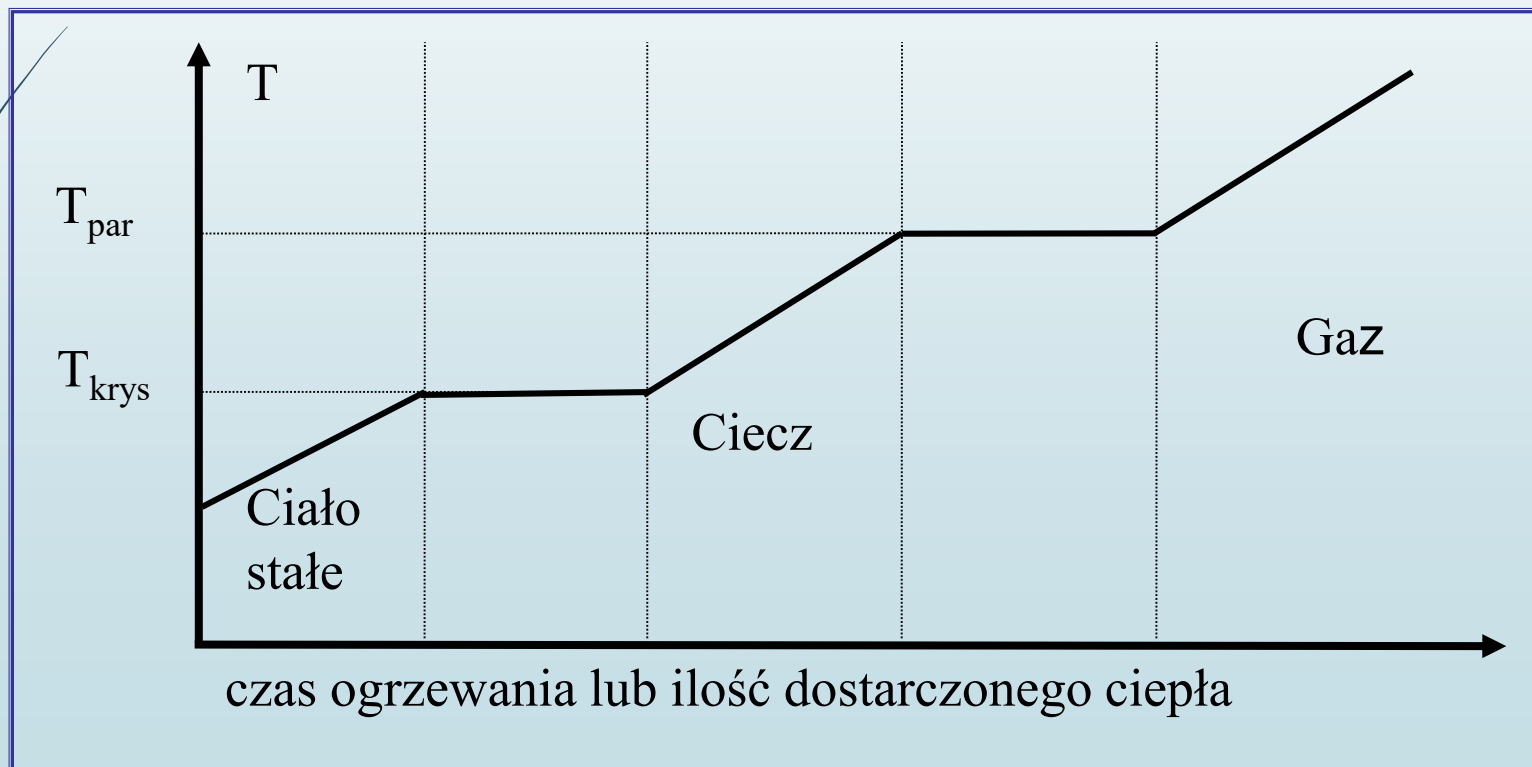
Ciepło przemiany

$$Q = L \cdot m$$

topnienie
parowanie
sublimacja

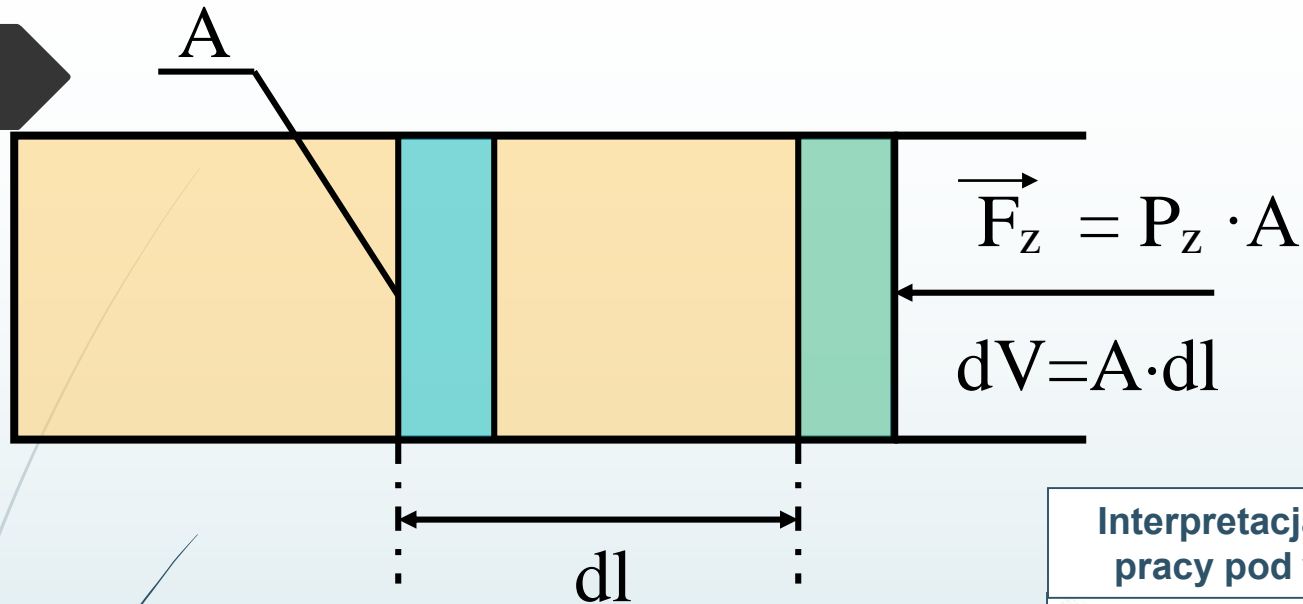
krystalizacja
skraplanie
resublimacja

