

CHEMIA FIZYCZNA
ZESTAW 4
DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI
TERMODYNAMIKA UKŁADU

Entropia jest podstawowym pojęciem wykorzystywanym podczas rozważań nad kierunkiem zachodzenia przemian samorzutnych, lecz by móc z niej korzystać, należy zanalizować przemiany zachodzące zarówno w układzie, jak i w otoczeniu. Pamiętajmy, że zawsze bardzo łatwo jest obliczyć zmianę entropii otoczenia (z równania $\Delta S_{ot} = q_{ot}/T_{ot}$). Teraz zobaczymy, że istnieje prosty sposób wyznaczania kierunku procesów, który automatycznie uwzględnia tę zmianę. Podejście takie koncentruje naszą uwagę na układzie i upraszcza rozważania. Ponadto jest ono podstawą wszystkich omawianych później zastosowań termodynamiki chemicznej.

Energia swobodna i entalpia swobodna

Rozważmy układ znajdujący się w równowadze termicznej z otoczeniem w temperaturze T . Kiedy w układzie zachodzi przemiana i następuje przepływ energii w postaci ciepła pomiędzy układem a otoczeniem, z nierówności Clausiusa ($dS \geq dq/T$) wynika, że:

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (1)$$

Możemy rozwinąć tę nierówność na dwa sposoby, zależnie od warunków (stałej objętości lub stałego ciśnienia), w których zachodzi proces.

Kryterium samorzutności przemian

Najpierw rozważmy ogrzewanie w stałej objętości. Wtedy w nieobecności pracy nieobjętościowej mamy $dq_v = dU$, a więc

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (2)$$

Znaczenie nierówności Clausiusa zapisanej w tej postaci polega na tym, że stanowi ona kryterium samorzutności przemiany, wyrażone wyłącznie za pomocą funkcji stanu układu. Nierówność tę można łatwo przekształcić do postaci

$$TdS \geq dU \quad (\text{stała } V, \text{ brak dodatkowej pracy}) \quad (3)$$

Ponieważ $T > 0$, w warunkach stałej energii wewnętrznej ($dU = 0$) lub stałej entropii ($dS = 0$) równanie to przyjmuje postać

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad dU_{S,V} \leq 0 \quad (4)$$

gdzie indeksy dolne wskazują na wielkości, które pozostają stałe.

Równanie (4) stanowi kryterium samorzutności przemiany, wyrażone za pomocą właściwości układu. Z pierwszej nierówności wynika, że podczas przemiany samorzutnej zachodzącej w układzie o stałej objętości i stałej energii wewnętrznej (tak jak w przypadku układu izolowanego) entropia wzrasta. To stwierdzenie w zasadzie wyraża treść drugiej zasady termodynamiki. Znaczenie drugiej nierówności jest mniej oczywiste, ponieważ wynika z niej, że jeżeli entropia i objętość układu są stałe, to energia wewnętrzna podczas przemiany samorzutnej musi maleć. Nie należy interpretować tej nierówności jako tendencji układu do obniżania energii. W sposób pośredni dotyczy ona entropii i powinna być rozumiana jako twierdzenie, że gdy entropia układu pozostaje stała, entropia otoczenia musi rosnąć. Może to nastąpić tylko wtedy, gdy energia układu zmniejsza się przez jej utratę w formie ciepła.

Jeśli energia jest przenoszona w postaci ciepła pod stałym ciśnieniem i nie jest wykonywana praca inna niż objętościowa, to $dq_p = dH$ i

$$TdS > dH \quad (\text{stałe } p, \text{ brak dodatkowej pracy}) \quad (5)$$

W warunkach stałej entalpii lub stałej entropii nierówność tę można zapisać

$$dH_{U,p} \geq 0 \quad dH_{S,p} \leq 0 \quad (6)$$

Interpretacja tych nierówności jest podobna jak nierówności (4). Entropia układu znajdującego się pod stałym ciśnieniem musi rosnać, jeżeli jego entalpia pozostaje stała (ponieważ wtedy entropia otoczenia nie może się zmieniać). Ponadto entalpia układu musi się zmniejszać, jeżeli jego entropia pozostaje stała, ponieważ wtedy musi nastąpić wzrost entropii otoczenia.

