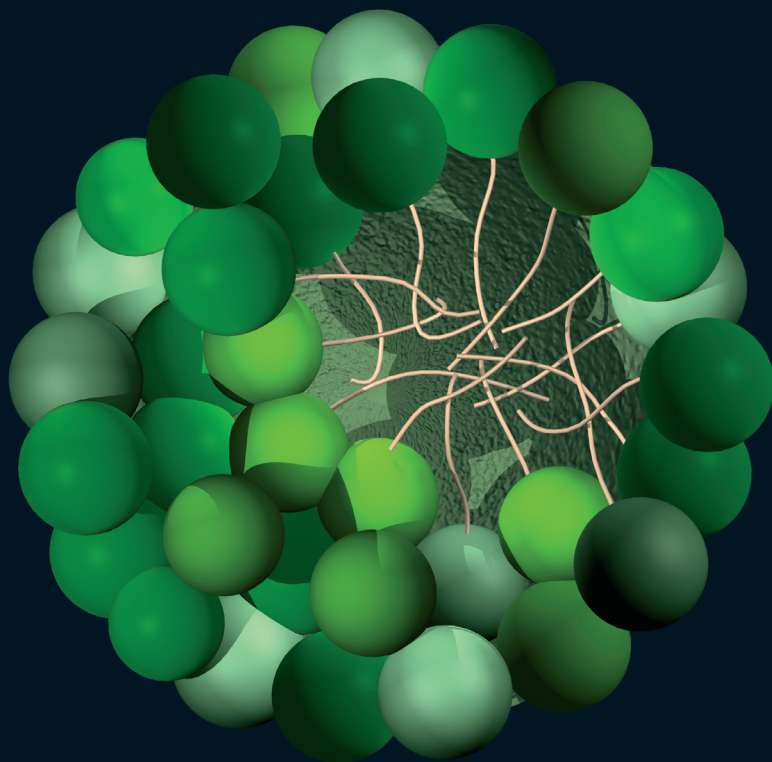


Jadwiga Demichowicz-Pigoniowa
Andrzej Olszowski



CHEMIA

FIZYCZNA

3

Obliczenia fizykochemiczne



CHEMIA FIZYCZNA

Jadwiga Demichowicz-Pigoniowa
Andrzej Olszowski

CHEMIA

FIZYCZNA

Obliczenia fizykochemiczne

Wydanie trzecie

3

 **PWN**

Chemia fizyczna. Tom 3. Obliczenia fizykochemiczne

pod redakcją
Andrzeja Olszowskiego
Ludwika Komorowskiego

Autorzy nowych tekstów dołączonych do wydania III:

Henryk Chojnacki — 8 (oprócz 8.1.2, 8.6.1), 9; Antoni Chyla — 4 (oprócz 4.2.2, 4.3.3–4.3.5, 4.4.2); Piotr Drożdżewski — 11.4.2–11.4.4, 11.5.1, 11.5.2, 5 zad. w 11.11; Roman Gancarz — 11.8, 8 zad. w 11.11; Krzysztof Janus — 15.3; Małgorzata Komorowska — 11.9; Ludwik Komorowski — 6, komentarze 1.13 i 7.5, tab. 16.25; Józef Lipiński — 11.2.2; Jan Masalski — 5.4.3–5.4.5; Tomasz Misiaszek — 5.6.2–5.6.5; Piotr Nowak — 13.5, 2 zad. w 13.6; Andrzej Olszowski — 1.1.1, 1.1.3, 1.5.23, 2.1.1, 2.1.2, 2.1.4, 2.1.5, 2.1.6, 2.4.3, 3.2, 4.3.3, 5.2, 5.3.10, 5.3.12, 5.6.1, 7.1, 7.2, 7.5.2, 7.5.3, 7.7.1, 7.9.3, 8.1.2, 8.6.1, 10.1.3–10.1.5, 11.1–11.8 (oprócz 11.4.2–11.4.4, 11.5.1 i 11.5.2), 13.1.2–13.1.4, wprowadzenia do 1–3, 5, 7, 11, komentarze 1.1–5.6 (oprócz 1.13 i 7.5) i 7.1–11.7, 13.1–15.1, tab. 16.20, 16.21, 5 zad. w 1.6, 9 zad. w 2.5, 6 zad. w 3.7, 5 zad. w 4.8, 12 zad. w 5.7, 5 zad. w 7.10, 3 zad. w 10.4, 61 zad. w 11.11; 3 zad. w 13.6; Krystyna Palewska — 13.1–13.4 (oprócz 13.1.2–13.1.4, 13.1.9 i 13.4.4), 11 zad. w 13.6; Juliusz Sworakowski — 12, tab. 16.22, 16.23; Monika Trzebiatowska-Gusowska — 10 (oprócz 10.1.3–10.1.5); Elżbieta Zienkiewicz — 14 (oprócz 14.1.2, 14.1.3).

Współautorzy (z J. Demichowicz-Pigoniową) tekstów znacznie zmienionych:

Antoni Chyla — 4.3.4, 4.3.5; Ludwik Komorowski — 3.2.10, 4.4.2; Andrzej Olszowski — 1.5.1, 1.5.20, 3.2.3, 3.5.22, 4.2.2, 5.1, 5.3, 5.5, 5.4.6, 7.3, 7.4, 7.5, 15.4, 33 zad. w 5.7; Juliusz Sworakowski — 12.1.15, Elżbieta Zienkiewicz — 14.1.2, 14.1.3.

