

TERMODYNAMIKA IM

Semestr letni

Ogólny kierunek przebiegu zjawisk i procesów w przyrodzie. Układ i otoczenie. Układ odosobniony. Przegroda adiabatyczna i diatermiczna. Układ zamknięty i układ otwarty. Zmienne termodynamiczne. Zmienne ekstensywne i intensywne. Układ jednorodny i niejednorodny. Faza i granica faz. Liczba składników niezależnych. Parametry stanu. Równanie stanu. Liczba stopni swobody. Równowaga termodynamiczna i równowaga cieplna. Zerowa Zasada Termodynamiki. Temperatura. Ciepło.

Doświadczenie Joule'a (I). Ciepło i praca. Energia wewnętrzna. Funkcja stanu i jej właściwości: $F = F(X, Y)$, $dF = (dF/dX)_Y dX + (dF/dY)_X dY$. Energia wewnętrzna

układu jako funkcja stanu. Praca objętościowa ($dW = -PdV$). Procesy odwracalne.

Pierwsza Zasada Termodynamiki: $\Delta U = Q + W$, $dU = dQ + dW$, $dU = \delta Q + \delta W$. Energia wszechświat. *Perpetuum mobile I-go rodzaju*. Przemiany odwracalne i nieodwracalne. Przemiana izochoryczna gazu doskonałego. Ciepło właściwe. Molowa pojemność cieplna gazu doskonałego i gazu rzeczywistego przy stałej objętości (C_V). $W = 0, U = Q_V$.

$C_V = (dU/dT)_V$. Przemiana izobaryczna. Molowa pojemność przy stałym ciśnieniu

(C_P). $C_P - C_V = R$. Entalpia: $H = U + PV$. $C_P = (dH/dT)_P$. $\Delta H = Q_P$.

Doświadczenie Joule'a (II). Współczynnik Joule'a: $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Ciśnienie wewnętrzne

gazu (P_w). Odwracalna przemiana izotermiczna gazu doskonałego. Szybkość a odwracalność procesu.

Nieodwracalna przemiana izotermiczna gazu doskonałego (proces przeciw stałemu ciśnieniu). Praca w procesie odwracalnym i nieodwracalnym. Odwracalna przemiana adiabatyczna. Wykładnik adiabaty. Równania odwracalnej przemiany adiabatycznej. Procesy cykliczne. Ciepło i praca w procesie cyklicznym. Porównanie procesu izotermicznego i adiabatycznego. Przemiany termodynamiczne w rozmaitych układach współrzędnych:

$P-V, V-T$ oraz $P-T$. Molowa pojemność cieplna gazu doskonałego i gazu

jednoatomowego. Molowa pojemność cieplna wieloatomowego gazu doskonałego. Udział translacyjny, rotacyjny i oscylacyjny. $C_V = \Delta C_{v,trans.} + \Delta C_{v,rot.} + \Delta C_{v,osc.}$. Wpływ temperatury

na molowe pojemności cieplne gazów. Wykładnik adiabaty jako funkcja temperatury. Molowe pojemności cieplne gazów rzeczywistych. Molowe pojemności cieplne ciał stałych (reguła Dulong-Petite) i cieczy. Molowa pojemność cieplna wody stałej, ciekłej i gazowej.

Analiza wybranych procesów i cykli termodynamicznych dla gazów doskonałych (cont.).
 Ciepło reakcji chemicznej; Algebra równań reakcji chemicznych. Od czego zależy efekt
 cieplny reakcji? $Q_P = \Delta H$ oraz $Q_P = \Delta H$. $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ oraz

$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT$ Prawo Hess'a. Prawo Hess'a jako forma I-ej Zasady Termodynamiki

(zasada zachowania energii). Zastosowanie prawa Hess'a do reakcji chemicznych i
 przemian fazowych. Standardowa entalpia tworzenia związków chemicznych. Standardowa
 entalpia tworzenia pierwiastków. Standardowa entalpia spalania.

Termochemia (cont.). Analiza wybranych przykładów: entalpia rozpuszczania, entalpia
 hydratacji, reakcja termitowa. Wyznaczanie energii wiązań (atomizacja). Wpływ temperatury
 na efekt cieplny reakcji chemicznej, równanie Kirchhoffa. Analiza możliwości. Standardowy i
 rzeczywisty efekt cieplny reakcji. Palenisko i komin, temperatura spalin.