Ponieważ równ. (4) i równ. (6) można napisać, odpowiednio, w formie $dU - TdS \geq 0$ i $dH - TdS \leq 0$, można je prościej wyrazić, wprowadzając dwie nowe wielkości termodynamiczne. Pierwszą z nich jest energia swobodna (energia Helmholtza), A , zdefiniowana następująco:

$$A = U - TS \quad (7)$$

Drugą jest entalpia swobodna (energia Gibbsa), G :

$$G = H - TS \quad (8)$$

Wszystkie wielkości w tych dwóch definicjach odnoszą się do układu.

Gdy stan układu zmienia się w stałej temperaturze, obydwie wielkości zmieniają się w następujący sposób:

$$(a) dA = dU - TdS \quad (b) dG = dH - TdS \quad (9)$$

Wprowadzając równania (4) i (6), otrzymujemy kryteria samorzutności przemian w następującej postaci:

$$(a) dA_{T,V} \leq 0 \quad (b) dG_{T,p} \leq 0 \quad (10)$$

Te nierówności, a zwłaszcza druga z nich, to najważniejsze wnioski, jakie dla chemii wynikają z termodynamiki.

Energia swobodna

Przemiana zachodząca w układzie w stałej temperaturze i objętości jest samorzutna, jeżeli $dA_{T,V} \leq 0$, co oznacza, że przemiana zachodząca w tych warunkach jest samorzutna, jeżeli w jej rezultacie następuje spadek energii swobodnej. Układy takie samorzutnie ewoluują ku stanom o mniejszej wartości A , jeżeli tylko istnieje droga prowadząca w ich kierunku. Kryterium równowagi, w której dany proces ani proces do niego odwrotny nie zachodzą, jest następujące

$$dA_{T,V} = 0 \quad (11)$$

Wyrażenia $dA = dU - TdS$ i $dA < 0$ są czasami interpretowane następująco. Wartość dA jest ujemna, gdy wartość dU jest ujemna, a wartość TdS jest dodatnia. Ta obserwacja sugeruje, że układ wykazuje tendencję do przechodzenia do stanu o mniejszej wartości A wtedy, gdy przechodzi w stan o niższej energii wewnętrznej i większej entropii. Jednakże taka interpretacja jest błędna, ponieważ tendencja układu do przechodzenia do stanu o mniejszej wartości A wynika wyłącznie z tendencji do osiągania stanu o większej entropii całkowitej. Układ ulega samorzutnej przemianie, jeżeli prowadzi ona do większej całkowitej entropii układu i jego otoczenia, a nie dlatego, że dąży on do stanu o mniejszej energii wewnętrznej. Postać wyrażenia opisującego dA mogłaby sugerować, że układ wykazuje tendencję do obniżania swojej energii wewnętrznej, lecz takie jego rozumienie jest błędne. dS jest zmianą entropii układu, a $-dU/T$ jest zmianą entropii otoczenia (gdy objętość układu jest stała), a ich suma dąży do osiągnięcia maksymalnej wartości.

Praca maksymalna

Zmiana energii swobodnej jest równa maksymalnej możliwej do uzyskania pracy podczas procesu przebiegającego w stałej temperaturze:

$$dw_{max} = dA \quad (12)$$

Dlatego energia swobodna A jest czasami nazywana *funkcją pracy maksymalnej* lub *funkcją pracy*.

