

Pochodne w termodynamice chemicznej

1 Gaz doskonały i przemiany termodynamiczne

Przyjmujemy równanie gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

oraz, jeśli nie zaznaczono inaczej:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

1.1 Przemiana izochoryczna – jak ciśnienie reaguje na zmianę temperatury?

Jeden mol gazu doskonałego znajduje się w zbiorniku o stałej objętości:

$$V = 10,0 \text{ dm}^3.$$

Określ, jak szybko zmienia się ciśnienie gazu przy niewielkim wzroście temperatury. Oblicz wzrost ciśnienia przypadający na wzrost temperatury o 1 K.

Rozwiązanie

Przy stałej objętości:

$$p(T) = \frac{nRT}{V}.$$

Zatem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{nR}{V}.$$

Po przeliczeniu:

$$V = 0,0100 \text{ m}^3.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1 \cdot 8,314}{0,0100} = 831,4 \text{ Pa K}^{-1}.$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = 831 \text{ Pa K}^{-1}}$$

Oznacza to, że przy stałej objętości każdy wzrost temperatury o 1 K zwiększa ciśnienie o około 831 Pa.

1.2 Przemiana izobaryczna – jak objętość reaguje na zmianę temperatury?

Jeden mol gazu znajduje się pod stałym ciśnieniem:

$$p = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Określ, jak szybko zwiększa się objętość gazu wraz ze wzrostem temperatury.

Rozwiązanie

Przy stałym ciśnieniu:

$$V(T) = \frac{nRT}{p}.$$

Zatem:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{nR}{p}.$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{8,314}{10^5} = 8,314 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K}^{-1}.$$

Ponieważ:

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3,$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dV}{dT} = 0,0831 \text{ dm}^3 \text{ K}^{-1}}$$

Przy stałym ciśnieniu podgrzanie jednego mola gazu o 1 K zwiększa jego objętość o około 0,083 dm³.

1.3 Przemiana izotermiczna – jak ciśnienie reaguje na wzrost objętości (rozprężania) gazu?

Dla jednego mola gazu w temperaturze 300 K określ, jak zmienia się ciśnienie podczas zwiększania objętości.

Rozwiązanie

Dla stałej temperatury:

$$p(V) = \frac{nRT}{V}.$$

Pochodna:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{nRT}{V^2}.$$

Ponieważ:

$$p = \frac{nRT}{V},$$

możemy zapisać:

$$\boxed{\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}}$$

Pochodna jest ujemna, więc zwiększanie objętości powoduje spadek ciśnienia. Wartość bezwzględna pochodnej maleje przy dużych objętościach, dlatego dalsze rozprężanie powoduje coraz mniejsze zmiany ciśnienia.

1.4 Praca podczas odwracalnego rozprężania izotermicznego

Praca wykonana przez gaz podczas odwracalnego rozprężania izotermicznego od V_1 do V wynosi:

$$W(V) = nRT \ln \frac{V}{V_1}.$$

Określ, jak szybko zwiększa się wykonana praca przy dalszym zwiększaniu objętości.

Rozwiązanie

$$\frac{dW}{dV} = nRT \frac{1}{V}.$$

Ponieważ dla gazu doskonałego:

$$\frac{nRT}{V} = p,$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dW}{dV} = p}$$

Niewielki przyrost pracy można więc zapisać:

$$dW = p dV.$$

Pochodna pracy względem objętości jest równa aktualnemu ciśnieniu gazu.

1.5 Przemiana adiabatyczna – jak ciśnienie zmienia się podczas wzrostu objętości (rozprężania) gazu?

Odwracalną przemianę adiabatyczną opisuje równanie:

$$pV^\gamma = C.$$

Określ, jak szybko zmienia się ciśnienie przy zwiększaniu objętości.