Zmiany temperatury w trakcie przemian fazowych (schemat):



Praca objętościowa przeciwko ciśnieniu zewnętrznemu

2.2.7

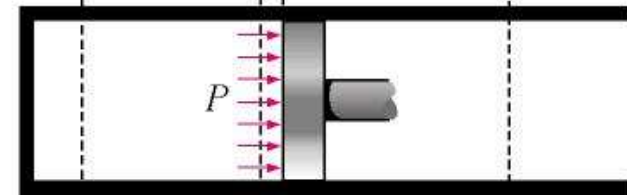
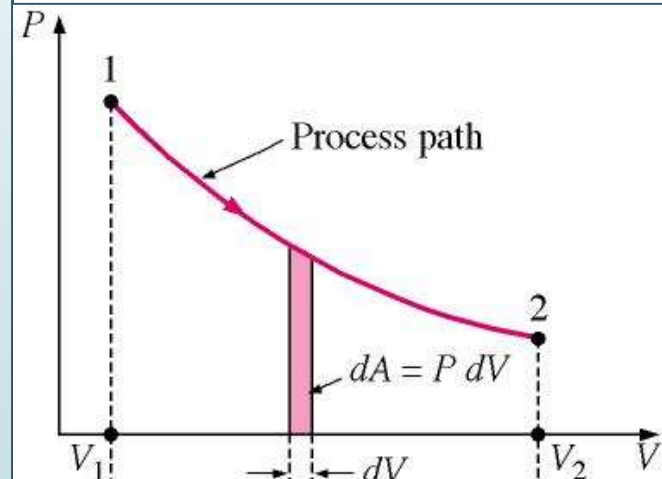