Wykonawcy uzupełnień i zmian w istniejącym tekście pierwotnym autorki:

Andrzej Olszowski — 1.1–1.6, 2.1.3, 2.2–2.5, 3.2–3.5, 3.7, 7.6–7.10, 15.1, 15.2, tab. 16.1–16.19, 16.24 i 16.26, bibliografia; Krystyna Palewska — 13.1.9, 13.4.4, 1 zad. w 13.6.

Projekt okładki i stron tytułowych STEFAN SZCZYPKA

Redaktor inicjujący AGNIESZKA PRZEDNOWEK

Redaktor MAŁGORZATA GALUS

Produkcja MARIOLA GRZYWACKA

Lamanie FIX POINT, WARSZAWA

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2010

ISBN 978-83-01-16056-2 t. 3

ISBN 978-83-01-14485-2 t. 1–3

Wydanie III – 1 dodruk
Warszawa 2014

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
02-460 Warszawa, ul. Gottlieba Daimlera 2
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl; www.pwn.pl
Druk i oprawa: OSDW Azymut Sp. z o. o.

Spis treści

PRZEDMOWA	IX
1. TERMODYNAMIKA CHEMICZNA	1
1.1. Pojęcia podstawowe	2
1.2. Pierwsza zasada termodynamiki	7
1.3. Termochemia, prawo Hessa i prawo Kirchhoffa	22
1.4. Druga zasada termodynamiki	40
1.5. Statyka chemiczna	58
1.6. Zadania	105
2. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE: GAZY I FAZY SKONDENSOWANE	116
2.1. Teoria kinetyczna gazów	116
2.2. Gazy rzeczywiste	124
2.3. Fazy skondensowane (fizykochemiczne właściwości cieczy)	138
2.4. Przemiany fazowe w układach jednoskładnikowych	139
2.5. Zadania	147
3. RÓWNOWAGI W UKŁADACH WIELOSKŁADNIKOWYCH	152
3.1. Reguła faz Gibbsa	153
3.2. Układy dwuskładnikowe	155
3.3. Zjawiska osmotyczne w układach dwuskładnikowych	176
3.4. Równowagi w układach trójskładnikowych	185
3.5. Współczynniki aktywności składnika w roztworze	195
3.6. Kinetyka i mechanizm przemian fazowych	197
3.7. Zadania	197
4. FAZY POWIERZCHNIOWE I UKŁADY DISPERSYJNE	204
4.1. Molekularna struktura warstwy powierzchniowej	205
4.2. Adsorpcja	206
4.3. Zjawiska powierzchniowe w fazach jednoskładnikowych	215
4.4. Zjawiska powierzchniowe w roztworach	220
4.5. Struktura warstwy powierzchniowej	228

4.6.	Procesy agregacji w układach wielofazowych	229
4.7.	Układy dyspersyjne	231
4.8.	Zadania	235
5.	ELEKTROCHEMIA	241
5.1.	Równowagi jonowe w roztworach	242
5.2.	Różnice potencjałów na granicy faz	260
5.3.	Ogniwa elektrochemiczne	266
5.4.	Polaryzacja elektrod i procesy elektrodowe	289
5.5.	Przewodnictwo elektryczne elektrolitów	297
5.6.	Elektrochemiczne metody analizy	317
5.7.	Zadania	326
6.	ZJAWISKA TRANSPORTU I PROCESY NIEODWRACALNE	335
6.1.	Zjawiska transportu	335
6.2.	Termodynamika procesów nieodwracalnych	352
6.3.	Zadania	357
7.	KINETYKA CHEMICZNA	359
7.1.	Podstawy kinetyki chemicznej	360
7.2.	Doświadczalne metody badań kinetycznych	362
7.3.	Podstawowe równania kinetyczne	363
7.4.	Kinetyka reakcji złożonych	390
7.5.	Reakcje łańcuchowe	398
7.6.	Mechanizm reakcji elementarnych	406
7.7.	Kataliza i autokataliza	415
7.8.	Kataliza heterogeniczna	422
7.9.	Kinetyka reakcji jonowych i homogenicznych reakcji katalizowanych w roztworach	423
7.10.	Zadania	430
8.	PODSTAWY MECHANIKI KWANTOWEJ I STRUKTURA ELEKTRONOWA ATOMÓW	436
8.1.	Podstawy doświadczalne teorii kwantów	436
8.2.	Dualistyczny charakter cząstek materii i podstawy mechaniki kwantowej	438
8.3.	Atom wodoru i jony wodoropodobne	440
8.4.	Struktura elektronowa atomów wieloelektronowych	442
8.5.	Przybliżone metody mechaniki kwantowej	443
8.6.	Widma atomowe	444
8.7.	Zadania	448
9.	WIĄZANIA CHEMICZNE I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE	450
9.1.	Wiązania jonowe i kowalencyjne	450
9.2.	Elementy teorii wiązania kowalencyjnego	451
9.3.	Wiązanie chemiczne w cząsteczkach dwuatomowych i ich struktura elektronowa	453
9.4.	Zlokalizowane wiązania w cząsteczkach wieloatomowych	454
9.5.	Zlokalizowane wiązania w układach sprzężonych	454
9.6.	Związki międzycząsteczkowe	457
9.7.	Oddziaływania międzycząsteczkowe	457
9.8.	Zadania	458

10. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTECZEK	460
10.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek	460
10.2. Anizotropia polaryzowalności cząsteczek i związane z nią zjawiska optyczne	471
10.3. Właściwości magnetyczne cząsteczek	476
10.4. Zadania	478
11. SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA	481
11.1. Przegląd widm cząsteczkowych	482
11.2. Kwantowochemiczny opis oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią	492
11.3. Absorpcyjne widma rotacyjne	496
11.4. Absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne	503
11.5. Efekt Ramana i widma ramanowskie	512
11.6. Elektronowe widma cząsteczek dwuatomowych	520
11.7. Widma elektronowe cząsteczek wieloatomowych	531
11.8. Spektroskopia rezonansów magnetycznych	544
11.9. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	548
11.10. Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR)	549
11.11. Zadania	550
12. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIAŁ STAŁYCH	559
12.1. Przykłady	559
12.2. Zadania	579
13. FOTOCHEMIA	585
13.1. Podstawowe pojęcia i prawa fotochemii	586
13.2. Doświadczalne metody fotochemii	594
13.3. Przekazywanie energii elektronowej i sensybilizowane reakcje fotochemiczne	600
13.4. Kinetyka reakcji fotochemicznych	605
13.5. Fotografia	614
13.6. Zadania	616
14. ELEMENTY TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ	621
14.1. Przykłady	621
14.2. Zadania	638
15. O OBLICZENIACH	641
15.1. Elementy zasad statystycznego opracowania wyników	641
15.2. Graficzne metody obliczeniowe	649
15.3. Numeryczne metody obliczeniowe	653
15.4. Jednostki	660
16. ZESTAWIENIE WAŻNIEJSZYCH DANYCH LICZBOWYCH	662
ODPOWIEDZI	717
BIBLIOGRAFIA	741
SKOROWIDZ	746

Przedmowa

„Obliczenia fizykochemiczne” powstawały równolegle z pierwszą wersją głównego dzieła profesorów Krzysztofa Pigonia i Zdzisława Ruziewicza „Chemia fizyczna”, jako niezależny podręcznik. Twórczynią jego była w latach 1975–1977 docent Jadwiga Demichowicz-Pigoniowa (1924–1978). Autorce nie było jednak dane kontynuować rozpoczętej pracy. Książka wydana przez Oficynę Wydawniczą Politechniki Wrocławskiej stała się szeroko znaną i bezcenną pomocą dla studiujących przedmiot chemia fizyczna, w którym obliczenia stanowią element podstawowy. Kolejne wydania były poszerzane i unowocześniane: w roku 1984 (PWN) przez profesora Krzysztofa Pigonia, w latach 1997 i 2003 (OW PWR) przez profesora Andrzeja Olszowskiego. Obecne wydanie zbudowane zostało na tych doświadczeniach, lecz stanowi zupełnie nową wersję podręcznika. Przygotował je zespół nauczycieli akademickich korzystających przez lata z pierwotnego podręcznika J. Demichowicz-Pigoniowej w nauczaniu praktycznego stosowania obliczeń w chemii fizycznej. Materiał książki zmieniono: część opisową, obecną w poprzednich wydaniach, zastąpiono odsyłaczami do podręcznika podstawowego, natomiast zbiór przykładów oraz zadań znacznie poszerzono, dobierając tak problemy obliczeniowe, aby spójnie reprezentowały wszystkie obszary chemii fizycznej omawiane w czternastu rozdziałach odnowionego wydania podręcznika „Chemia fizyczna” (tom 1: Podstawy fenomenologiczne, tom 2: Fizykochemia molekularna, wyd. V i VI, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005, 2006).

Obliczenia stanowią w chemii fizycznej element szczególny — wyjątkowy w porównaniu z innymi wielkimi obszarami chemii. Umiejętność bowiem obliczenia spodziewanej wartości, na przykład ciepła reakcji, stałej równowagi reakcji, czy siły elektromotorycznej ogniwa itp. jest w wymiarze praktycznym zasadniczą misją chemii fizycznej. Do wykonania tego zadania niezbędna jest wiedza podstawowa (formalizm chemii fizycznej), umiejętności matematyczne, biegłość rachunkowa, a także znajomość źródeł niezbędnych danych. Każdy z tych elementów składa się na proces kształcenia w chemii fizycznej, dlatego ćwiczenia rachunkowe są podstawą nauczania tego przedmiotu. Ta świadomość pozostaje żywa w inżynierskim środowisku Politechniki, w którym podręcznik powstawał.

Poznawcza rola chemii fizycznej realizuje się również poprzez obliczenia, co jest dziś najwyraźniej widoczne w fizykochemii molekularnej. Pięknym przykładem są informacje

o wewnętrznej strukturze cząsteczek (długości wiązań, poziomy energii, częstości oscylacji atomów itp.) uzyskiwane na podstawie pomiarów spektroskopowych, w wypadku których praktycznie mierzalne i wyrażane w liczbach położenia pasm widmowych należy drogą najpierw rozumowania, a potem rachunku, przełożyć na żadaną informację mającą również postać liczbową. Element poznawczy ujawnia się także na poziomie podstaw fenomenologicznych: na przykład obliczając energię aktywacji reakcji na podstawie pomiarów zmian stężenia reagentów w czasie, przy zmiennej temperaturze, pokonujemy te same etapy analizy formalnej oraz obliczeń, a dodatkowo dokonujemy także interpretacji wyniku, który nie jest wielkością fizyczną, lecz wprowadzonym *a priori* parametrem opisu właściwości układu reagującego.

Umiejętności rachunkowe są niezbędne w chemii fizycznej już na poziomie praktycznych obserwacji eksperymentalnych. Każde doświadczenie fizykochemiczne prowadzi do zestawu wartości liczbowych (wyników eksperymentu: temperatury, objętości miareczkowania itp.), znanych z ograniczoną dokładnością. Pomiary takie mają służyć zdobyciu zaplanowanej informacji (np. wartości ciepła spalania, stałej dysocjacji itp.). Projekt doświadczenia musi wynikać z rozumowania: formalizm chemii fizycznej tworzy pomost między zbiorem wartości mierzonych oraz liczbowym wynikiem, którego znaczenie (niepewność) musi zostać precyzyjnie określone na podstawie niepewności pomiarów, ale i dokładności stosowanego formalizmu oraz metod rachunkowych.