Rozwiązanie

$$p = CV^{-\gamma}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma CV^{-\gamma-1}.$$

Ponieważ:

$$CV^{-\gamma} = p,$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}}$$

Dla przemiany izotermicznej:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V},$$

natomiast dla przemiany adiabatycznej:

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}.$$

Ponieważ $\gamma > 1$, ciśnienie podczas rozprężania adiabatycznego spada szybciej niż podczas rozprężania izotermicznego.

1.6 Przemiana adiabatyczna – jak temperatura zmienia się ze zmianą objętości?

Dla odwracalnej przemiany adiabatycznej:

$$TV^{\gamma-1} = C.$$

Określ, jak temperatura reaguje na niewielkie zwiększenie objętości.

Rozwiązanie

$$T = CV^{1-\gamma}.$$

Zatem:

$$\frac{dT}{dV} = (1 - \gamma)CV^{-\gamma}.$$

Korzystając z:

$$T = CV^{1-\gamma},$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dT}{dV} = (1 - \gamma) \frac{T}{V}}$$

Ponieważ $\gamma > 1$, pochodna jest ujemna. Gaz podczas adiabatycznego rozprężania się ochładza.

1.7 Przemiana adiabatyczna – jak temperatura zależy od ciśnienia?

Dla przemiany adiabatycznej można zapisać:

$$T = Cp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Określ, jak temperatura reaguje na niewielką zmianę ciśnienia.

Rozwiązanie

$$\frac{dT}{dp} = C \frac{\gamma-1}{\gamma} p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}-1}.$$

Ponieważ:

$$T = Cp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dT}{dp} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T}{p}}$$

Pochodna jest dodatnia. Spadkowi ciśnienia podczas adiabatycznego rozprężania towarzyszy więc spadek temperatury.

1.8 Praca w przemianie izobarycznej

Gaz rozpręża się przy stałym ciśnieniu. Praca wykonana przez gaz wynosi:

$$W = p(V - V_1).$$

Określ, jak zmienia się praca przy niewielkim zwiększeniu objętości.

Rozwiązanie

$$\boxed{\frac{dW}{dV} = p}$$

Przy stałym ciśnieniu każda taka sama zmiana objętości daje taki sam przyrost pracy. Wykres $W(V)$ jest linią prostą.

1.9 Ogrzewanie izochoryczne.

Dla ogrzewania gazu doskonałego przy stałej objętości:

$$Q_V = nC_V(T - T_1).$$

Określ, jak szybko zwiększa się ilość dostarczonego ciepła wraz ze wzrostem temperatury.

Rozwiązanie

$$\frac{dQ_V}{dT} = nC_V$$

Dla jednego mola gazu jednoatomowego:

$$C_V = \frac{3}{2}R.$$

Zatem:

$$\frac{dQ_V}{dT} = \frac{3}{2}R \approx 12,47 \text{ J K}^{-1}.$$

Aby podnieść temperaturę jednego mola jednoatomowego gazu o kolejny 1 K, trzeba dostarczyć około 12,5 J ciepła przy stałej objętości.

1.10 Ogrzewanie izobaryczne.

Przy stałym ciśnieniu:

$$Q_p = nC_p(T - T_1).$$

Określ czułość ilości dostarczonego ciepła na zmianę temperatury.

Rozwiązanie

$$\frac{dQ_p}{dT} = nC_p$$

Dla jednego mola gazu jednoatomowego:

$$C_p = \frac{5}{2}R.$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{5}{2}R \approx 20,79 \text{ J K}^{-1}.$$

Przy stałym ciśnieniu potrzeba więcej ciepła niż przy stałej objętości, ponieważ gaz podczas ogrzewania również się rozpręża i wykonuje pracę.

1.11 Entropia podczas izotermicznego rozprężania gazu

Dla odwracalnego izotermicznego rozprężania gazu doskonałego:

$$S(V) = S_1 + nR \ln \frac{V}{V_1}.$$

Określ, jak szybko rośnie entropia przy zwiększaniu objętości.

