

CHEMIA FIZYCZNA  
ZESTAW 4  
DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI  
POŁĄCZENIE 1 I 2 ZASADY TERMODYNAMIKI

Pierwsza zasada termodynamiki może być napisana w postaci  $dU = dq + dw$ . W przypadku odwracalnej przemiany w układzie zamkniętym o stałym składzie i przy braku jakiegokolwiek dodatkowej (nieobjętościowej) pracy  $dw_{obw} = -pdV$  i (z definicji entropii)  $dq_{odw} = TdS$ , gdzie  $p$  jest ciśnieniem panującym w układzie, a  $T$  jest jego temperaturą. Dlatego dla odwracalnej przemiany w układzie zamkniętym:

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

Jednakże, ponieważ  $dU$  jest różniczką zupełną, jej wartość jest niezależna od drogi, na jakiej została osiągnięta. Dlatego ta sama wartość  $dU$  zostaje otrzymana bez względu na to, czy przemiana zaszła nieodwracalnie czy odwracalnie. W rezultacie równanie (1) można zastosować do dowolnej przemiany, zarówno odwracalnej, jak i nieodwracalnej, układu zamkniętego, który nie wykonuje dodatkowej (nieobjętościowej) pracy. To połączenie pierwszej i drugiej zasady termodynamiki nazwiemy równaniem fundamentalnym.

Fakt, że równanie fundamentalne stosuje się zarówno do odwracalnych, jak i nieodwracalnych przemian może być niezrozumiały na pierwszy rzut oka. Wynika on stąd, że w przypadku przemiany odwracalnej  $TdS$  jest równe  $dq$ , a  $-pdV$  jest równe  $dw$ . Kiedy przemiana jest nieodwracalna,  $TdS > dq$  (co wynika z nierówności Clausiusa), a  $-pdV > dw$ . Suma  $dw$  i  $dq$  pozostaje równa sumie  $TdS$  i  $-pdV$ , o ile skład układu pozostaje stały.

**Właściwości energii wewnętrznej**

Z równania (1) wynika, że energia wewnętrzna układu zamkniętego zmie-

nia się w prosty sposób, gdy zmienia się  $S$  lub  $V$  ( $dU \propto dS$  i  $dU \propto dV$ ). Te proste proporcjonalności sugerują, że najlepiej jest traktować  $U$  jako funkcję  $S$  i  $V$ . Możemy oczywiście traktować  $U$  jako funkcję innych zmiennych, na przykład  $S$  i  $p$  lub  $T$  i  $V$ , ponieważ są one ze sobą powiązane, ale prostota równania fundamentalnego sugeruje, że najlepszym wyborem jest  $U(S, V)$ .

Matematyczną konsekwencją faktu, że  $U$  jest funkcją  $S$  i  $V$ , jest to, że nieskończenie małą zmianę  $dU$  możemy wyrazić jako funkcję zmian  $dS$  i  $dV$  przez równanie

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2)$$

Wartości obydwu pochodnych cząstkowych są współczynnikami nachylenia wykresów zależności  $U$  odpowiednio od  $S$  i  $V$ . Porównując człony tego wyrażenia z odpowiednimi członami termodynamicznego związku, danego równ. (1), można zauważyć, że dla układu o stałym składzie

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (3)$$

Pierwsze z tych równań jest czysto termodynamiczną definicją temperatury jako stosunku zmiany energii wewnętrznej (podstawowego pojęcia pierwszej zasady termodynamiki) i zmiany entropii (fundamentalnego pojęcia drugiej zasady termodynamiki) zamkniętego układu o stałej objętości i stałym składzie. Zaczniemy teraz wyprowadzać związki pomiędzy właściwościami układu i odkrywać potęgę termodynamiki, pozwalającą wykazywać niespodziewane zależności.