Gdy w układzie zachodzi makroskopowa przemiana izotermiczna, równ. (12) przyjmuje formę

$$w_{max} = \Delta A \quad (13)$$

gdzie

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (14)$$

Wyrażenie to oznacza, że zależnie od znaku $T\Delta S$, niecała zmiana energii wewnętrznej może być wykorzystana do wykonania pracy. Jeżeli przemianie towarzyszy zmniejszenie entropii układu, co oznacza, że $T\Delta S < 0$, to prawa strona tego równania ma mniej ujemną wartość niż wartość ΔU i w konsekwencji maksymalna praca jest mniejsza niż ΔU . Aby przemiana była samorzutna, część energii musi zostać utracona w postaci ciepła, by w ten sposób zwiększyć entropię otoczenia na tyle, by przeważała ona zmniejszenie entropii układu. Można powiedzieć, że w takim przypadku Natura „nakłada podatek” na przemianę energii wewnętrznej w pracę. Stąd też pochodzi nazwa „energia swobodna”, ponieważ ΔA stanowi tę część energii wewnętrznej, którą możemy swobodnie przekształcić w pracę.

Rozważając dalej związek pomiędzy pracą, którą może wykonać układ, a energią swobodną, należy sobie przypomnieć, że praca jest energią przekazaną do środowiska w formie zorganizowanego ruchu atomów. Analiza wyrażenia $A = U - TS$ wskazuje, że A jest całkowitą energią wewnętrzną układu, U , pomniejszoną o tę jej część, która jest zmagazynowana w formie energii ruchu termicznego (o wartość TS). Ponieważ energia zgromadzona w formie bezładnego ruchu termicznego nie może zostać wykorzystana do wywołania zorganizowanego ruchu w otoczeniu, jedynie ta część energii wewnętrznej U , która nie jest zmagazynowana w tej formie, czyli $U - TS$ może

ulec przemianie w pracę.

Jeżeli przemianie towarzyszy wzrost entropii układu (co oznacza, że $T\Delta S > 0$), prawa strona równania jest bardziej ujemna niż ΔU . W takim przypadku maksymalna praca, którą może wykonać układ, jest większa niż ΔU . Ten pozorny paradoks można wyjaśnić tym, że układ nie jest izolowany, energia może więc być przekazywana do układu w postaci ciepła, w miarę jak wykonywana jest praca. Ponieważ entropia układu się zwiększa, może nastąpić zmniejszenie się entropii otoczenia, a mimo to proces może być samorzutny. Dlatego pewna ilość energii (nie większa niż wartość $T\Delta S$) może być przekazana z otoczenia do układu w formie ciepła i zwiększyć w ten sposób ilość pracy wykonywanej podczas przemiany. W ten sposób Natura przeprowadza zwrot nadpłaconego podatku.

Entalpia swobodna

Entalpia swobodna (energia Gibbsa) jest częściej stosowana w chemii niż energia swobodna, ponieważ, przynajmniej w chemii eksperymentalnej, zwykle bardziej interesują nas zmiany zachodzące pod stałym ciśnieniem niż w stałej objętości. Kryterium $dG_{T,p} \leq 0$ funkcjonuje w chemii jako obserwacja, że reakcje chemiczne zachodzące w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem przebiegają samorzutnie w kierunku, w którym zmniejsza się entalpia swobodna. Dlatego aby się dowiedzieć, czy reakcja przebiegająca w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem jest samorzutna, należy obliczyć zmianę entalpii swobodnej reakcji. Jeżeli G zmniejsza się w miarę postępu reakcji, to podczas niej nastąpi samorzutna przemiana substratów w produkty. Jeżeli G się zwiększa, to samorzutnie zachodzi reakcja odwrotna. Kryterium równowagi, w której ani dany proces, ani proces do niego odwrotny nie jest samorzutny, jest następujące:

$$dG_{T,p} = 0 \quad (15)$$

Istnienie samorzutnych reakcji endotermicznych podkreśla znaczenie funkcji G . W takich reakcjach H wzrasta, a układ samorzutnie przechodzi do stanu o większej entalpii, więc $dH > 0$. Reakcja jest samorzutna, wiemy zatem, że $dG < 0$, mimo że $dH > 0$. Wynika stąd, że entropia układu zwiększa się na tyle, że wartość TdS jest większa niż wartość dH w równaniu $dG = dH - TdS$. Reakcje endotermiczne są więc napędzane przyrostem entropii układu, która przewyższa spadek entropii otoczenia, spowodowany pobraniem ciepła przez układ ($dS_{ot} = -dH/T$ pod stałym ciśnieniem).