Metodyka nauczania chemii fizycznej we wszystkich jej obszarach jest najbliższa fizyki doświadczalnej i wyraźnie kontrastuje z chemią nieorganiczną lub chemią organiczną, studiowanymi zwykle na wcześniejszych etapach, gdzie duże znaczenie ma dla studiującego suma wiadomości encyklopedycznych. W chemii fizycznej elementem podstawowym w nauczaniu jest analiza problemu, jego matematyczne sformułowanie i rozwiązanie. W „Obliczeniach fizykochemicznych” stosujemy sprawdzoną metodę pokonywania tej trudności — zasadniczą treścią książki są przykładowe rozwiązania problemów fizykochemicznych. Każde przykładowe zadanie rozpoczyna się od sformułowania problemu, a następujące po nim rozwiązanie zawiera opis wszystkich kroków analizy formalnej, źródeł dodatkowych danych oraz prezentuje kolejne etapy rachunkowe, z analizą niepewności włącznie. Lista zadań przykładowych jest przebogata, reprezentują one wszystkie istotne i typowe problemy z obszaru chemii fizycznej. Obok przykładów zamieszczono również zadania do samodzielnego rozwiązania, pozwalające studiującemu ćwiczyć i sprawdzać stopień opanowania sztuki obliczeń fizykochemicznych.

Oryginalną i niezwykle cenną cechą podręcznika, obecną w nim od pierwszych wydań i znacznie wzmocnioną przez zespół opracowujący obecną poszerzoną wersję, jest autentyczność prezentowanych przykładów. Stanowią one w większości streszczenie rzeczywistych eksperymentów, opisują pomysły i pomiary z realnych laboratoriów. Ich źródłem jest literatura chemiczna — książka zawiera bogatą listę odnośników literaturowych. Szereg przykładów pochodzi z prac naukowych: doktorskich, magisterskich bądź realizowanych w ramach innych projektów. Prezentacja w formie przykładu w podręczniku przeznaczonym dla studenta wymagała często uproszczenia opisu lub skrócenia listy zadań do wykonania, takie zabiegi nie naruszyły jednak podstawowej wartości: wprowadza-

ją studiującego w świat rzeczywistych problemów rozwiązywanych skutecznie metodami fizykochemicznymi.

Materiał „Obliczeń fizykochemicznych” podzielony został na rozdziały ściśle zgodne z listą rozdziałów tomu 1 oraz tomu 2 odnowionego podręcznika „Chemia fizyczna”. Ich objętość wskazuje na rolę, jaką poszczególne zagadnienia (rozdziały) pełnią w chemii fizycznej: termodynamika (rozd. 1), elektrochemia (rozd. 5), kinetyka (rozd. 7) i spektroskopia (rozd. 11) są bardzo obszerne, w tych właśnie bowiem obszarach chemia fizyczna ma najszersze zastosowania. Inne rozdziały, choć szczuplejsze, są w swoim zakresie w pełni reprezentatywne dla praktycznej fizykochemii. Zawartość rozdziałów, które dla fizykochemii mają znaczenie pomocnicze, została ograniczona do listy reprezentatywnych zagadnień, ilustrujących materiał z tomów 1 i 2 podręcznika „Chemia fizyczna”, lecz nie wyczerpujących wszystkich znanych możliwości. Są to rozdziały 8 i 9 omawiające podstawy chemii kwantowej (ta dziedzina ma własny kanon problemów obliczeniowych, który wykracza poza zagadnienia niezbędne w fizykochemii); rozdział 12 omawiający strukturę i właściwości ciał stałych (tu zaprezentowano wyłącznie zagadnienia o charakterze chemicznym, pomijając krystalografię o wyodrębnionym aparacie obliczeniowym oraz właściwości metali, bogato reprezentowane w podręcznikach fizyki); rozdział 14 o podstawach termodynamiki statystycznej (istnieje wyodrębniona literatura w tej dziedzinie). W ten sposób granice obszaru chemii fizycznej, zarysowane w tomach 1 i 2, zostają przez materiał tomu 3 doprecyzowane. Ponadto dodano do podręcznika dwa rozdziały, obecne w poprzednich wydaniach. Rozdział 15 „O obliczeniach”, w którym Czytelnik znajdzie praktyczne wiadomości dotyczące techniki obliczeń, był dawniej rozdziałem 1. Został przeniesiony na koniec głównie z uwagi na to, by nie zaburzał numeracji merytorycznych rozdziałów, których kolejność, taką samą jak w tomach 1 i 2, chcieliśmy zachować. Z uwagi na ogromny postęp, jaki się dokonał w ciągu ostatnich lat w metodach i technikach obliczeniowych, rozdział ten został radykalnie zmieniony. Ostatni, 16. rozdział zawiera wykaz jednostek, stałych fizycznych, przeliczniki stałych z różnych układów jednostek oraz tabele wielkości fizykochemicznych, które autorom wydały się przydatne w prowadzeniu obliczeń. Do danych zawartych w tych tabelach wielokrotnie się odwołujemy, szczególnie w zadaniach przeznaczonych do samodzielnego rozwiązania.

Przykłady prezentowane w podręczniku odwołują się bezpośrednio do potrzebnego materiału tomów 1 i 2, których odpowiednie sekcje (lecz nie bezpośrednio wzory) są przywoływane w każdym koniecznym przypadku. Kształt wzorów oraz symbole są identyczne. W szeregu przykładów obliczeniowych wykorzystywane są także szczegółowe wiadomości (wzory), dla których zabrakło miejsca w tomach 1 i 2 z racji ich specjalistycznego i wycinkowego charakteru. Konieczne informacje tego typu podano w formie komentarzy.