Rozwiązanie

$$\frac{dS}{dV} = \frac{nR}{V}.$$

Ponieważ:

$$p = \frac{nRT}{V},$$

to:

$$\boxed{\frac{dS}{dV} = \frac{p}{T}}$$

Entropia podczas izotermicznego rozprężania rośnie. Jednocześnie $\frac{dS}{dV}$ maleje ze wzrostem V , więc kolejne takie same przyrosty objętości powodują coraz mniejsze przyrosty entropii.

1.12 Entropia podczas izochorycznego ogrzewania gazu

Przy stałej objętości:

$$S(T) = S_1 + nC_V \ln \frac{T}{T_1}.$$

Określ, jak silnie entropia reaguje na wzrost temperatury.

Rozwiązanie

$$\boxed{\frac{dS}{dT} = \frac{nC_V}{T}}$$

Entropia rośnie wraz z temperaturą, ale $\frac{dS}{dT}$ maleje przy wzroście T . Oznacza to, że taki sam przyrost temperatury wywołuje mniejszy przyrost entropii przy wyższej temperaturze.

2 Rozkład prędkości Maxwella

2.1 Jaka prędkość cząsteczek jest najbardziej prawdopodobna?

Rozkład prędkości Maxwella ma postać:

$$f(v) = C v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

gdzie C jest stałą niezależną od v .

Znajdź prędkość, dla której rozkład osiąga maksimum.

Rozwiązanie

Oznaczmy:

$$a = \frac{m}{2kT}.$$

Wtedy:

$$f(v) = C v^2 e^{-av^2}.$$

Pochodna:

$$f'(v) = C [2ve^{-av^2} - 2av^3e^{-av^2}].$$

Wyłączamy wspólne czynniki:

$$f'(v) = 2Cve^{-av^2}(1 - av^2).$$

Warunek maksimum:

$$f'(v) = 0.$$

Dla $v > 0$:

$$1 - av^2 = 0.$$

$$v^2 = \frac{1}{a}.$$

Ponieważ:

$$a = \frac{m}{2kT},$$

otrzymujemy:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

lub w zapisie molowym:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Pochodna pozwala znaleźć maksimum rozkładu, czyli prędkość najbardziej prawdopodobną.

2.2 Jak temperatura wpływa na najbardziej prawdopodobną prędkość?

Dla gazu:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Określ, jak szybko najbardziej prawdopodobna prędkość rośnie z temperaturą.

Rozwiązanie

Możemy zapisać:

$$v_{\text{mp}} = CT^{1/2}.$$

Zatem:

$$\frac{dv_{\text{mp}}}{dT} = \frac{1}{2}CT^{-1/2}.$$

Ponieważ:

$$CT^{1/2} = v_{\text{mp}},$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dv_{\text{mp}}}{dT} = \frac{v_{\text{mp}}}{2T}}$$

Dla azotu:

$$T = 300 \text{ K}, \quad M = 0,028 \text{ kg mol}^{-1}.$$

$$v_{\text{mp}} \approx 422 \text{ m s}^{-1}.$$

Zatem:

$$\frac{dv_{\text{mp}}}{dT} = \frac{422}{600} \approx 0,70 \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

W pobliżu 300 K zwiększenie temperatury azotu o 1 K zwiększa najbardziej prawdopodobną prędkość o około $0,7 \text{ m s}^{-1}$.

2.3 Dlaczego cięższe cząsteczki poruszają się wolniej?

Dla danej temperatury:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Określ, jak prędkość najbardziej prawdopodobna reaguje na zwiększenie masy molowej gazu.

Rozwiązanie

$$v_{\text{mp}} = CM^{-1/2}.$$

Zatem:

$$\frac{dv_{\text{mp}}}{dM} = -\frac{1}{2}CM^{-3/2}.$$

Czyli:

$$\boxed{\frac{dv_{\text{mp}}}{dM} = -\frac{v_{\text{mp}}}{2M}}$$

W zapisie względnym:

$$\boxed{\frac{dv_{\text{mp}}}{v_{\text{mp}}} = -\frac{1}{2} \frac{dM}{M}}$$

Oznacza to, że wzrost masy molowej o około 1% powoduje spadek najbardziej prawdopodobnej prędkości o około 0,5%.