### Relacja Maxwella

Nieskończenie małą zmianę wartości funkcji  $f(x, y)$  można zapisać w postaci  $df = gdx + hdy$ , gdzie  $g$  i  $h$  mogą być funkcjami  $x$  i  $y$ . Matematycznym kryterium sprawdzającym, czy  $df$  jest różniczką zupełną, a więc czy jej całka

jest niezależna od drogi, jest spełnienie zależności

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (4)$$

Ponieważ równanie fundamentalne (1) jest wyrażone różniczką zupełną, funkcje, przez które pomnożone są  $dS$  i  $dV$  (czyli  $T$  i  $-p$ ), muszą spełniać to kryterium. Dlatego musi zachodzić zależność

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5)$$

Równanie (5) jest przykładem relacji Maxwella. Jednakże oprócz tego, że wyraża ono niespodziewaną zależność, nie wygląda szczególnie interesująco. Niemniej jednak sugeruje ono, że mogą istnieć podobne relacje, które mogą być bardziej przydatne. Faktycznie, możemy wykorzystać fakt, że  $H$ ,  $G$  i  $A$  są funkcjami stanu, do wyprowadzenia trzech innych relacji Maxwella. Sposób otrzymywania ich jest w każdym przypadku taki sam: ponieważ  $H$ ,  $G$  i  $A$  są funkcjami stanu, wyrażenia opisujące  $dH$ ,  $dG$  i  $dA$  muszą spełniać zależność (4). Wszystkie cztery relacje są przedstawiono poniżej:

| Funkcja stanu | Różniczka zupełna | Relacja Maxwella                                                                              |
|---------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| $U$           | $dU = TdS - pdV$  | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ |
| $H$           | $dH = TdS + Vdp$  | $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ |
| $A$           | $dA = -pdV - SdT$ | $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ |
| $G$           | $dG = Vdp - SdT$  | $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ |

### **Zależność energii wewnętrznej od objętości**

Wielkość  $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ , która określa zmianę energii wewnętrznej z objętością układu w stałej temperaturze, odgrywa kluczową rolę w zastosowaniu

pierwszej zasady termodynamiki. W zestawie 3 zastosowaliśmy zależność:

$$\pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (6)$$

To równanie nazywane jest termodynamicznym równaniem stanu, ponieważ wyraża zależność ciśnienia od różnych wielkości termodynamicznych układu. Możemy je teraz wyprowadzić, wykorzystując relację Maxwella.

### Właściwości entalpii swobodnej

Tych samych argumentów, które zastosowaliśmy w przypadku  $U$ , można użyć do entalpii swobodnej  $G = H - TS$ . Prowadzą one do wyrażeń, pokazujących jak  $G$  zależy od ciśnienia i temperatury, istotnych w dyskusji o przemianach fazowych i reakcjach chemicznych.

### Rozważania ogólne

Kiedy zachodzi zmiana stanu układu,  $G$  może się zmienić, ponieważ zmieniają się  $H$ ,  $T$  i  $S$ :

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

Ponieważ  $H = U + pV$ , otrzymujemy

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

i dlatego

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

W przypadku układu zamkniętego niewykopującego pracy nieobjętościowej możemy zastąpić  $dU$  równaniem fundamentalnym  $dU = TdS - pdV$ . Otrzymujemy wtedy

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Ponieważ cztery wyrazy po prawej stronie tego wyrażenia upraszczają się, dochodzimy do wniosku, że dla układu zamkniętego o stałym składzie w nieobecności pracy nieobjętościowej zachodzi

$$dG = Vdp - SdT \tag{7}$$

Wyrażenie to wskazuje, że zmiana  $G$  jest proporcjonalna do zmiany  $p$  lub  $T$ , i sugeruje, że  $G$  najlepiej jest traktować jak funkcję  $p$  i  $T$ . Może być ono

uważane za fundamentalne równanie termodynamiki chemicznej ze względu na jego rolę w zastosowaniu termodynamiki w chemii. Wynika z niego, że  $G$  jest ważną wielkością w chemii, ponieważ ciśnienie i temperatura są zmiennymi, które zwykle możemy kontrolować. Innymi słowy entalpia swobodna  $G$  łączy w sobie konsekwencje pierwszej i drugiej zasady termodynamiki w sposób, który czyni ją szczególnie przydatną w zastosowaniach chemicznych.