Tom 3 podręcznika „Chemia fizyczna” może być wykorzystywany we wszelkich programach studiów wyższych wszędzie tam, gdzie nauczana jest chemia fizyczna (fizykochemia). Książka może być szczególnie użyteczna przy planowaniu i prowadzeniu samodzielnej pracy laboratoryjnej i badawczej na każdym poziomie. Wśród przykładów znaleźć można opis i rozwiązanie praktycznie każdego typowego problemu fizykochemicznego od najprostszych (np. obliczenie temperatury wrzenia pod zmienionym ciśnieniem)

do zaawansowanych (np. obliczenie wartości stałej równowagi metodami termodynamiki statystycznej). Niezależnie od stopnia złożoności problemu, rozwiązany przykład wskazuje nie tylko sposób obliczenia, lecz podpowiada sposób zaplanowania pracy eksperymentalnej oraz sposób rozumowania, prowadzący do zdobycia poszukiwanej informacji. Język prezentacji ukształtowano tak, aby podręcznik był czytelny już na poziomie studenta po raz pierwszy spotykającego zagadnienia fizykochemiczne, a poziom prezentowanej wiedzy odpowiada ściśle poziomowi czternastu rozdziałów tomów 1 i 2.

Podręcznik przygotowany został przez zespół autorów o dużym doświadczeniu w praktycznym nauczaniu obliczeń fizykochemicznych. Autorzy są przeświadczeni, że nauczanie chemii fizycznej bez obliczeń byłoby nieskuteczne i niecelowe. Wiedzą także, że zdobywanie umiejętności obliczeniowych bywa mozolne wtedy, gdy uwaga studiujących skupia się wyłącznie na „rozwiązaniu zadania”, tzn. na odgadywaniu formuły zawierającej gotowy do obliczenia wynik. W chemii fizycznej taka metoda rzadko bywa skuteczna. Autorzy dołożyli starań, aby pokazać, że każde „zadanie” w tej książce jest w istocie opisem rozwiązania jakiegoś problemu, do czego potrzebna jest elementarna wiedza chemiczna, świadomość dostępnych metod fizykochemicznych, biegłość i wyobraźnia w matematyce, a wreszcie precyzja rachunkowa. Oddając niniejszy tom Czytelnikowi, autorzy są przekonani, że droga wskazywana na kolejnych kartach podręcznika otwiera przed Nim nowe horyzonty — pozwala nie tylko docenić istniejące możliwości fizykochemii, ale i zauważyć szeroką panoramę innych problemów, których rozwiązanie pozostaje w Jego zasięgu.

*Ludwik Komorowski
Andrzej Olszowski*

Wrocław, 31 października 2008 r.

Termodynamika chemiczna

Termodynamika chemiczna jest podstawą wielu dziedzin chemii fizycznej, które korzystają zarówno z aparatu matematycznego, jak i jej praw. Dlatego jest jako pierwsza omawiana w kursie podstawowym chemii fizycznej. Ze względu na wielorakość zagadnień, których dotyczy, jest zwykle dzielona na osobno omawiane części.

Pierwsza zasada termodynamiki określa warunki bilansu energii, jakie musi spełniać zjawisko fizyczne lub chemiczne (zwane **procesem** lub **przemianą termodynamiczną**) zachodzące w dowolnym układzie. Wydzielonym działem wynikającym z pierwszej zasady termodynamiki jest **termochemia**, traktująca o wyznaczaniu lub obliczaniu ciepła reakcji i relacjach między ciepłami reakcji w różnych warunkach.

Nie każdy proces niesprzeczny z I zasadą termodynamiki może samorzutnie przebiegać w przyrodzie. Kryterium samorzutności określa **druga zasada termodynamiki**. Podstawowymi pojęciami związanymi z II zasadą są pojęcia **procesu odwracalnego** i **procesu nieodwracalnego**. Proces nazywamy odwracalnym, jeżeli jest możliwe cofnięcie go do stanu wyjściowego przez te same etapy pośrednie, przy czym między układem a otoczeniem przepływają takie same jak poprzednio ilości energii na sposób pracy i ciepła, lecz w przeciwnym kierunku. Po zakończeniu zatem takiego **odwracalnego cyklu kołowego** zarówno układ, jak i otoczenie wracają do tego samego stanu, w jakim były na początku. Procesy niespełniające tych warunków nazywamy nieodwracalnymi.

Podwójność chemiczna A ma podstawowe znaczenie w zagadnieniach **statyki chemicznej** — dziale termodynamiki chemicznej zajmującym się określaniem warunków równowagi reakcji. Znajomość postaci zależności A od stężeń reagentów pozwala przewidzieć kierunek biegu reakcji oraz określić stężenia, jakie ustalą się w reagującym układzie w stanie równowagi chemicznej.

Wszystkimi tymi zagadnieniami od strony rachunkowej zajmiemy się w tym rozdziale. Podstawy teoretyczne potrzebne do rozwiązania takich problemów rachunkowych zawarte są w [A1] (patrz Bibliografia na końcu podręcznika), w rozdziale 1. Wszakże wiadomości potrzebne do dyskusji niektórych zagadnień z tej dziedziny wymagają znajomości praw rządzących gazami doskonałymi, gazami rzeczywistymi i cieczami. Zagadnienia te są szerzej omawiane w podrozdz. 2.1 i 2.2 [A1], do których trzeba czasem sięgnąć.

