

TERMODYNAMIKA

Opisuje i bada efekty procesów chemicznych i fizycznych.
Zawiera zbiór reguł znanych jako zasady lub prawa termodynamiki.
Jest podstawowym aparatem naukowym chemika służącym do przewidywania kierunku procesów zachodzących w sposób samorzutny.

2.1.1. Pojęcia podstawowe

2.1.2. Zerowa zasada termodynamiki

2.1.3. Pierwsza zasada termodynamiki

2.1.4. Energia, praca, ciepło

2.1.5. Prawo Hessa



Układ termodynamiczny

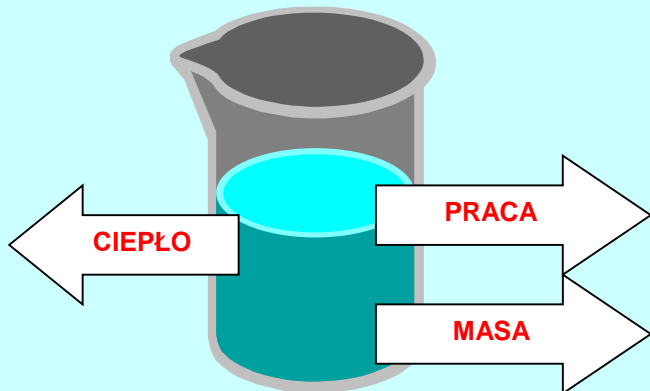
Jest to część przestrzeni wyodrębniona za pomocą abstrakcyjnej osłony bilansowej.

Otoczenie - Otoczeniem jest ta część przestrzeni, która nie należy do układu. W otoczeniu mogą znajdować się źródła ciepła oraz zbiorniki substancji.

Osłona bilansowa - Stanowi granicę pomiędzy układem a otoczeniem. Umożliwia kontrolę ilości energii i substancji przepływających pomiędzy układem a otoczeniem. typy osłon bilansowych:

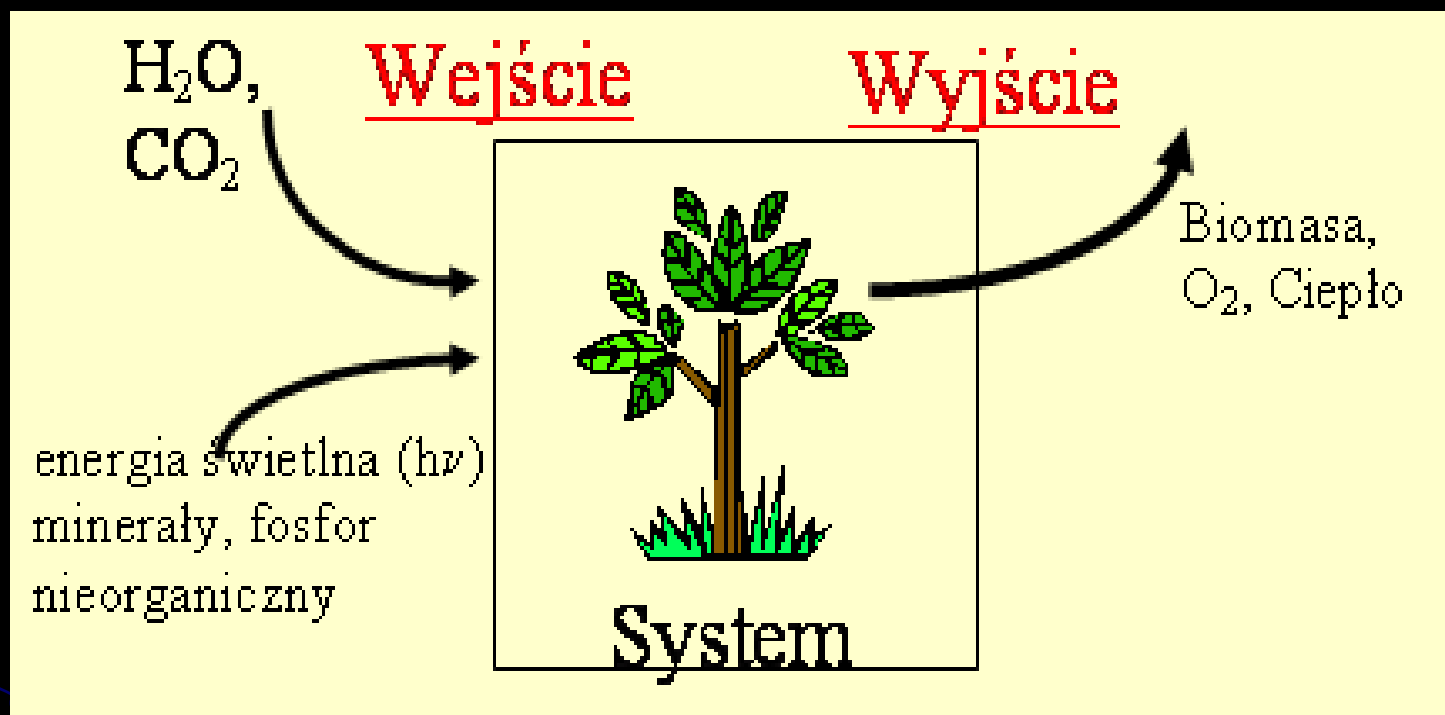
osłonę diatermiczną - umożliwia przepływ ciepła