Maksymalna praca nieobjętościowa

Interpretacja związku ΔG z maksymalną pracą i pochodzenie nazwy „entalpia swobodna” są podobne jak w przypadku ΔA . W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem maksymalna praca nieobjętościowa, $w_{e,max}$ (indeks „e” pochodzi od słowa „ekstra”, ponieważ praca taka określana jest też jako „dodatkowa”), równa jest zmianie entalpii swobodnej:

$$dw_{e,max} = dG \quad (16)$$

a odpowiednim wyrażeniem dla skończonej zmiany jest

$$w_{e,max} = \Delta G \quad (17)$$

Wyrażenie to jest szczególnie przydatne do oceny pracy elektrycznej wykonywanej przez ogniwa paliwowe i ogniwa elektrochemiczne.

Standardowa molowa entalpia swobodna

Standardową entropię reakcji i standardową entalpię reakcji można wykorzystać do obliczenia standardowej entalpii swobodnej reakcji („standardowej energii Gibbsa reakcji”), $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (18)$$

Standardowa entalpia swobodna reakcji jest różnicą standardowych molowych entalpii swobodnych produktów i substratów w ich stanach standardowych w temperaturze reakcji.

Entalpie swobodne tworzenia

Podobnie jak w przypadku standardowych entalpii reakcji, dogodnie jest zdefiniować standardową entalpię swobodną tworzenia, $\Delta_{\text{tw}}G_{\text{m}}^{\ominus}$, czyli standardową entalpię swobodną reakcji tworzenia związku z pierwiastków w ich stanach odniesienia.

Przyjęto, że standardowe entalpie swobodne tworzenia pierwiastków w ich stanach odniesienia są równe zero, ponieważ reakcja ich tworzenia jest wirtualną reakcją „zerową”. Na podstawie odpowiedniej kombinacji wartości $\Delta_{\text{tw}}G^{\ominus}$ łatwo jest obliczyć standardową entalpię swobodną reakcji:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_{\text{tw}}G_{\text{m}}^{\ominus} - \sum_{\text{substraty}} \nu \Delta_{\text{tw}}G_{\text{m}}^{\ominus} \quad (19)$$

W tym równaniu każdy człon zawiera wagę, którą jest odpowiedni współczynnik stechiometryczny. W bardziej zaawansowanym podejściu:

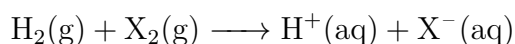
$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \sum_j \nu_j \Delta_{\text{tw}}G_{\text{m}}^{\ominus}(j) \quad (20)$$

Podobnie jak przy omawianiu entalpii i entropii zauważono, że roztworu kationu nie można otrzymać bez towarzyszącego mu anionu, przyjmujemy konwencję, w której wybrany jon, którym jest jon wodorowy, ma zerową standardową entalpię tworzenia we wszystkich temperaturach:

$$\Delta_{\text{tw}}G^{\ominus}(H^+, aq) = 0 \quad (21)$$

Definicja ta modyfikuje rzeczywiste wartości entalpii swobodnych tworzenia jonów o stałą wartość, która jest tak dobrana, że standardowa entalpia swobodna jednego z nich, tj. $H^+(aq)$, ma wartość równą zero.