W przypadku gdy wiadomości konieczne do zrozumienia określonego problemu będą wyraźnie wykraczały poza zakres tych rozdziałów lub będą dotyczyły szczególnych zagadnień, zostaną podane odpowiednie odnośniki do tekstu tego podręcznika, a w rzadkich przypadkach także do innych podręczników.

1.1. Pojęcia podstawowe

Zadanie 1.1.1. Do 750 cm^3 wody destylowanej o temperaturze 20°C dodano 50 cm^3 10,97-procentowego (m/m) roztworu kwasu siarkowego o gęstości $1077 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Po doprowadzeniu ponownie do temp. 20°C uzupełniono wodą do 1 dm^3 ; gęstość rozcieńczonego roztworu wynosiła $1013 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Po ochłodzeniu do temp. 10°C jego objętość zmalała do 985 cm^3 . Obliczyć: a) stężenie molowe, b) molalność i c) ułamek molowy H_2SO_4 w 10,97-procentowym roztworze kwasu siarkowego, w roztworze po rozcieńczeniu oraz w roztworze po rozcieńczeniu i ochłodzeniu.

Rozwiązanie. Aby rozwiązać zadanie, posłużymy się definicjami stężeń podanymi w [A1], podrozdz. 1.1. Najpierw musimy obliczyć, ile gramów i ile moli H_2SO_4 oraz H_2O zawiera 50 cm^3 użytego roztworu. Masy molowe wynoszą: H_2SO_4 $M = 98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i H_2O $M = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z definicji stężenia procentowego wynika, że w 100 g roztworu 10,97-procentowego znajduje się $10,97 \text{ g}$ H_2SO_4 i $89,03 \text{ g}$ H_2O . Masa pobranego roztworu wynosi zatem

$$m = V\rho = 50 \cdot 1,0077 = 53,85 \text{ g}$$

Z prostej proporcji otrzymujemy

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10,97 \frac{53,85}{100} = 5,907 \text{ g}$$

co stanowi

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{M} = \frac{5,907}{98,08} = 6,02 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

oraz

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 89,09 \frac{53,85}{100} = 47,94 \text{ g} \quad \text{co stanowi} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{47,94}{18,02} = 2,66 \text{ moli}$$

Możemy teraz obliczyć stężenie nierozcieńczonego roztworu:

$$\text{a) stężenie molowe:} \quad c = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{0,050} = 1,205 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{b) molalność:} \quad m = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{0,04794} = 1,256 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{c) ułamek molowy:} \quad x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{2,66 + 6,02 \cdot 10^{-2}} = 0,0221$$

Po rozcieńczeniu do 1 dm^3 nie zmieniła się ani masa, ani ilość H_2SO_4 . Objętość roztworu wynosi teraz 1 dm^3 , a masa wody w nim zawarta $1 \cdot 1,013 - 0,0059 = 0,994 \text{ kg}$, stąd

$$\text{a) stężenie molowe: } c = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{1} = 6,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{b) molalność: } m = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{0,994} = 6,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

c) ułamek molowy

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{994/18 + 6,02 \cdot 10^{-2}} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{55,23 + 6,02 \cdot 10^{-2}} \\ &= 1,09 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

W temperaturze $10 \text{ }^\circ\text{C}$ stężenie molowe wzrosło do

$$c = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{-2}}{0,985} = 6,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Obniżenie temperatury nie spowodowało natomiast zmiany ani molalności, ani ułamka molowego.

Zadanie 1.1.2. W temperaturze $298,1 \text{ K}$ gęstość roztworu chlorku litu w etanolu w zależności od ułamka molowego LiCl w roztworze wynosi:

x_{LiCl}	0	0,2163	0,3101	0,3957	0,4700	0,7105	0,7714
$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0,78546	0,79466	0,80028	0,80656	0,81360	0,85497	0,87708

Obliczyć cząstkowe molowe objętości składników roztworu dla stężeń $x_{\text{LiCl}} = 0,3$ i $x_{\text{LiCl}} = 0,7$.

Rozwiązanie. Skorzystamy tu z pojęcia molowych wielkości cząstkowych omówionych w [A1] w p. 1.1.

KOMENTARZ 1.1

Problem znalezienia molowej wielkości cząstkowej \mathcal{Y}_i składnika przy jego zadanym stężeniu x'_1

Między średnią molową wielkością $\bar{\mathcal{Y}}$ a molowymi wielkościami cząstkowymi składników roztworu \mathcal{Y}_i zachodzi związek

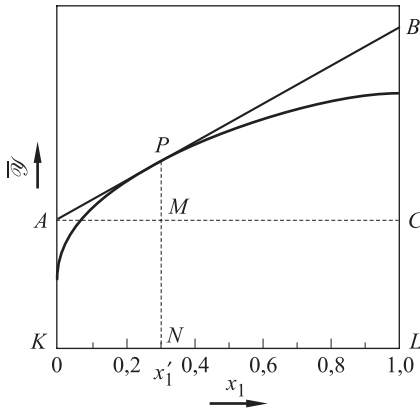
$$\bar{\mathcal{Y}} = \frac{Y}{\sum_i n_i} = \sum x_i \mathcal{Y}_i \quad (1.1)$$

który dla roztworów dwuskładnikowych upraszcza się do równości

$$\bar{\mathcal{Y}} = x_1 \mathcal{Y}_1 + x_2 \mathcal{Y}_2 = x_1 \mathcal{Y}_1 + (1 - x_1) \mathcal{Y}_2 \quad (1.2)$$

Problem znalezienia wartości \mathcal{Y}_i w roztworze o zadanym stężeniu x'_1 , gdy znane są wartości \mathcal{Y} dla kilku roztworów o różnych stężeniach, rozwiązuje się graficznie, kreśląc krzywą

zależności $\bar{\mathcal{V}}$ od x_1 (rys. 1.1) i następnie styczną do tej krzywej w punkcie P (dla danego stężenia $x'_1 = KN$).