osłonę adiabatyczną - uniemożliwia przepływ energii w postaci ciepła



otwarty	wymiana masy i energii
zamknięty	brak wymiany masy, możliwa wymiana energii
adiabatyczny	brak wymiany ciepła, możliwa wymiana masy
izolowany	brak wymiany masy i energii

Jaki to rodzaj układu: otwarty, zamknięty czy izolowany?



zasadniczy proces zachodzący w chloroplastach niesie efekt energetyczny równy ok. $\Delta H^\circ = 485 \text{ J/mol}$



Układ termodynamiczny

```
graph TD; A[Układ termodynamiczny] --> B[jednoskładnikowy]; A --> C[wieloskładnikowy]; B --> D[jednofazowy]; B --> E[wielofazowy]; C --> D; C --> E;
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is a green box labeled 'Układ termodynamiczny'. Two arrows branch out from it: a red arrow pointing to a yellow box labeled 'jednoskładnikowy' and a blue arrow pointing to a light blue box labeled 'wieloskładnikowy'. From the 'jednoskładnikowy' box, two arrows branch out: a red arrow pointing to a yellow box labeled 'jednofazowy' and a brown arrow pointing to an orange box labeled 'wielofazowy'. From the 'wieloskładnikowy' box, two arrows branch out: a grey arrow pointing to the 'jednofazowy' box and a brown arrow pointing to the 'wielofazowy' box. The 'jednofazowy' box is positioned between the two arrows from the 'wieloskładnikowy' box, and the 'jednoskładnikowy' box is positioned to the left of the 'jednofazowy' box.

jednoskładnikowy

wieloskładnikowy

jednofazowy

wielofazowy

Stan układu termodynamicznego

Parametry stanu układu

(p , V , T , lepkość, gęstość, współczynnik załamania, przewodnictwo...)

Ekstensywne

Intensywne

Liczba stopni swobody (wariancja)

Proporcjonalne do ilości materii w układzie: masa, objętość