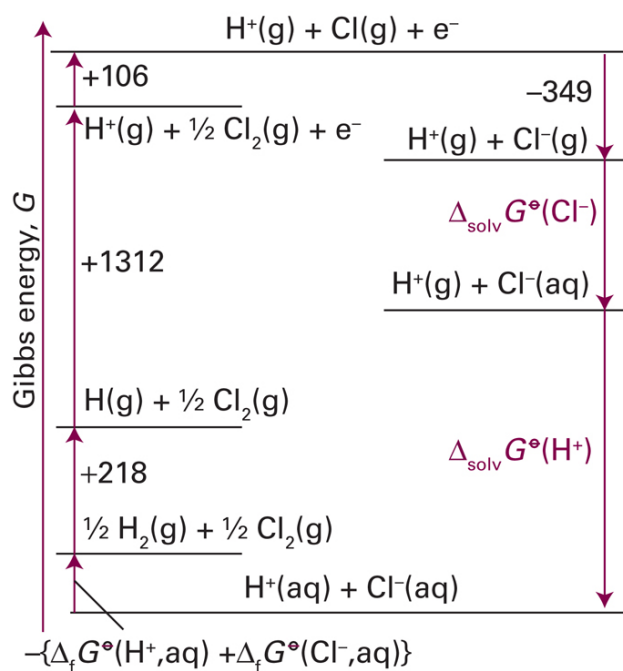
Czynniki decydujące o wartości entalpii swobodnej tworzenia jonu w roztworze można ustalić, analizując ją za pomocą cyklu termodynamicznego. W celu zilustrowania takiego sposobu postępowania rozważmy standardową entalpię swobodną tworzenia jonu Cl^- w wodzie, która wynosi $-131\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Potraktujmy reakcję tworzenia:



jako wypadkowy wynik sekwencji etapów pokazanych na rys. (1) (podane wartości zostały zaczerpnięte z tabel). Suma algebraiczna entalpii swobodnych wszystkich etapów cyklu wynosi zero, dlatego:

$$\Delta_{\text{tw}}G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = 1287 + \Delta_{\text{solw}}G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta_{\text{tw}}G^\ominus(\text{Cl}^-)$$

Standardowe entalpie swobodne tworzenia jonów w fazie gazowej nie są znane. Dlatego zastosowaliśmy wartości energii jonizacji i powinowactw elektronowych i założyliśmy, że wszystkie odchylenia od entalpii swobodnych wynikające z przeliczenia entalpii i entropii na entalpie swobodne podczas powstawania jonu H^+ wzajemnie się zerują z odpowiednimi wyrażeniami dla przyłączenia elektronu przez atom X. Dlatego wnioski, które można wyciągnąć na podstawie takich cykli, są jedynie przybliżone. Ważne jest, by zwrócić uwagę, że wartość $\Delta_{\text{tw}}G^\ominus$ jonu X nie jest zdeterminowana właściwościami samego X, ale zawiera też przyczynki związane z dysocjacją, jonizacją i hydratacją wodoru.



Rysunek 1: Cykl termodynamiczny wykorzystywany w obliczeniach związanych z entalpiami swobodnymi solwatacji (hydratacji) i entalpiami swobodnymi tworzenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym. Suma algebraiczna zmian entalpii swobodnych wszystkich etapów cyklu wynosi zero, ponieważ G jest funkcją stanu

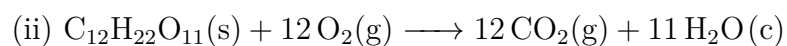
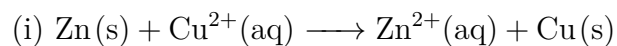
Zadania

C3D.2(b) Oblicz standardową entalpię swobodną reakcji $\text{CO(g)} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(c)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH(c)}$ w temp. 298 K. na podstawie standardowych entropii tworzenia i standardowych entalpii tworzenia dostępnych w tablicach termodynamicznych. Dla $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH(c)}$ $\Delta_{tw}H^\circ = -510 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ = 191 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ w temp. 298 K.

C3D.3(b) Oblicz maksymalną pracę nieobjętościową w przeliczeniu na mol, którą może wykonać ogniwo paliwowe, w którym zachodzącą reakcją che-

miczną jest spalanie propanu w temp. 298 K.

C3D.4(b) Wykorzystując wartości standardowych entalpii swobodnych tworzenia (osobny plik), oblicz standardową entalpię swobodną w temp. 298 K reakcji:



3CD.5(b) Standardowa entalpia spalania aminokwasu glicyny ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH(s)}$) wynosi $-969 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ w temp. 298 K, a jej standardowa entropia molarowa jest równa $103,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Oblicz standardową entalpię swobodną tworzenia glicyny w temp. 298 K. Uwzględnij, że w przypadku spalania powstaje $\text{N}_2(\text{g})$.