To samo rozumowanie, które pozwoliło na wyprowadzenie równ. (3), zastosowane w przypadku różniczki zupełnej  $dG = Vdp - SdT$  prowadzi do

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (8)$$

Relacje te przedstawiają, jak entalpia swobodna zależy od temperatury i ciśnienia. Z pierwszej z nich wynika, że:

- ponieważ  $S > 0$  dla wszystkich substancji,  $G$  zawsze maleje ze wzrostem temperatury (pod stałym ciśnieniem i przy stałym składzie układu);
- ponieważ wartość  $(\partial G/\partial T)_p$  wraz ze wzrostem  $S$  staje się coraz bardziej ujemna,  $G$  maleje ze wzrostem temperatury tym bardziej gwałtownie, im większa jest entropia układu.

Dlatego entalpia swobodna substancji w fazie gazowej, która ma dużą entropię molową, jest bardziej wrażliwa na zmiany temperatury niż w jej fazie ciekłej i stałej. Podobnie z drugiej relacji wynika, że:

- ponieważ dla wszystkich substancji  $V > 0$ ,  $G$  zawsze rośnie, gdy ciśnienie w układzie się zwiększa (w stałej temperaturze i przy stałym składzie układu);
- ponieważ wartość  $(\partial G/\partial p)_T$  rośnie z objętością,  $G$  jest tym bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia, im większa jest objętość układu.

Ponieważ objętość molowa fazy gazowej substancji jest większa niż jej faz skondensowanych, entalpia swobodna gazu zmienia się szybciej ze zmianą ciśnienia niż w przypadku fazy ciekłej i stałej.

### **Zależność entalpii swobodnej od temperatury**

Ponieważ równowagowy skład układu zależy od entalpii swobodnej, aby omówić reakcję składu układu na temperaturę, musimy wiedzieć, jak  $G$  zmienia się z temperaturą. Punktem wyjścia w naszej dyskusji jest pierwsza relacja w równ. (8), tj.  $(\partial G/\partial T)_p = -S$ . Chociaż wyraża ona zależność  $G$  od temperatury przez entropię, możemy wyrazić ją przez entalpię, wykorzystując definicję  $G$ , z której wynika że  $S = (H - G)/T$ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (9)$$

Stała równowagi reakcji jest funkcją ilorazu  $G/T$ , a nie bezpośrednio funkcją  $G$ , stąd

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (10)$$

Wyrażenie to jest nazywane równaniem Gibbsa-Helmholtza. Wynika z niego, że jeżeli znamy entalpię układu, to możemy się również dowiedzieć, jak iloraz  $G/T$  zależy od temperatury.

Równanie Gibbsa-Helmholtza jest najbardziej przydatne w przypadku przemian, w tym przemian stanu fizycznego i reakcji chemicznych, zachodzących pod stałym ciśnieniem. Ponieważ zmianę entalpii swobodnej pomiędzy stanem końcowym i początkowym wyraża równanie  $\Delta G = G_k - G_p$  oraz ponieważ równanie to stosuje się zarówno do  $G_k$  jak i  $G_p$ , możemy napisać

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (11)$$

Z równania tego wynika, że jeżeli znamy zmianę entalpii układu, w którym zachodzi jakaś przemiana (np. parowanie lub reakcja chemiczna), to możemy

również dowiedzieć się, jak odpowiednia zmiana entalpii swobodnej zależy od temperatury. Jak się przekonamy, w chemii jest to kluczowa informacja.

### **Zależność entalpii swobodnej od ciśnienia**

Aby się dowiedzieć, jaka jest wartość entalpii swobodnej pod jakimś ciśnieniem, jeśli znamy jej wartość pod innym ciśnieniem w tej samej temperaturze, musimy w równ. (7) przyjąć  $dT = 0$  (otrzymujemy  $dG = Vdp$ ) i scałkować wynik:

$$G(p_k) = G(p_p) + \int_{p_p}^{p_k} V dp \quad (12)$$

Dla wielkości molowych mamy

$$G_m(p_k) = G_m(p_p) + \int_{p_p}^{p_k} V_m dp \quad (13)$$

Równanie to można zastosować do dowolnej fazy materii, lecz by móc obliczyć jego wartość, trzeba wiedzieć, jak objętość molowa  $V$  zależy od ciśnienia.