Niezależne od ilości materii w układzie: temperatura, ciśnienie, ułamek molowy

Reguła Duhema: Stan termodynamiczny układu jest jednoznacznie określony jeżeli znane są ilości każdego składnika oraz dodatkowo dwa parametry.

Procesy termodynamiczne (przemianą termodynamiczną)
Zjawisko, podczas którego ulega zmianie wartość przynajmniej jednego parametru nazywa się my przemianą czynnika termodynamicznego lub krótko.

Metoda opisu termodynamicznego

- Zdefiniować układ
- Określić więzy narzucone układowi
- Określić liczbę stopni swobody układu
- Wybrać parametry stanu układu (zmienne niezależne)
- Na zbiorze parametrów stanu zdefiniować funkcje termodynamiczne (syn. funkcje stanu)
- Obliczyć zmianę ΔY funkcji stanu w wyniku opisywanej przemiany
- Zinterpretować obliczoną wartość ΔY

$$\Delta Y = \sum_{j=1}^k \int_{x_j^i}^{x_j^{ii}} \left(\frac{\partial Y}{\partial x_j} \right)_{x_{i \neq j} = \text{const.}} dx_j$$

Stan początkowy

$Y(x'_1, x'_2, \dots, x'_k)$



Stan końcowy

$Y(x''_1, x''_2, \dots, x''_k)$

Metoda opisu termodynamicznego

Założenie:

- Ciągłość parametrów i funkcji stanu
⇒ ciągłość materii ⇒ ignorowanie molekularnej budowy materii



Ograniczenie:

- możliwość opisu wyłącznie układów makroskopowych ($N > 10^{10}$ drobin) w których nieciągłość materii jest pomijalna

Sukcesy opisu termodynamicznego

- **właściwości PVT substancji czystych i efektów energetycznych ich przemian fizycznych**
- **przemiany fazowe substancji czystych (topnienie, parowanie, sublimacja, polimorfizm)**
- **efekty objętościowe i energetyczne tworzenia roztworów z substancji czystych**