Procesy naturalne i nienaturalne, procesy samorzutne. Procesy odwracalne i procesy
 kwazistatyczne (quasi-statyczne). Stan równowagi. Kierunek przemian samorzutnych.
 Wszystkie zjawiska zachodzące samorzutnie są nieodwracalne. Funkcja stanu. Clausius
 (1852): $dS = dQ_{el}/T$. Entropia: $dS = dQ_{odwr}/T$ oraz $\Delta S = Q_{odwr}/T$, $\Delta S = S_2 - S_1$,

$\oint dS = 0$. Proces odwracalny oraz nieodwracalny: $dS > dQ/T$.

Dwa źródła entropii. Entropia przenoszona i tworzona. Wymiana ciepła i wzrost entropii.
 Prawdopodobieństwo termodynamiczne. Entropia jako miara nieuporządkowania oraz
 statystyczna definicja entropii. Silnik cieplny oraz *perpetuum mobile II-go rodzaju*. Przyrost
 entropii ($\Delta S_{\dot{}}$) podczas odwracalnych przemian gazu doskonałego. Co wynika ze
 sformułowań $U = U(S, V)$, $S = S(U, V)$ i $S = S(T, V)$, $S = S(T, P)$ oraz innych relacji termodynamicznych.

ΔS dla przemian fazowych. Wyznaczanie przyrostów entropii w oparciu o zależność

$C_P = f(T): \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT$, $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) d \ln T$. Entropia i przyrost entropii jako

suma udziałów fazowych. Analiza zależności $C_P = f(T)$ oraz $S = f(T)$ dla wybranych

przykładów. Teoremat cieplny Nernsta: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ oraz postulat Plancka: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Trzecia zasada termodynamiki. Standardowe wartości entropii molowej dla typowych
 substancji. Zmiana entropii podczas reakcji chemicznych i przemian fazowych. Entalpia
 swobodna (potencjał termodynamiczny Gibbs'a). Energia swobodna (potencjał
 termodynamiczny Helmholtza, funkcja pracy).

Potencjały termodynamiczne. Potencjał termodynamiczny Gibbs'a jako funkcja ciśnienia:

$$G = f(P), dG = VdP, \Delta G_{1 \rightarrow 2} = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP. \quad \Delta G^0 \text{ - standardowa entalpia swobodna}$$

jako kryterium samorzutności procesu (reakcji chemicznej). $\Delta G_{tw., 298}^0$ - standardowa entalpia swobodna tworzenia i obliczanie standardowej entalpii swobodnej reakcji.

Warunek równowagi fazowej. Stany skupienia, faza i przemiany fazowe (parowanie i skraplanie, sublimacja i kondensacja, topnienie i krzepnięcie). Polimorfizm i alotropia. Faza, granica faz, przemiana fazowa, diagram fazowy, liczba stopni swobody. Równowaga termodynamiczna, dynamiczny charakter równowagi. Stan metastabilny. Przemiany fazowe 1-go oraz 2-go rodzaju. Diagram fazowy $(P-T)$ wody. Równanie Clapeyrona:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{12}}{\Delta V_{12}}, \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{T \cdot \Delta V_{12}}. \text{ krzywa parowania, krzywa sublimacji i krzywa topnienia.}$$

Analiza możliwych przypadków. Punkt potrójny. Równowaga ciecż-para. Równanie

Clausiusa-Clapeyrona – założenia oraz analityczna postać równania: $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{RT^2}$.

Scałkowana postać równania Clausiusa-Clapeyrona - równanie krzywej parowania:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{par}}{RT} + const \text{ Para nasycona. Prężność pary nasyconej jako funkcja temperatury:}$$

$$P = f(t) \text{ oraz } \ln P = f(1/T). \text{ Metody pomiaru prężności pary nasyconej: metody}$$

statyczna i dynamiczna, metoda transpiracyjna. Porównanie prężności pary nasyconej cieczy o rozmaitej strukturze (woda, alkohol etylowy, eter di etylowy) - oddziaływania międzycząsteczkowe i wiązania wodorowe. Wilgotność absolutna i wilgotność względna (%).

Równanie Antoine'a. Zastosowanie pomiarów ebulliometrycznych. Wyznaczanie i

wykorzystanie poprawki $\Delta T / \Delta P$. Zależność gęstości pary i gęstości cieczy od temperatury. Punkt krytyczny i parametry krytyczne. Zależność entalpii parowania od temperatury.