3 Gaz rzeczywisty

Dla jednego mola gazu van der Waalsa przyjmujemy:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

3.1 Jak ciśnienie gazu van der Waalsa reaguje na zmianę objętości?

Określ, jak szybko zmienia się ciśnienie przy niewielkiej zmianie objętości molowej, gdy temperatura pozostaje stała.

Rozwiązanie

$$p(V_m) = RT(V_m - b)^{-1} - aV_m^{-2}.$$

Zatem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

Pierwszy składnik związany jest z efektem objętości wyłączonej, a drugi z oddziaływaniami przyciągającymi między cząsteczkami.

3.2 Punkt krytyczny gazu van der Waalsa

W punkcie krytycznym izoterma ma punkt przegięcia. Oznacza to:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = 0$$

oraz:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T = 0.$$

Wyznacz V_c , T_c i p_c .

Rozwiązanie

Pierwsza pochodna:

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}.$$

Druga pochodna:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}.$$

W punkcie krytycznym obie pochodne są równe zero.

Po rozwiązaniu układu otrzymujemy:

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

oraz:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Warunki punktu krytycznego wynikają bezpośrednio z kształtu izotermy van der Waalsa.

3.3 Jak objętość gazu rzeczywistego reaguje na ogrzewanie przy stałym ciśnieniu?

Dla gazu van der Waalsa:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

Ciśnienie pozostaje stałe. Określ zależność opisującą zmianę objętości molowej z temperaturą.

Rozwiązanie

Różniczkujemy równanie przy $p = \text{const}$:

$$0 = \frac{R}{V_m - b} + \left[-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right] \frac{dV_m}{dT}.$$

Stąd:

$$\left(\frac{dV_m}{dT} \right)_p = \frac{R/(V_m - b)}{RT/(V_m - b)^2 - 2a/V_m^3}$$

Dla gazu rzeczywistego rozszerzalność cieplna zależy zarówno od skończonych rozmiarów cząsteczek, jak i od oddziaływań międzycząsteczkowych.

3.4 Dlaczego energia wewnętrzna gazu rzeczywistego zależy od objętości?

W termodynamice obowiązuje zależność:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - p.$$

Dla gazu van der Waalsa określ, jak energia wewnętrzna zmienia się z objętością przy stałej temperaturze.

Rozwiązanie

Dla:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

mamy:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}.$$

Zatem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = T \frac{R}{V_m - b} - \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right].$$

Po uproszczeniu:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}}$$

Dla gazu doskonałego:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

natomiast dla gazu van der Waalsa energia wewnętrzna zależy również od objętości, co wynika z istnienia oddziaływań międzycząsteczkowych.

3.5 Jak gaz rzeczywisty odchyła się od zachowania idealnego?

Współczynnik ściśliwości definiujemy jako:

$$Z = \frac{pV_m}{RT}.$$

Dla równania van der Waalsa:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

Wyznacz zależność $Z(V_m)$, a następnie określ, jak Z zmienia się z objętością.

Rozwiązanie

Podstawiamy równanie van der Waalsa:

$$Z = \frac{V_m}{RT} \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right].$$

Po uproszczeniu:

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dZ}{dV_m} = -\frac{b}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{RTV_m^2}.$$

Zatem:

$$\frac{dZ}{dV_m} = -\frac{b}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{RTV_m^2}$$

Parametr b opisuje efekt skończonych rozmiarów cząsteczek, natomiast parametr a oddziaływania przyciągające. Dlatego dla gazu rzeczywistego możliwe są zarówno wartości:

$$Z < 1$$

jak i:

$$Z > 1.$$