- **równowagi fazowe w układach wieloskładnikowych (ciecz - ciecz, ciecz - para, ciecz - kryształ)**
- **efekty cieplne reakcji chemicznych**
- **położenie stanu równowagi w układach, w których przebiegają reakcje chemiczne**
- **ograniczeń procesu konwersji energii cieplnej na energię mechaniczną (teoria maszyn cieplnych)**
- **procesu konwersji energii chemicznej w energię elektryczną**

Zalety opisu termodynamicznego

- Prostota wnioskowania metodami analizy matematycznej
- Brak teoretycznych ograniczeń stopnia złożoności układów (od „1 mola gazu” do „organizmu żywego”)
- Możliwość obliczenia wartości wielkości trudno mierzalnych na podstawie wartości wielkości łatwo mierzalnych
- Brak konieczności kontrolowania „drogi przemiany” - zmiana funkcji stanu zależy wyłącznie od wartości parametrów stanu początkowego i końcowego układu

Braki opisu termodynamicznego

- Brak możliwości określenia szybkości przemiany (czas nie jest parametrem stanu układu)
- Brak możliwości teoretycznego obliczenia wartości funkcji termodynamicznych \Rightarrow mogą być one obliczane wyłącznie na podstawie wartości doświadczalnych \Rightarrow konieczność pomiarów wielkości określających charakterystykę termodynamiczną układów i ich przemian \Rightarrow TERMODYNAMIKA DOŚWIADCZALNA.

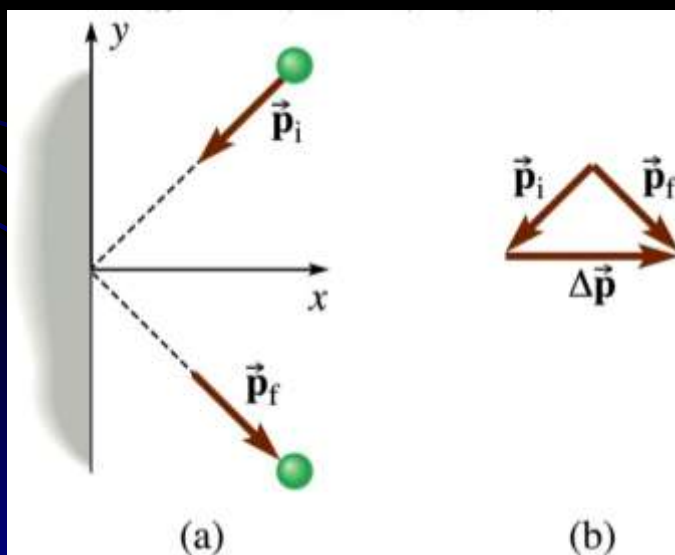
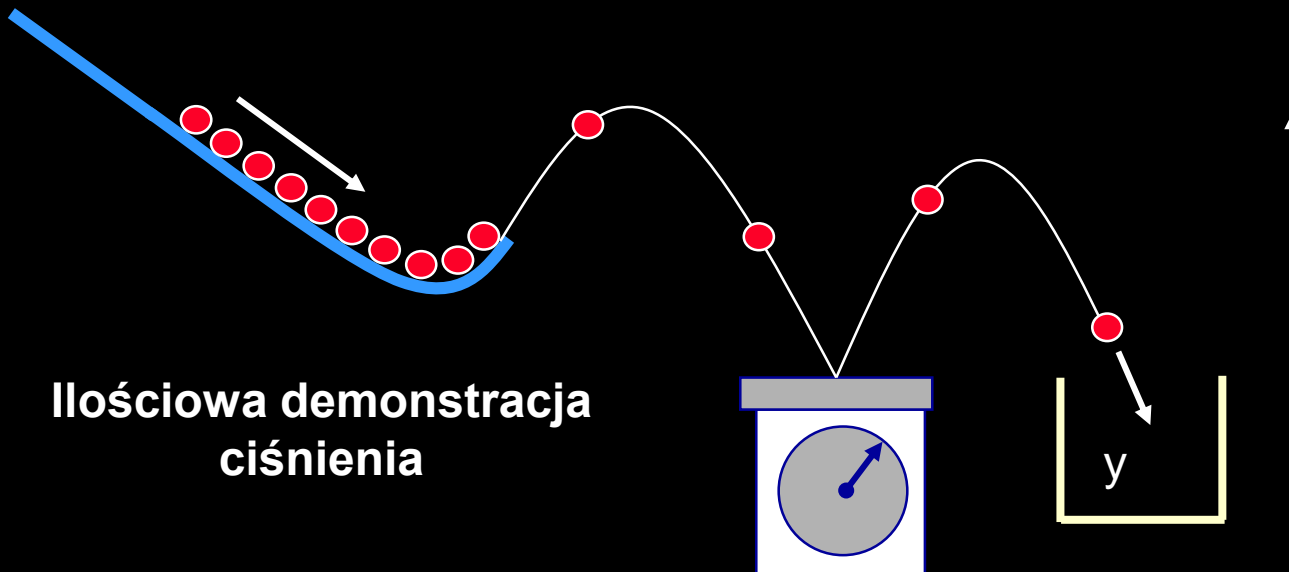
TERMODYNAMIKA DOŚWIADCZALNA

-najważniejsze typy pomiarów

- Relacje PVT substancji czystych
- Efekty cieplne przemian fizycznych substancji czystych (ogrzewanie/oziębianie, przemiany fazowe)
- Efekty objętościowe i cieplne tworzenia roztworów (rozpuszczania)
- Równowagi fazowe w układach jedno- i wieloskładnikowych (związek między ciśnieniem, temperaturą i naturą (ewentualnie - składem) faz współistniejących w stanie równowagi