$$W_{el,obj} = -\vec{F}_z dl = -P_z dV$$

$$W_{obj} = - \int_{droga} P_z dV$$

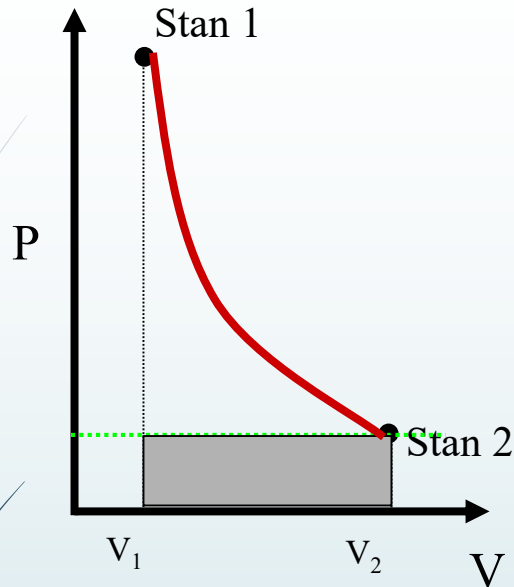
trzeba znać funkcję $p(V,T)$

Interpretacja graficzna skutków pracy pod wpływem ciśnienia



Praca w procesie odwracalnym i nieodwracalnym

2.2. 8

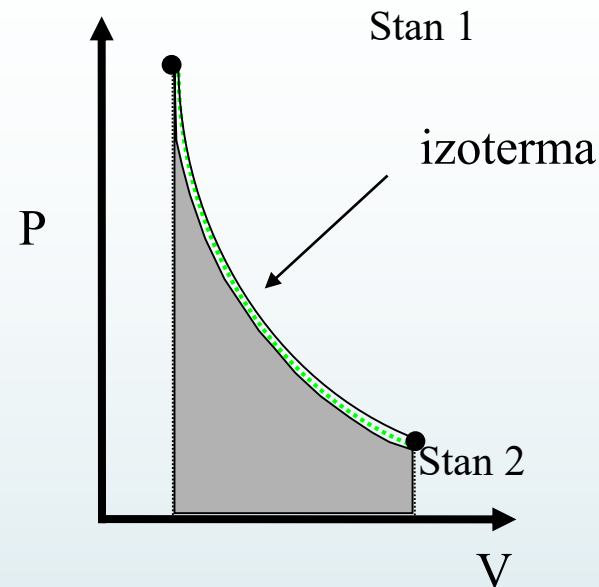


Rozprężanie izobaryczne

$$W_{el} = -P_{zew} dV$$

w przypadku rozprężania do próżni
 $P=0 \Rightarrow W=0$

$$\Delta U = Q$$



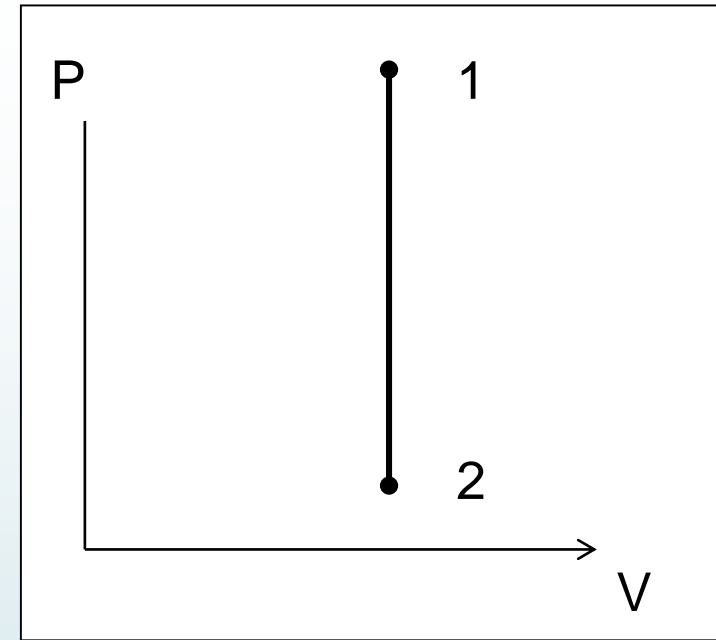
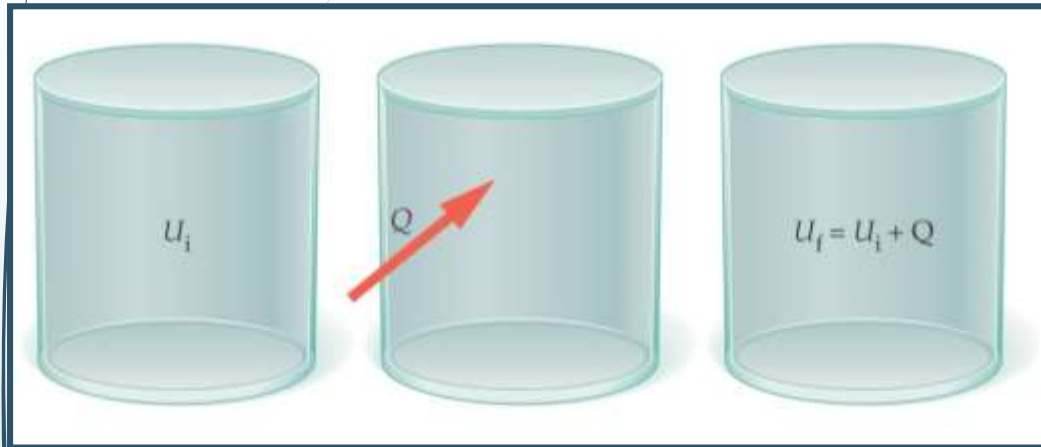
Rozprężanie izotermiczne

