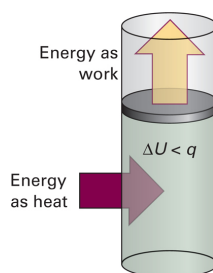


CHEMIA FIZYCZNA
ZESTAW 3
PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI
ENTALPIA.

Zmiana energii wewnętrznej nie jest równa energii przekazywanej w formie ciepła, jeśli układ może swobodnie zmieniać swoją objętość, na przykład wtedy, gdy może się rozprężać lub kurczyć pod stałym ciśnieniem. W takich warunkach część energii dostarczonej do układu w formie ciepła wraca do otoczenia w postaci pracy objętościowej (rys. 1), a zatem dU jest mniejsze od dq . W tym przypadku energia dostarczona pod stałym ciśnieniem jako ciepło jest równa zmianie innej termodynamicznej właściwości układu - entalpii.



Rysunek 1: Gdy układ jest poddany działaniu stałego ciśnienia i może swobodnie zmieniać swoją objętość, pewna część energii dostarczonej do niego w formie ciepła może powrócić do otoczenia w formie pracy. W takim przypadku zmiana energii wewnętrznej jest mniejsza niż energia dostarczona do układu w formie ciepła

Definicja entalpii

Entalpię, H , definiujemy następująco:

$$H = U + pV \quad (1)$$

przy czym p jest ciśnieniem w układzie, a V - jego objętością. Ponieważ U , p i V są funkcjami stanu, entalpia również jest funkcją stanu. Podobnie jak w przypadku każdej funkcji stanu, zmiana entalpii, ΔH , pomiędzy dowolnymi stanami początkowym i końcowym jest niezależna od drogi, na której zachodzi.

Zmiana entalpii i przepływ ciepła

Chociaż definicja entalpii może wydawać się nieco sztuczna, ma ona duże znaczenie w termochemii. Zmiana entalpii jest równa energii dostarczonej w postaci ciepła pod stałym ciśnieniem (pod warunkiem, że układ nie wykonuje pracy nieobjętościowej):

$$dH = dq_p \quad (2)$$

Dla mierzalnej zmiany pomiędzy stanami początkowym i końcowym, następującej po określonej drodze pod stałym ciśnieniem mamy:

$$\int_p^k dH = \int_p^k dq$$

i podsumowując ten wynik

$$\Delta H = q_p \quad (3)$$

Należy zwrócić uwagę, że wyniku całkowania po dq nie zapisujemy jako Δq , ponieważ q , w przeciwieństwie do H , nie jest funkcją stanu.

Związek pomiędzy U i H

Entalpię gazu doskonałego można powiązać z jego energią wewnętrzną, używając równania $pV = nRT$ w definicji H :

$$H = U + pV = U + nRT \quad (4)$$

Z zależności tej wynika, że w warunkach izotermicznych zmiana entalpii reakcji, w której produkowany lub zużywany jest gaz, wynosi

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (5)$$

przy czym Δn_g jest zmianą liczności gazu (według miary molowej) podczas reakcji.

Zależność entalpii od temperatury

Entalpia substancji zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Związek pomiędzy wzrostem entalpii a wzrostem temperatury zależy od warunków (np. stałości ciśnienia lub objętości).

Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem

Najczęściej spotykanym, a przez to najważniejszym, warunkiem jest stałe ciśnienie. Wartość współczynnika nachylenia stycznej do wykresu zależności entalpii od temperatury pod stałym ciśnieniem w danej temperaturze jest nazywana pojemnością cieplną pod stałym ciśnieniem (lub izobaryczną pojemnością cieplną), C_p , w tej temperaturze, wg definicji:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem jest analogiczna do pojemności cieplnej w stałej objętości i jest wielkością ekstensywną. Molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem, $C_{p,m}$, jest pojemnością cieplną jednego mola cząsteczek substancji, jest więc wielkością intensywną.

Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem wiąże zmianę entalpii ze zmianą temperatury. W przypadku nieskończenie małej zmiany temperatury

$$dH = C_p dT \quad (7)$$

Jeżeli pojemność cieplna jest stała w interesującym nas zakresie temperatury, to dla skończonego wzrostu temperatury otrzymujemy

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = C_p (T_2 - T_1)$$

co możemy zapisać:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (8)$$

Zmianę pojemności cieplnej z temperaturą można czasem zaniedbać, jeżeli rozpatrywany zakres temperatur jest wąski. To przybliżenie jest bardzo dokładne dla jednoatomowego gazu doskonałego (na przykład dla gazu szlachetnego pod niskim ciśnieniem). Jeżeli jednak istnieje konieczność uwzględnienia tej zmiany, można zastosować dogodnie przybliżone równanie empiryczne:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (9)$$

Empiryczne parametry a , b i c są niezależne od temperatury i są obliczane przez dopasowanie tego równania do danych eksperymentalnych.

Związek między pojemnościami cieplnymi

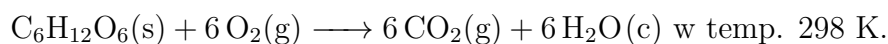
Większość układów rozszerza się podczas ogrzewania pod stałym ciśnieniem. Takie układy wykonują pracę na otoczeniu i dlatego energia dostarczona do nich w formie ciepła wraca do otoczenia. W konsekwencji wzrost temperatury układu jest mniejszy niż w przypadku, gdy ogrzewanie zachodzi w stałej objętości. Mniejszy wzrost temperatury oznacza większą pojemność cieplną, a zatem w większości przypadków pojemność cieplna układu pod stałym ciśnieniem jest większa niż jego pojemność cieplna w stałej objętości. Związek między obiema pojemnościami cieplnymi gazu doskonałego:

$$C_p - C_v = nR \quad (10)$$

Zadania

2B.1(b) Po dostarczeniu 178 J energii w formie ciepła do 1,9 mola cząsteczek gazu, jego temperatura wzrosła o 1,78 K. Oblicz molowe pojemności cieplne tego gazu w stałej objętości i pod stałym ciśnieniem tego gazu.

2B.2.(b) Oblicz wartość $\Delta H_m - \Delta U_m$ reakcji:



2B.3(b) Pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem próbki gazu doskonałego zmienia się z temperaturą według równania:

$$C_p(\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) = 20,17 + 0,4001(T/\text{K})$$

Oblicz q , w , ΔU i ΔH podczas wzrostu temperatury od 25°C do 100°C
(i) pod stałym ciśnieniem, (ii) w stałej objętości.

2B.4(b) Podczas ogrzewania 2,0 moli CO_2 pod stałym ciśnieniem 1,25 atm jego temperatura wzrasta od 250 K do 277 K. Oblicz q , ΔH i ΔU , wiedząc, że molowa pojemność cieplna CO_2 pod stałym ciśnieniem wynosi 37,11 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.