- Efekty energetyczne reakcji chemicznych (efekty cieplne i SEM ogniw chemicznych)
- Położenie stanu równowagi (skład równowagowy) układów w których przebiegają reakcje chemiczne.

Parametry termodynamiczne

Ilościowa demonstracja ciśnienia



Średnia składowej siły prostopadłej do powierzchni:

$$\langle f_y \rangle = \frac{\Delta p_y}{\Delta t} = \frac{\Delta(mv_y)}{\Delta t}$$

$$P = \frac{F}{A}$$

$$[Pa] = \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

Jeden paskal - to niewielkie ciśnienie

1 atm = 101.325 kPa = 1013.25 hPa
= 1.01325 bar

1 atm = 760 mmHg \approx 10 mH₂O



Dlaczego wysokości słupów
cieczy w naczyniach
połączonych są jednakowe?

Jak wielkie jest ciśnienie atmosferyczne ?

Czy powietrze jest ciężkie?

- Ciężar atmosfery przytłaczającej jednostkę powierzchni
- $P = 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$
- Przykładowo dla sfery: $r = 0.1 \text{ m}$
 $A = 4 \pi r^2 = 0.125 \text{ m}^2$
 $F = P A$
 $= (1 \times 10^5 \text{ N/m}^2)(0.125 \text{ m}^2)$
 $= 12500 \text{ N}$

Typy przemian termodynamicznych

samorzutne ↔ niesamorzutne

odwracalne (quasistatyczne) ↔ nieodwracalne

izotermiczne, izobaryczne, izochoryczne, izokratyczne

adiabatyczne

Droga reakcji sposób zmiany parametrów stanu w czasie

Odwracalne i nieodwracalne przemiany termodynamiczne

Odwracalne (quasistatyczne) – stan układu zmieniający się w sposób ciągły o nieskończenie małe wartości na drodze procesu. W dowolnym momencie nieskończeni mała praca może odwrócić kierunek biegu procesu.

przemiana zamknięta; $m = const$

przemiana otwarta; $m = var$

ekspansja: $dV > 0$