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$
$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -nRT(\ln(V_2) - \ln(V_1)) = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Przypadek szczególny: proces izochoryczny

2.2.9



$$W = -p\Delta V = 0$$

$$dU_V = Q_{el,V}$$

$$\Delta U_V = Q_V$$

$$W_b = \int_1^2 P dV = 0$$

$$\Delta U = Q = n C_V \Delta T$$

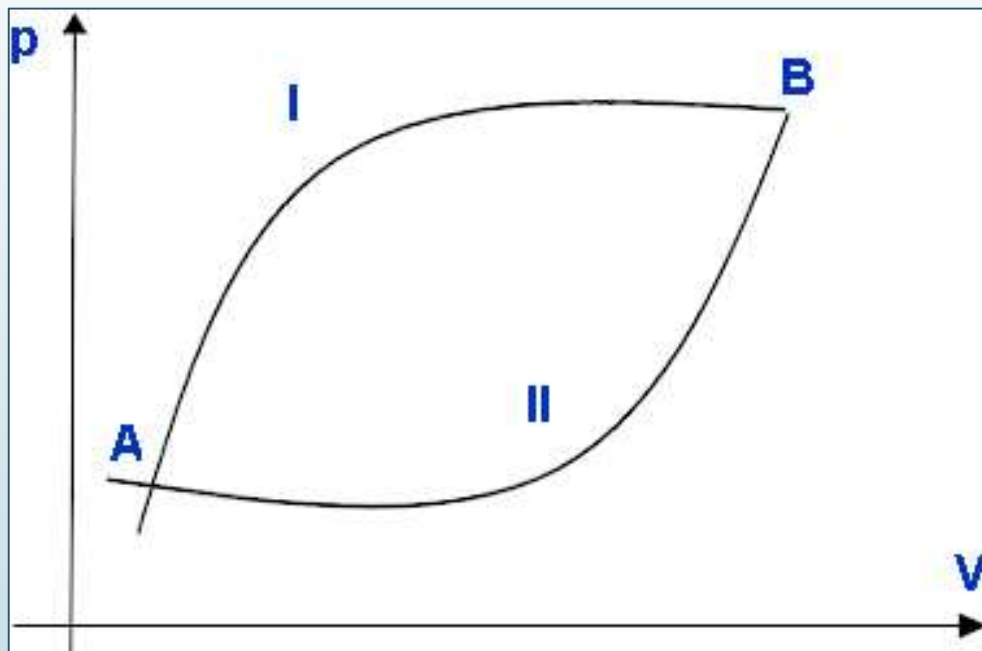
Rodzaje pracy

Praca	Siła uogólniona	Droga uogólniona	Praca elementarna
objętościowa	ciśnienie (P)	objętość (V)	$-P dV$
elektryczna	siła elektromotoryczna (E)	ładunek (Q)	$-E dQ$
powierzchniowa	napięcie powierzchniowe (σ)	powierzchnia (A)	$-\sigma dA$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu

2.2. 11

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



Wielkość wykonanej pracy zależy od drogi – nie jest funkcją stanu

Wielkość wymienionego ciepła zależy od drogi – nie jest funkcją stanu

ENERGIA WEWNĘTRZNA

2.2. 12

Zdolność układu do wykonywania pracy lub oddania ciepła

Energia wewnętrzna każdej fazy wewnętrznie zrównoważonej jest ekstensywną funkcją niezależnych parametrów stanu (x_1, x_2, \dots, x_k)

$$U_j = U_j(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

Energia wewnętrzna układu jest sumą energii wewnętrznych faz

$$U = \sum_i U_i$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w wyniku przemiany elementarnej

$$dU = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w wyniku przemiany skończonej $A \rightarrow B$

$$\Delta U = U_B - U_A = \sum_{i=1}^k \int_A^B \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i$$

ENERGIA WEWNĘTRZNA

2.2. 13

$$U = U(T, V, \xi)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} = C_v \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} = Q_{r, V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \xi}$$

przy braku postępu reakcji chemicznej:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}$$

Współczynnik rozszerzalności

Jego duże wartości oznaczają duże zmiany objętości wraz ze zmianą temperatury w warunkach izobarycznych i przy braku reakcji chemicznych

Przykładowe wartości współczynnika rozszerzalności

	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
Liquids	
Benzene	12.4
Carbon tetrachloride	12.4
Ethanol	11.2
Mercury	1.82
Water	2.1
Solids	
Copper	0.501
Diamond	0.030
Iron	0.354
Lead	0.861

The values refer to 20 °C
Data: AIP(α), KL(κ_T).