Pod wpływem zmian ciśnienia objętość molowa fazy skondensowanej zmienia się tylko w niewielkim stopniu, możemy więc wtedy traktować  $V$  jak stałą i wyciągnąć ją przed całkę:

$$G_m(p_k) = G_m(p_p) + V_m \int_{p_p}^{p_k} dp$$

czyli

$$G_m(p_k) = G_m(p_p) + V_m(p_k - p_p) \quad (14)$$

W typowych warunkach laboratoryjnych wartość wyrażenia  $(p_k - p_p)V_m$  jest bardzo mała, można ją więc zaniedbać. Dlatego zwykle możemy przyjąć, że entalpia swobodna ciał stałych i cieczy jest niezależna od ciśnienia. Jednak w przypadku niektórych zastosowań geofizycznych tego przybliżenia nie można stosować, ponieważ ciśnienie we wnętrzu Ziemi jest ogromne i jego wpływu na entalpię swobodną nie można już zaniedbać. Jeżeli ciśnienie jest

tak duże, że powoduje znaczącą zmianę objętości w granicach całkowania, musimy zastosować pełne wyrażenie dane równ. (12) i/lub (13).

Objętości molowe gazów są duże, dlatego entalpia swobodna gazu silnie zależy od ciśnienia. Ponadto ponieważ ich objętość również silnie zależy od ciśnienia, nie możemy uważać jej za stałą w całości w równ. (13). Dla gazu doskonałego możemy podstawić  $V_m = RT/p$  w wyrażeniu podcałkowym, traktując iloczyn  $RT$  jak stałą:

$$G_m(p_k) = G_m(p_p) + RT \int_{p_p}^{p_k} \frac{1}{p} dp = G_m(p_p) + RT \ln \frac{p_k}{p_p} \quad (15)$$

Wyrażenie to pokazuje, że gdy w temperaturze pokojowej ciśnienie rośnie dziesięciokrotnie, molowa entalpia swobodna wzrasta o  $RT \ln 10 \approx 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Z tego równania wynika również, że jeżeli przyjmimy  $p_p = p^\ominus$  (ciśnienie standardowe równe 1 bar), to molowa entalpia swobodna gazu doskonałego pod ciśnieniem  $p$  (przy  $p_k = p$ ) jest związana z jej wartością standardową równaniem

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (16)$$

To bardzo ważne równanie, którego konsekwencje poznamy na wykładach, odnosi się do gazu doskonałego (co jest zwykle wystarczająco dobrym przybliżeniem).

## Zadania

- C3E.1(b) Załóżmy, że 6,0 mmoli Ar(g) zajmuje początkowo objętość 52 cm<sup>3</sup> w temp. 298 K, a następnie rozpręża się izotermicznie do 122 cm<sup>3</sup>. Oblicz  $\Delta G$  tego procesu.
- C3E.2(b) Stwierdzono, że zmianę entalpii swobodnej podczas pewnego procesu przebiegającego pod stałym ciśnieniem można przedstawić równaniem:  $\Delta G/J = -73,1 + 42,8(T/K)$ . Oblicz wartość  $\Delta S$  tego procesu.
- C3E.3(b) Stwierdzono, że zmianę entalpii swobodnej podczas pewnego procesu przebiegającego pod stałym ciśnieniem można przedstawić równaniem:  $\Delta G/J = -73,1 + 42,8(T/K)$ . Oblicz wartość  $\Delta H$  tego procesu stosując równanie Gibbsa-Helmholtza.
- C3E.4(b) Oblicz zmianę entalpii swobodnej 100 cm<sup>3</sup> wody, następującą, gdy ciśnienie, pod którym się znajduje, zostaje zwiększone od 100 do 500 kPa. Wiedząc, że gęstość wody wynosi 0,997 g·cm<sup>-3</sup>, oblicz zmianę molowej entalpii swobodnej.
- C3E.5(b) Zmiana objętości molowej towarzysząca topnieniu stałego benzenu wynosi 0,5 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>. Oblicz zmianę molowej entalpii swobodnej topnienia, wywołaną wzrostem ciśnienia od 1 do 5000 bar.
- C3E.6(b) Oblicz zmianę molowej entalpii swobodnej gazu doskonałego, gdy ciśnienie pod którym się znajduje wzrasta izotermicznie od 50,0 do 100,0 atm w temp. 500 K.