kompresja: $dV < 0$

rozprężanie: $dp < 0$

spężanie: $dp > 0$

TERMODYNAMIKA – pojęcia podstawowe

Równanie stanu $\Phi = \Phi (x_1, \dots, x_2)$

Funkcje stanu np. U, H, S, G, F, μ , A

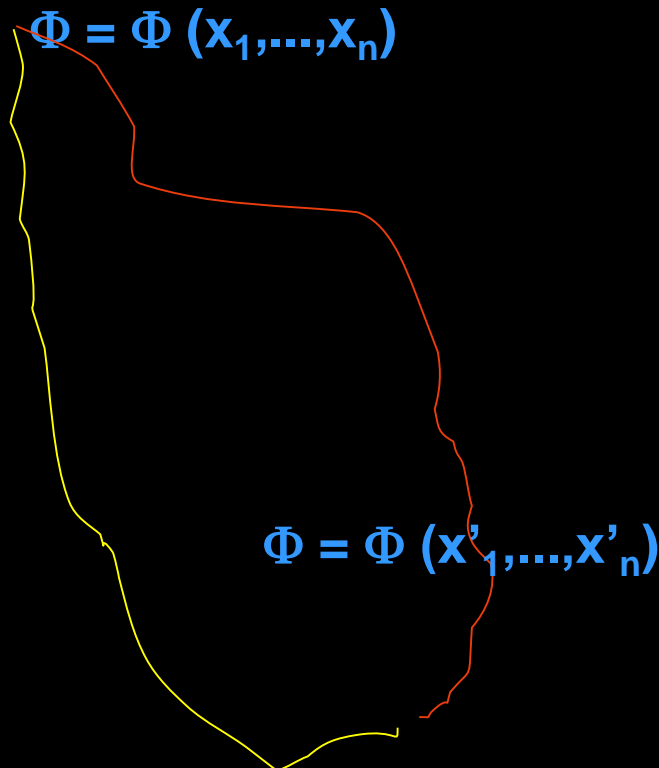
Jakie funkcje parametrów stanu mogą być funkcjami stanu?

Funkcjami stanu są tylko takie wielkości fizyczne, których zmiany w trakcie przebiegu procesów termodynamicznych nie zależą od drogi przemiany, a wyłącznie od stanu początkowego i końcowego.

Matematyczna interpretacja funkcji stanu

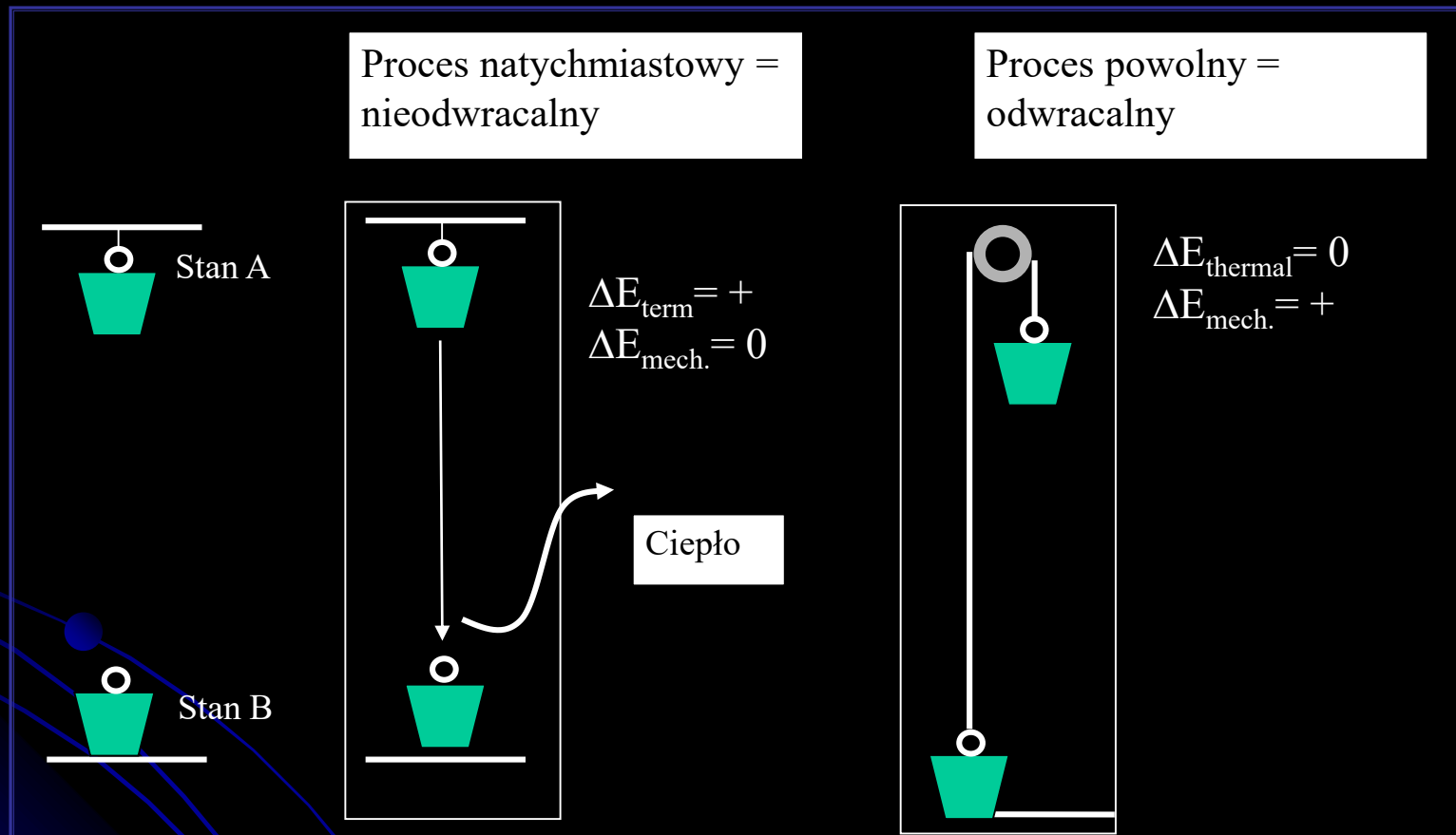
$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

niezależność funkcji stanu od drogi oznacza, że jest ona różniczką zupełną

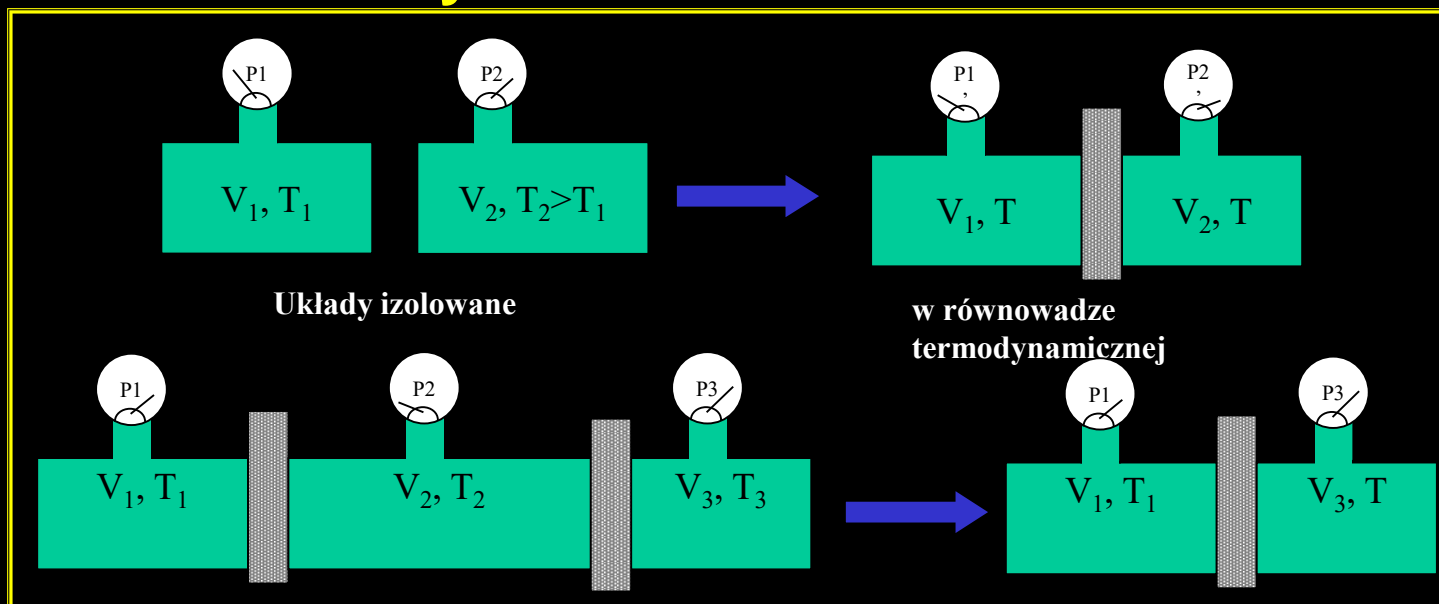
$$\Phi = \Phi (x_1, \dots, x_n)$$


$$\Phi = \Phi (x'_1, \dots, x'_n)$$

Przykłady przemian termodynamicznych

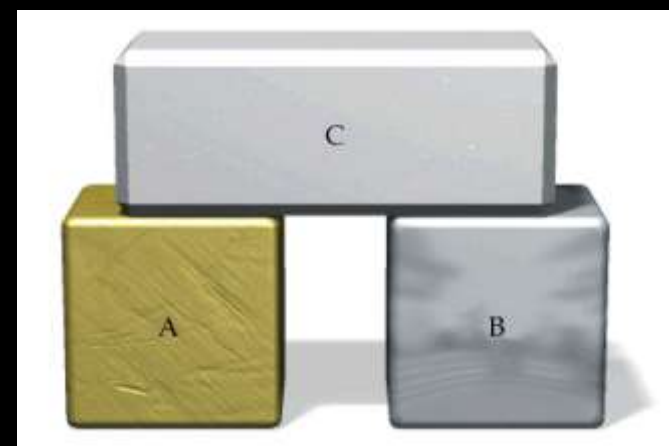


Zerowa zasada termodynamiki



Jeżeli układy A i B są w stanie równowagi termicznej z układem C, to są one również w stanie równowagi termicznej względem siebie.

E.A. Guggenheim, R. Fowler (1939)



Mikroskopowa interpretacja temperatury

W interpretacji kinetycznej teorii gazów temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej ruchu środków mas cząstek.

$$E = \frac{f}{2} kT$$

Pomiar temperatury

Skale

Zdefiniowanie skali temperatur wymaga deklaracji:

- przynajmniej jednego stanu (temperatury) jako punktu podstawowego skali i przyporządkowanie tej temperaturze określonej wartości.
- określenia jednostki temperatur

Jako punkty podstawowe przyjmuje się najczęściej punkty (temperatury) równowagi międzyfazowej substancji jednoskładnikowych występujących często w przyrodzie (np. temperatura wrzenia topnienia lub punktu potrójnego wody).