Przykład

Obliczenie współczynnik rozszerzalności dla gazu doskonałego

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT / p)}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Im większa temperatura tym jej mniejszy wpływ na zmianę objętości

ENTALPIA

- Entalpia jest funkcją stanu.
Jaki jest sens wprowadzania nowej wielkości termodynamicznej?

- Przeprowadzając przemianę termodynamiczną w warunkach izochorycznych wymiana ciepła jest w jednoznaczny sposób skorelowana ze zmianą energii wewnętrznej oraz temperatury.
- Ciała stałe i ciecze w znacznej liczbie przemian nie zmieniają swej objętości. Warunki izochoryczne są, zatem zapewnione przez naturę tych układów. Nawet przeprowadzając na nich przemiany w warunkach izobarycznych, izochoryczność jest również spełniona.
- Gazy już takiej cechy nie posiadają i w warunkach izobarycznych podczas wymiany ciepła i zmiany temperatury zachodzi proces sprężania lub rozprężania. Oznacza to wykonanie pracy na otoczeniu lub na układzie.
- Zmiany energii wewnętrzne nie odpowiadają wówczas zmierzonemu efektowi cieplnemu – jest on pomniejszony o wielkość wykonanej pracy. Innymi słowy dostarczając ciepło temperatura nie rośnie tak bardzo jak w przemianie izochorycznej.
W warunkach izobarycznych to zmiana entalpii jest miarą wymienionego ciepła.

ENTALPIA

2.2. 17

$$H = U + pV = H(T, p, \xi)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} = C_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} = Q_{r, p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \xi}$$

I zasada termodynamiki sformułowana w oparciu o entalpię

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

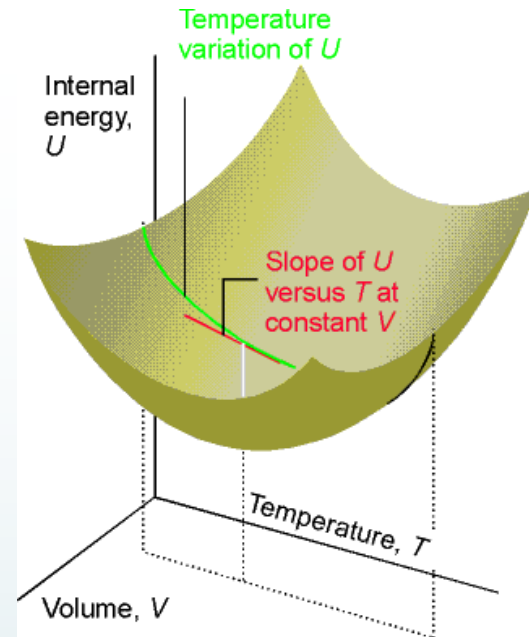
z I zasady termodynamiki wynika, że

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

$$dH = Q_{el} - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = Q_{el} + Vdp$$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



$$Q(T_A \rightarrow T_B)_V = U_B - U_A = n \int_{T_A}^{T_B} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = n \int_{T_A}^{T_B} C_{V,m} dT$$

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_P}{\Delta T} \Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$Q(T_A \rightarrow T_B)_P = H_B - H_A = n \int_{T_A}^{T_B} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = n \int_{T_A}^{T_B} C_{P,m} dT$$

Zależność temperaturowa entalpii

przy braku postępu reakcji chemicznej:

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

Można udowodnić (patrz tożsamości termodynamiczne), że:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(1 - \frac{\alpha \cdot \mu}{\kappa_T} \right) \cdot C_p$$

Wniosek:

Ponieważ równanie to jest słuszne dla każdej substancji, a wszystkie wielkości podlegają pomiarowi, to zależność temperaturowa entalpii może być znana w każdej temperaturze.

**współczynnik
ściśliwości
izotermicznej**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi}$$

**współczynnik Joule'a-
Thomsona**

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H, \xi}$$

Współczynnik ściśliwości izotermicznej

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi}$$

Współczynnik ten ma zawsze dodatnią wartość. Znak minus kompensuje fakt zmniejszenie objętości pod wpływem wzrostu ciśnienia.