Rys. 1.1. Ilustracja sposobu wyznaczania cząstkowych molowych wielkości składników w roztworze dwuskładnikowym. Ilustracja do zadania 1.1.2

Obliczona na podstawie równania (1.2) pochodna $(d\bar{\mathcal{V}}/dx_1)_{x_1=x'_1}$ jest równa tangensowi kąta nachylenia stycznej, a więc

$$\left(\frac{d\bar{\mathcal{V}}}{dx_1}\right)_{x_1=x'_1} = \mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2 = \frac{BC}{AC} = BC$$

gdyż $AC = KL = 1$.

Podobnie

$$\left(\frac{d\bar{\mathcal{V}}}{dx_1}\right)_{x_1=x'_1} = \mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2 = \frac{PM}{AM} = \frac{PM}{x'_1}$$

Obliczmy z kolei długości odcinków AK i BL :

$$\begin{aligned} AK &= MN = PN - PM = \bar{\mathcal{V}} - PM = x'_1 \mathcal{V}_1 + x'_2 \mathcal{V}_2 - x'_1 (\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2) \\ &= (x'_1 + x'_2) \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_2 \end{aligned}$$

$$BL = BC + CL = BC + AK = \mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2 + \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_1$$

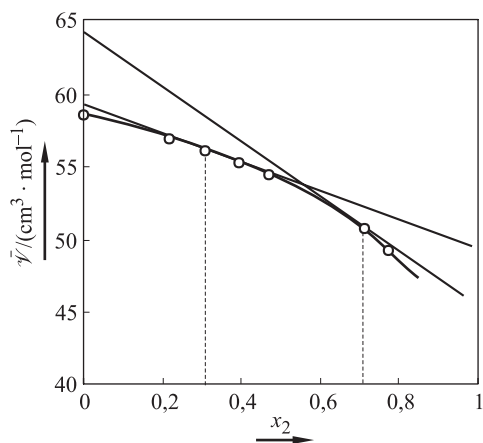
Wykazaliśmy w ten sposób, że wielkości odcinków AK i BL , jakie odcina styczna do krzywej na osiach rzędnych, są szukanymi cząstkowymi molowymi wielkościami \mathcal{V}_2 i \mathcal{V}_1 .

Średnie molowe objętości $\bar{\mathcal{V}}$ obliczymy na podstawie wyznaczonych doświadczalnie gęstości roztworów LiCl w etanolu według wzoru

$$\bar{\mathcal{V}} = \frac{M}{\rho} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (1.3)$$

w którym M oznacza średnią masę molową roztworu, M_1 – masę molową etanolu ($M_1 = 46,070 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), M_2 – masę molową LiCl ($M_2 = 42,397 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Wyniki kolejnych etapów obliczeń zestawiono w następującej tabeli:

x_2	$x_1 M_1 / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$x_2 M_2 / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{V}' / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0	46,070	—	46,070	58,654
0,2163	36,105	9,170	45,275	56,974
0,3101	31,784	13,147	44,931	56,144
0,3957	27,840	16,776	44,616	55,316
0,4700	24,417	19,926	44,343	54,502
0,7105	13,337	30,123	43,460	50,832
0,7714	10,532	32,705	43,237	49,296



Rys. 1.2. Wykres zależności średniej molowej objętości rozтворów LiCl w etanolu od ułamka molowego LiCl w roztworze (graficzne wyznaczanie cząstkowych molowych objętości LiCl i $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dla stężeń $x_{\text{LiCl}} = 0,3$ i $x_{\text{LiCl}} = 0,7$)

Na podstawie tych danych sporządzono wykres zależności \bar{V}' od x_2 (x_{LiCl}) przedstawiony na rys. 1.2, a następnie wykreślono styczne do krzywej $\bar{V}'(x_2)$ w punktach $x_2 = 0,3$ i $x_2 = 0,7$ (patrz p. 15.2.2). Odcinki, które te styczne odcinają na osi \bar{V}' , wyznaczają szukanе wartości cząstkowych molowych objętości odpowiedniego składnika. W ten sposób odczytano z wykresu

$$\begin{aligned} \text{dla } x_2 = 0,3 \quad \bar{V}'_1 &= 58,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, & \bar{V}'_2 &= 49,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{dla } x_2 = 0,7 \quad \bar{V}'_1 &= 64,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, & \bar{V}'_2 &= 45,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Osiągnięcie większej dokładności wyznaczenia \bar{V}'_i wymagałoby sporządzenia odpowiednio dużego wykresu.

Łatwiej możemy osiągnąć ten cel na drodze rachunkowej (patrz p. 15.3.3). Korzystając z dowolnego arkusza kalkulacyjnego można przybliżyć zależność średniej molowej objętości (wyrażonej w $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) rozтворów LiCl w etanolu od ułamka molowego LiCl wielomianem czwartego stopnia w postaci

$$\bar{V}' = -33,3102x_2^4 + 36,276x_2^3 - 16,8577x_2^2 - 5,4126x_2 + 58,653$$

Uzyskano stąd następujące wyrażenie określające jego pochodną:

$$\bar{V}'' = -5,4126 - 33,7154x_2 + 108,828x_2^2 - 133,2408x_2^3$$

Dla $x_2 = 0,3$ otrzymujemy z tych wyrażeń $\bar{V}(0,3) = 56,222$, $\bar{V}'(0,3) = -9,3302$. Do znalezienia wartości $\mathcal{V}_1(0,3)$ i $\mathcal{V}_2(0,3)$ będzie potrzebne równanie stycznej w punkcie $x_2 = 0,3$: $y = ax_2 + b$. Wiemy, że styczna przechodzi przez punkt o współrzędnych $(0,3; 56,222)$, a jej współczynnik kierunkowy wynosi $-9,3302$, a zatem

$$56,222 = -9,3302 \cdot 0,3 + b, \quad b = 59,02$$

Stąd otrzymujemy równanie stycznej

$$y_{0,3} = -9,3302x_2 + 59,02$$

z którego znajdujemy od razu $\mathcal{V}_1(0,3) = 59,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{V}_2(0,3) = 49,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Podobnie dla $x_2 = 0,7$ otrzymujemy $\bar{V}(0,7) = 51,049$, $\bar{V}'(0,7) = -21,3892$, skąd

$$y_{0,7} = -21,3892x_2 + 66,021$$

oraz

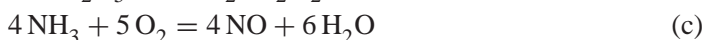
$$\mathcal{V}_1(0,7) = 66,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \mathcal{V}_2(0,7) = 44,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Przybliżając funkcję $\mathcal{V}(x_2)$ wielomianem piątego stopnia i postępując, jak pokazano wyżej, znajduje się $\mathcal{V}_1(0,3) = 59,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{V}_2(0,3) = 49,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ i $\mathcal{V}_1(0,7) = 65,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{V}_2(0,7) = 44,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wyniki otrzymane metodą graficzną i rachunkową wykazują bardzo dobrą zgodność, gdy krzywizna funkcji jest mała ($x_2 = 0,3$), lecz wyraźnie gorszą, gdy funkcja jest silnie zakrzywiona ($x_2 = 0,7$, por. rys. 1.2).

Uzyskane wyniki ilustrują dwie prawidłowości: 1) suma iloczynów cząstkowych objętości molowych i ułamków molowych składników jest równa średniej objętości molowej roztworu; 2) pochodne cząstkowych objętości molowych składników względem stężenia mają znaki przeciwne; gdy x_{LiCl} się zwiększa, $\mathcal{V}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ rośnie, a $\mathcal{V}_{\text{LiCl}}$ maleje.

Zadanie 1.1.3. Obliczyć przyrosty ilości substancji poszczególnych reagentów (Δn_i) dla liczby postępu reakcji $\xi = 0,4$, w reakcjach chemicznych zapisanych równaniami:



Rozwiązanie. Przyrost ilości określonego reagenta w danej reakcji jest proporcjonalny do współczynnika stechiometrycznego tego reagenta w równaniu reakcji (por. Komentarz 1.2 w [A1]):

$$\Delta n_i = \xi v_i \quad (1.4)$$

Współczynniki stechiometryczne v_i produktów mają znak dodatni, a substratów ujemny, dlatego w reakcji (a)

$$v_{\text{NCl}_3} = -2 \quad v_{\text{N}_2} = 1 \quad v_{\text{Cl}_2} = 3$$

co daje

$$\Delta n_{\text{NCl}_3} = -0,8 \quad \Delta n_{\text{N}_2} = 0,4 \quad \Delta n_{\text{Cl}_2} = 1,2$$

W reakcji (b)

$$\nu_{\text{N}_2\text{O}_5} = -1 \quad \nu_{\text{NO}_2} = 2 \quad \nu_{\text{O}_2} = 1/2$$

co daje

$$\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_5} = -0,4 \quad \Delta n_{\text{NO}_2} = 0,8 \quad \Delta n_{\text{O}_2} = 0,2$$

W reakcji (c)

$$\nu_{\text{NH}_3} = -4 \quad \nu_{\text{O}_2} = -5 \quad \nu_{\text{NO}} = 4 \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 6$$

co daje

$$\Delta n_{\text{NH}_3} = -1,6 \quad \Delta n_{\text{O}_2} = -2 \quad \Delta n_{\text{NO}} = 1,6 \quad \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4$$

1.2. Pierwsza zasada termodynamiki

Zadanie 1.2.1. Obliczyć pracę, jaką wykonuje metan (2 mole CH_4), gdy rozpręża się izotermicznie w temp. 300 K od objętości 1 dm^3 do objętości 10 dm^3 , jeśli a) gaz przesuwa tłok obciążony stałym ciśnieniem 10^5 Pa , b) proces przebiega w sposób *quasi*-statyczny.

Rozwiązanie. Układem jest rozprężający się gaz. Praca wykonana jest pracą objętościową ([A1], p. 1.2.2) i wyraża ją wzór:

$$W_{\text{obj}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{prac}} dV \quad (1.5)$$

a) W tym przypadku $p_{\text{prac}} = p_{\text{zewn}} = \text{const} = 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_2 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

$$W_{\text{obj}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{zewn}} dV = -p_{\text{zewn}} (V_2 - V_1) \quad (1.6)$$

$$W_{\text{obj}} = -10^5 \cdot (10 - 1) \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = -900 \text{ J}$$

b) Gdy rozprężenie następuje w sposób *quasi*-statyczny, $p_{\text{prac}} = p_{\text{gaz}}$. Dalszy tryb rozwiązania zależy od tego, jakie równanie stanu przyjmiemy dla metanu. Traktując go (w warunkach doświadczenia) jak gaz doskonały, przyjmujemy

$$p_{\text{prac}} = p = \frac{nRT}{V} \quad (1.7)$$

Wobec tego

$$W_{\text{obj}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.8)$$

gdyż proces był izotermiczny.