Skale temperatur można podzielić na dwie klasy:

Teoretyczne - oparte na zależnościach teoretycznych (idealnych). Przykładem może być termodynamiczna skala temperatur lub skala gazu doskonałego.

Empiryczne - oparte na danych doświadczalnych np.

Międzynarodowa Praktyczna Skala Temperatur (1968r.)

Przykłady skal temperatur:

Termodynamiczna skala temperatury wg koncepcji Kelvin'a.

teoretyczna skala oparta na sprawności cyklu Carnota. Jednostką tej skali jest Kelvin (K) - jednostka podstawowa Międzynarodowego Układu Jednostek Miar SI.

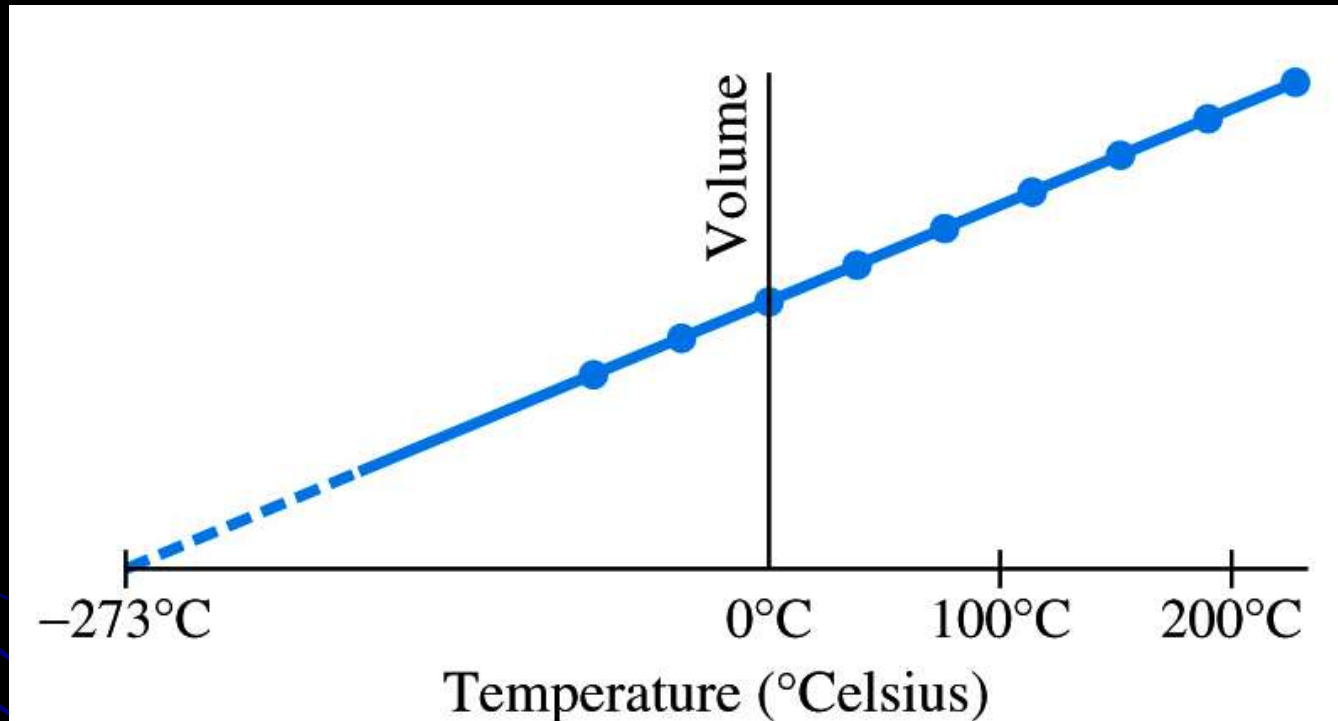
Skala temperatury Celsjusza.

empiryczna skala określona po raz pierwszy w 1743 roku, oparta na dwóch punktach stałych: $t_1=0^{\circ}\text{C}$ (temperatura topnienia lodu), $t_2=100^{\circ}\text{C}$ (temperatura wrzenia wody). Oba te punkty określone są pod ciśnieniem $101325 \text{ N/m}^2 [\text{Pa}] = 1 \text{ atmosfera}$. Jednostką jest stopień Celsjusza (ozn. $^{\circ}\text{C}$).

Skala temperatury Fahrenheita.

empiryczna skala temperatury oparta na dwóch punktach stałych: $t_1=0^{\circ}\text{F}$ (temperatura mieszania śniegu z salmiakiem) i $t_2=100^{\circ}\text{F}$ (temperatura normalna ciała ludzkiego). Skala ta jest stosowana głównie w krajach posługujących się angielskim i amerykańskim systemem miar.

Absolutna (w Kelvinach) skala temperatury



$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Czy różnice temperatur w różnych skalach są różne?

Termometry

Do pomiaru temperatury można wykorzystać każdą własność fizyczną, która ulega monotonicznej i ciągłej zmianie ze zmianą temperatury. Urządzenie takie nosi nazwę termometru.