Przykład

Obliczenie współczynnik ściśliwości izotermicznej dla gazu doskonałego

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \xi} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT / p)}{\partial p} \right)_T = \frac{-nRT}{V} \left(-\frac{1}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

Przykładowe wartości współczynnika ściśliwości

	$\kappa_T / (10^{-6} \text{ atm}^{-1})$
Liquids	
Benzene	92.1
Carbon tetrachloride	90.5
Ethanol	76.8
Mercury	38.7
Water	49.6
Solids	
Copper	0.735
Diamond	0.187
Iron	0.589
Lead	2.21

Efekt Joule'a-Thomsona

Wartości współczynnik Joule'a-Thomsona są kluczowe w technologii skraplania gazów.

2.2. 22

Urządzenie do pomiaru efektu Joule'a-Thomsona. Gaz rozpręża się przez porowatą przeszkodę izolowaną termicznie. Odpowiada to rozprężaniu izoentalpowemu:

Zmiana energii wewnętrznej przepływającego gazu:

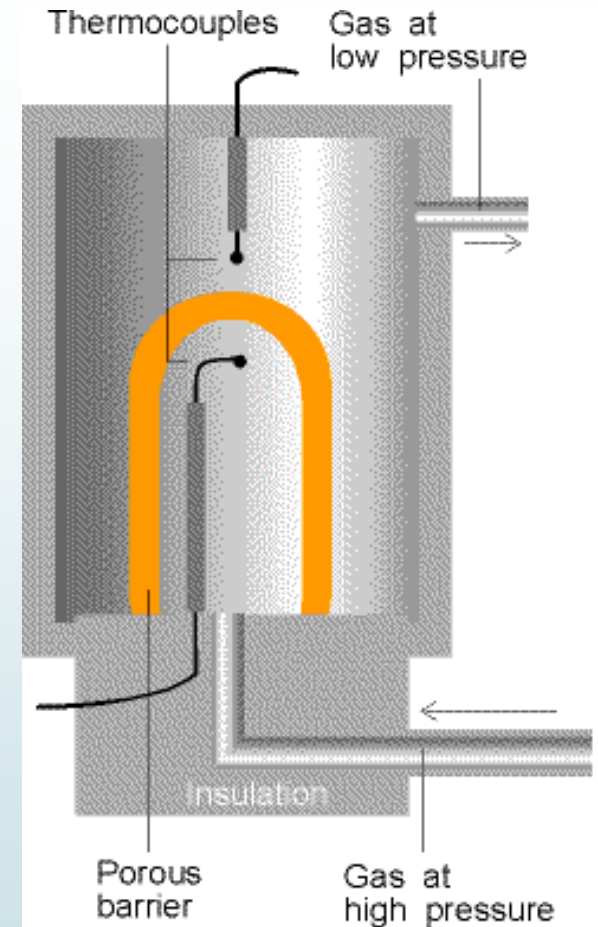
$$U_k - U_p = w = p_p V_p - p_k V_k$$

$$U_k + p_k V_k = U_p + p_p V_p$$

$$H_k = H_p$$

Po stronie niższego ciśnienia obserwuje się niższą temperaturę, a różnica temperatur jest proporcjonalna do różnicy ciśnień. Pomiarowi podlega zmiana temperatury pod wpływem zmian ciśnienia, czyli współczynnika Joule'a-Thomsona.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H, \xi}$$



Efekt Joule'a-Thomsona

2.2. 23

Wygodniej jest prowadzić pomiary współczynnika Joule'a-Thomsona metodą pośrednią za pomocą współczynnika izotermicznego współczynnika Joule'a-Thomsona