Sublimacja i resublimacja. Równanie Clausiusa-Clapeyrona dla równowagi ciało-stałe para:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{subl.}}{RT} + const. \text{ Krzywa topnienia: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{T \cdot \Delta V_{12}}. \text{ Struktura krystaliczna lodu.}$$

Zależność objętości molowej i gęstości wody od temperatury. Fazy metastabilne wody: woda przechłodzona i woda przegrzana. Polimorfizm i alotropia na przykładzie cyny.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_T. \text{ Klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta:}$$

przemiany fazowe I-go oraz II-go rodzaju.

Układy enancjotropowe i układy monotropowe. Diagram fazowy P-T siarki (siarka rombowa i siarka jednoskośna), diagram fazowy fosforu (fosfor czerwony i fosfor biały). Diagram fazowy wodoru (wodór *metaliczny*).

Wpływ ciśnienia na przemiany fazowe. Zależność prężności pary nasycone nad cieczą od ciśnienia: $P = P^0 \exp[V_m(c) \cdot \Delta P / RT]$.

Gaz doskonały. Prawo Boyle'a-Marriote'a, prawo Gay-Lussaca i prawo Charlesa. Prawo Avogadro. Prawo Daltona i prawo Amagata. Równanie stanu gazu doskonałego:

$$R = \lim_{P \rightarrow 0} (PV_m/T), PV = nRT. \text{ Skraplanie gazów. Czy istnieją gazy permanentne?}$$

Parametry krytyczne. Współczynnik kompresji gazów rzeczywistych. Temperatura Boyle'a. Wirialne równanie stanu gazu rzeczywistego. Wielkości molekularne determinujące oddziaływania międzycząsteczkowe: moment dipolowy (μ) i polaryzowalność (α).

Energia potencjalna oddziaływań dipol-dipol oraz dipol-dipol indukowany, energia potencjalna oddziaływań dyspersyjnych. Wiązanie wodorowe. Objętość własna, odpychanie i przyciąganie cząsteczek gazu. Równanie Van der Waalsa, poprawka Berthelota. Izoterma van der Waalsa. Parametry krytyczne i równanie van der Waalsa. Parametry zredukowane (π, θ, φ). Parametr krytyczny.

Izoentalpowe dławienie gazu - efekt Joule'a-Thomsona. Współczynnik Joule'a-Thomsona (μ_{JT}) dla gazu doskonałego i gazu rzeczywistego. Przebieg izentalpy $T=F(P)$. Górna i dolna temperatura inwersji. Skraplanie gazów metodą Linde'go.

Potencjał termodynamiczny Gibbs'a gazu doskonałego i gazu rzeczywistego. Zależność potencjału termodynamicznego Gibbs'a gazu od ciśnienia. Stan standardowy.

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP, G = G^0 + RT \ln(P/P_s). \text{ Potencjał termodynamiczny gazów}$$

jednoskładnikowych: $G = G^0 + RT \ln(P/P_s)$. Lotność i współczynnik lotności: $f = \square(P/P_s)$.

Wyznaczanie wartości współczynników lotności: $V=f(P)$, $Z=f(P)$. Potencjał termodynamiczny gazu rzeczywistego i oddziaływania międzycząsteczkowe.

Ogólny warunek równowagi chemicznej: $G = \text{minimum} (\square G = 0)$. $\square G^0$ i ciśnieniowa stała równowagi (K_P): $\square G^0 = -RT \ln(K_P)$. Równowaga chemiczna z udziałem czystych faz stałych. $\square n$ dla reakcji chemicznej i wpływ ciśnienia na stan równowagi – reguła przekory.

Równowagowy iloraz ciśnień, równowagowy iloraz ułamków molowych (K_x), równowagowy iloraz liczby moli substratów i produktów (K_n). $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ – człon entalpowy i człon entropowy. Wpływ temperatury na stan równowagi i równanie van't Hoff'a. Scałkowana postać równania van't Hoff'a i równanie Kirchhoff'a. Równowaga chemiczna i równowaga fazowa. Izoterma van't Hoff'a: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(K_p^*)$. Równania Gibbs'a-Helmholtz'a. Zasada przekory.

UWAGA: do egzaminu obowiązuje znajomość materiału związanego z ćwiczeniami laboratoryjnymi a dotyczącego tematyki poruszanej na wykładach, takich jak m.in. kalorymetria, stałe fizykochemiczne cieczy czy wyznaczanie ciepła rozpuszczenia.