1. Rtęciowy, alkoholowy

pomiar zmian objętość płynów dla gazu pod stałym ciśnieniem

$$T(V) = 273,15 \text{ K} \frac{V}{V_{tr}}$$

2. Bolometr

pomiar zmian ciśnienia gazu zamkniętego w stałej objętości

$$T(p) = 273,15 \text{ K} \frac{p}{p_{tr}}$$

3. Termometry kontaktronowe

pomiar zmian długość pręta

$$T(L) = 273,15 \text{ K} \frac{L}{L_{tr}}$$

4. Termopara - pomiar zmian napięcia

Termopara to złącze dwóch różnych metali, na którym powstaje napięcie o niewielkiej wartości - najczęściej w zakresie miliwoltów - i współczynnika temperaturowym rzędu 50 mikroV/°C. Za pomocą termopar można mierzyć temperaturę od -270°C do +2700°C z błędem w zakresie 0,5 - 2 °C.

Termometry

5. Termistory

$$T(R) = 273,15 K \frac{R}{R_0}$$

są to półprzewodnikowe elementy rezystancyjne o ujemnym współczynniku temperaturowym rezystancji, którego wartość jest równa mniej więcej $-4\%/^{\circ}\text{C}$. Na ogół stosowane są termistory o rezystancji, w temperaturze pokojowej, rzędu kilku $\text{k}\Omega$. Termistory nadają się bardzo dobrze do pomiaru temperatury oraz do sterowania jej zmianami w zakresie od -50°C do $+300^{\circ}\text{C}$ z błędem nie przekraczającym $0,1$ do $0,2^{\circ}\text{C}$

6. Pirometry

- realizuje się poprzez obserwację żarzącego się obiektu przez lunetę i porównanie jego koloru z kolorem świecenia umieszczonego wewnątrz pirometru drucika żarowego. Pirometrami optycznymi mierzy się temperatury w zakresie od 750°C do $+3000^{\circ}\text{C}$. Błąd szacuje się na około 4°C w pobliżu dolnej granicy zakresu pomiarowego i około 20°C w pobliżu górnej granicy. Pirometry pracujące w podczerwieni są bardziej dokładne.