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi}$$

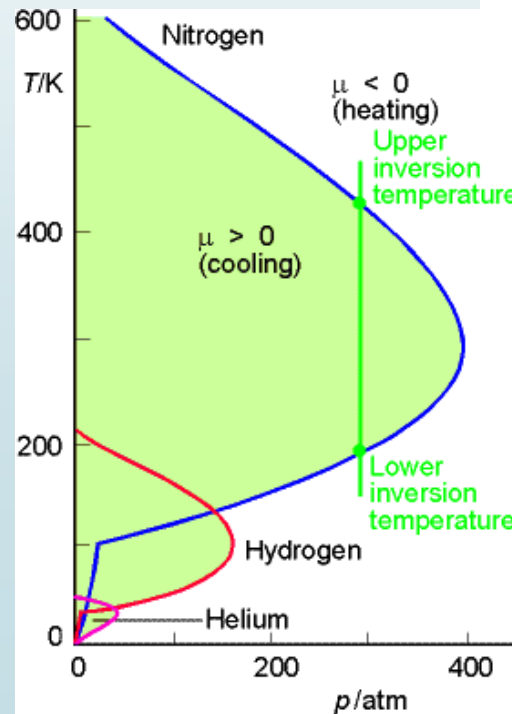
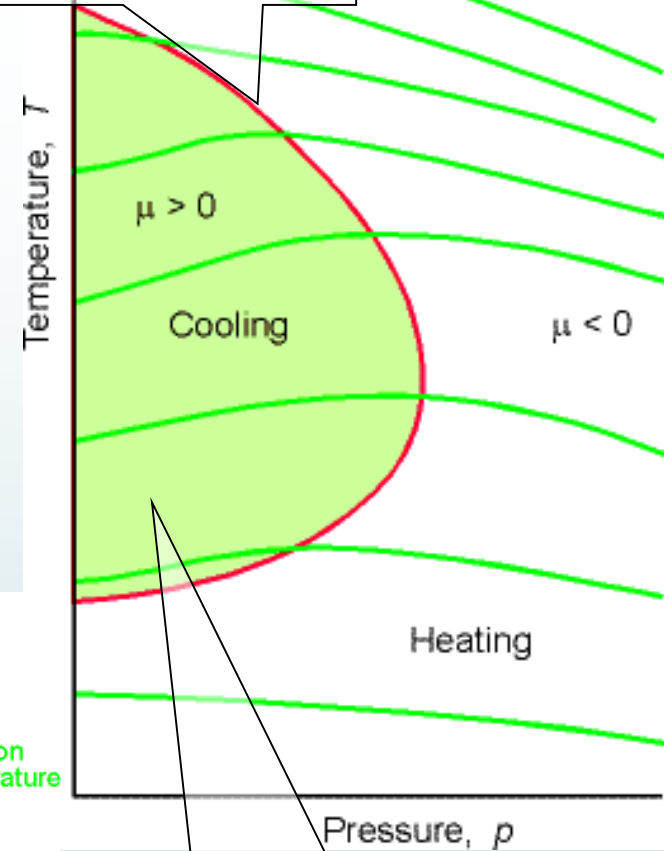
Znak współczynnika μ zależy od warunków termodynamicznych.

Związek pomiędzy obu współczynnikami

$$\mu_T = -C_p \mu$$

Temperatura odpowiadająca granicy pomiędzy obszarami nosi nazwę temperatury inwersji

krzywe izoentalpowe

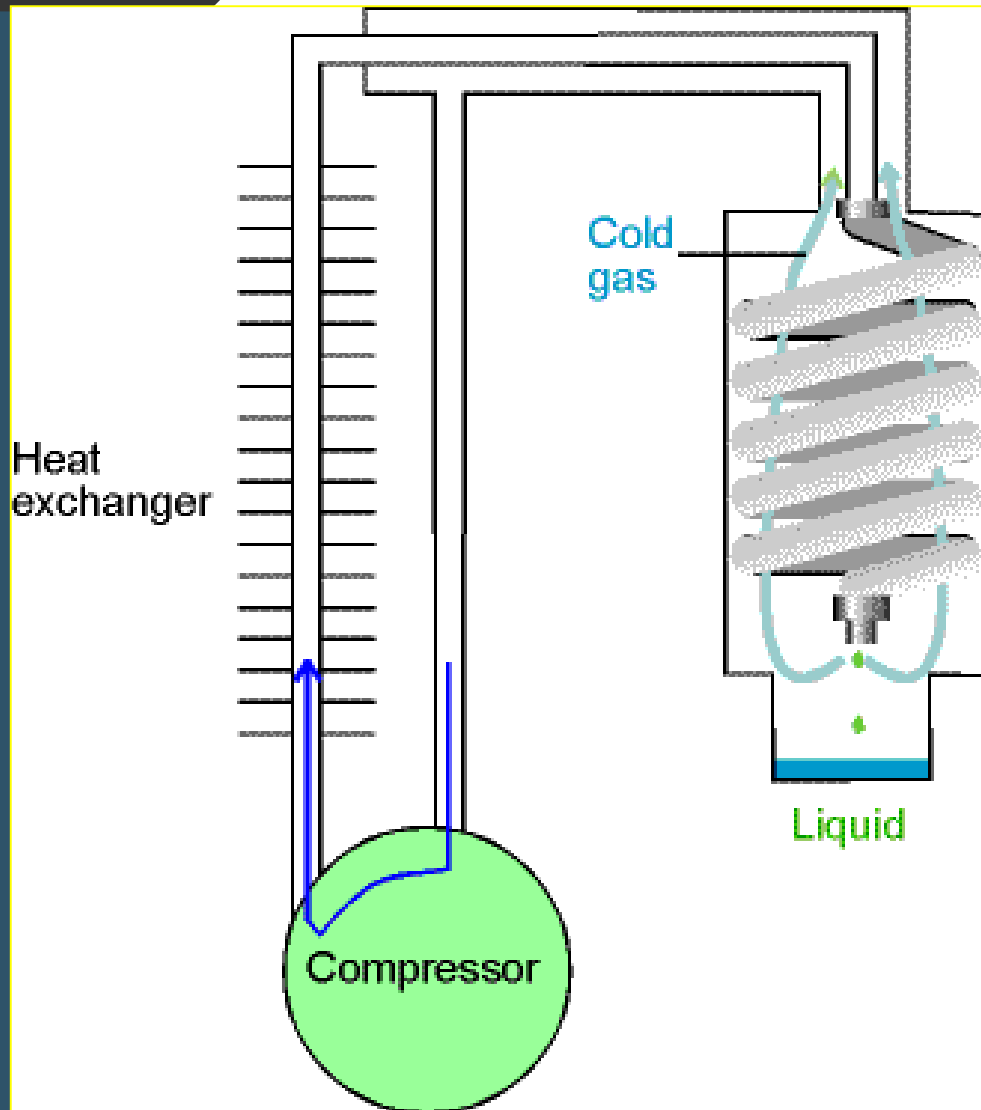


Chcąc uzyskać efekt chłodzenia temperatura musi być niższa od temperatury inwersji. Adiabaticzne obniżanie ciśnienia powoduje ruch wzdłuż krzywych izoentalpowych. Istnieje górna oraz dolna temperatura inwersji

Efekt Joule'a-Thomsona

2.2. 24

Zasada działania chłodziarki Lindego



Cyrkujący gaz poniżej temperatury inwersji, przepływać przez przegrodę pomiędzy zbiornikami o różnych ciśnieniach ulega oziębieniu podczas rozprężania. Oziębiony gaz ochładza wstępnie gaz znajdujący się pod wyższym ciśnieniem, który rozprężając się ulega dalszemu oziębianiu. Ostatecznie gaz skrapla się i spływa na dno naczynia.

Związek między ΔH° oraz ΔU° ...

O ile różni się energia wewnętrzna od entalpii ?

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{prod} - H^\circ_{substr} = \sum_{prod} \nu'_i H_i^\circ - \sum_{substr} \nu_i H_i^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \sum_{prod} \nu'_i (U_i^\circ + P^\circ V_i) - \sum_{substr} \nu_i (U_i^\circ + P^\circ V_i) =$$

$$\sum_{prod} \nu'_i U_i^\circ - \sum_{substr} \nu_i U_i^\circ + P^\circ \Delta V = \Delta U^\circ + P^\circ \Delta V$$

Wobec $V_{gaz} \gg V_{skond}$

$$\Delta V = \sum_{prod} \nu'_i V_i - \sum_{substr} \nu_i V_i$$

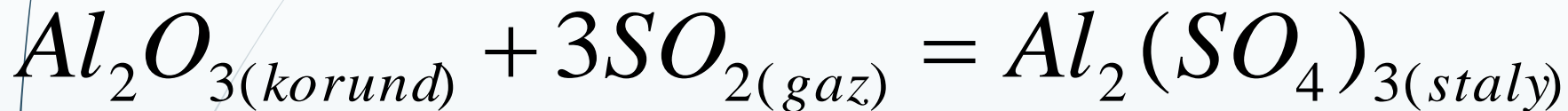
$$\Delta V = \sum_{\substack{prod \\ gazowe}} \nu'_i V_i - \sum_{\substack{substr \\ gazowe}} \nu_i V_i = \Delta \nu_g \frac{RT}{P^\circ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta \nu_g RT$$



Przykład

Podczas reakcji



w $T=298K$ i pod ciśnieniem 1 atm wydzielilo się 579kJ.
Obliczyć ciepło tej reakcji w stałej objętości.

$$Q_V = Q_p + \Delta n(RT)$$

$$\Delta n = 0 - 3 = -3$$

$$Q_V = -579000 + (-3) \cdot 8.314 \cdot 298 = -586 kJ$$



Obliczanie energii wewnętrznej, entalpii i ciepła przemiany gazu doskonałego rozprężającego się izotermicznie objętości V_1 do V_2 :

dla gazu doskonałego

$$\Delta U_T = 0$$

$$\Delta H_T = 0$$

$$Q_T = -W_T$$

Praca jest wykonana kosztem pobranego ciepła

dla gazu niedoskonałego

$$\Delta U = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{an^2}{V^2} \right) dV$$

$$\Delta U = \frac{an^2(V_2 - V_1)}{V_1 \cdot V_2} \neq 0$$

Należy uwzględnić zmianę energii wewnętrznej wywołanej zmianą objętości