



## Mieszaniny gazów

Zajmując się mieszaninami gazowymi musimy odpowiedzieć na pytanie: „jaki jest udział poszczególnych składników do całkowitego ciśnienia mieszaniny?”

### **Prawo Daltona:**

Ciśnienie wywierane przez mieszaninę gazów doskonałych jest sumą ciśnień cząstkowych wywieranych przez poszczególne składniki tej mieszaniny.

Ciśnienie cząstkowe (parcjalne) – to ciśnienie jakie gaz doskonały będzie wywierał na ścianki naczynia gdyby samodzielnie wypełniał jego objętość.



## Mieszaniny gazów

Jeżeli ciśnienie cząstkowe gazu doskonałego A wynosi  $p_A$  oraz gazu B wynosi  $p_B$  to ciśnienie całkowite ich mieszaniny w tym zbiorniku i w tej samej temperaturze wynosi:

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \frac{R \cdot T}{V}$$

$$p_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}, \quad p_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V}$$

Zad.

Zbiornik o objętości 10 l zawiera 1 mol  $N_2$  i 3 mole  $H_2$  w temperaturze 298 K. Zakładając, że każdy składnik zachowuje się jak gaz doskonały oblicz całkowite ciśnienie w Paskalach.



## Kinetyczna teoria gazów

- Gazy składają się z ogromnej liczby niesłychanie małych cząsteczek, doskonale elastycznych, poruszających się bezładnie we wszystkich możliwych kierunkach.
- Tory ruchu są prostoliniowe, a kierunek ulega zmianie tylko w czasie zderzeń z innymi cząsteczkami lub ze ścianami naczynia zawierającego gaz
- Pomijajmy jakiegokolwiek siły działające pomiędzy cząsteczkami.
- Średnia prędkość cząstek:

$$V_{\text{śr}} = \sqrt{\frac{3 R T}{N_A m}}$$



## Kinetyczna teoria gazów

$H_2$	1927 m/s
$NH_3$	661 m/s
$N_2$	515 m/s
$O_2$	481 m/s





## Stan gazowy

### Prawo Avogadra

Jednakowe objętości różnych gazów znajdujących się pod tym samym ciśnieniem i w tej samej temperaturze zawierają jednakową liczbę cząsteczek.

Z prawa tego wynika, że jednakowa liczba moli różnych gazów w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury zajmuje tą samą objętość.

Objętość jednego mola gazu doskonałego tzw. objętość molowa, w warunkach normalnych wynosi:  $22,415 \text{ dm}^3$ .

Liczba cząsteczek (atomów) w jednym molu nosi nazwę liczby Avogadra i wynosi:

$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$$



AGH

## Stan gazowy

W praktyce mamy do czynienia z **gazami rzeczywistymi**, które mają określone wymiary a pomiędzy cząsteczkami gazu występują różnego rodzaju oddziaływania.

Gazy rzeczywiste, nie spełniające założeń gazu doskonałego można doprowadzić do takiego stanu, że jego własności będą zbliżone do własności gazu doskonałego.

Można to osiągnąć przez dostateczne obniżenie ciśnienia lub podwyższenie temperatury. Im większe natomiast jest ciśnienie i niższa temperatura, tym większe są odstępstwa gazu rzeczywistego od podanych niżej praw gazu doskonałego.



## Stan gazowy

W praktyce mamy do czynienia z **gazami rzeczywistymi**, które mają określone wymiary a pomiędzy cząsteczkami gazu występują różnego rodzaju oddziaływania.

Gazy rzeczywiste, nie spełniające założeń gazu doskonałego można doprowadzić do takiego stanu, że jego własności będą zbliżone do własności gazu doskonałego.

Można to osiągnąć przez dostateczne obniżenie ciśnienia lub podwyższenie temperatury. Im większe natomiast jest ciśnienie i niższa temperatura, tym większe są odstępstwa gazu rzeczywistego od podanych niżej praw gazu doskonałego.



## Stan gazowy – gaz rzeczywisty

Istnienie sił międzycząsteczkowych powoduje, że objętość gazu przy danym ciśnieniu i temperaturze jest mniejsza, niżby to wynikało z równania gazu doskonałego. Gaz zachowuje się tak, jakby oprócz ciśnienia  $p$  wywieranego na niego z zewnątrz istniało jeszcze jakieś dodatkowe ciśnienie wewnętrzne.

Van der Waals przyjął, że ciśnienie takie jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości gazu, co oznacza, że  $p$  należy zwiększyć o wyraz  $a/V^2$ .

Fakt, że cząsteczki gazu wykazują skończoną objętość, wpływa na zmniejszenie objętości gazu w porównaniu z gazem doskonałym.

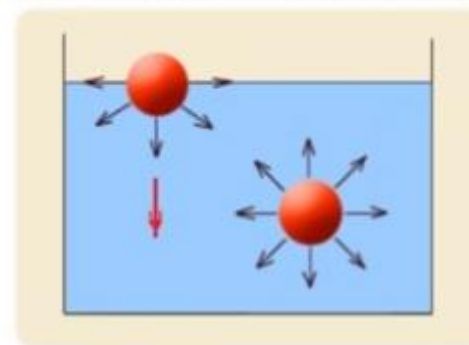
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R T$$





## Stan ciekły

**Napięcie powierzchniowe  $\sigma$**  cieczy powstaje w wyniku wzajemnego oddziaływania cząsteczek we wnętrzu i na powierzchni cieczy. Cząsteczki położone w warstwie powierzchniowej znajdują się w zupełnie innych warunkach jak cząsteczki znajdujące się we wnętrzu cieczy.



*Sily wzajemnego oddziaływania cząsteczek we wnętrzu i na powierzchni cieczy*

Siła wypadkowa działająca na cząsteczki położone na powierzchni jest skierowana w głąb cieczy i działa prostopadle do jej powierzchni i usiłuje zmniejszyć swobodną powierzchnię cieczy. Ciecz dąży zatem do zmniejszenia liczby cząsteczek na swojej powierzchni, a więc do osiągnięcia możliwie najmniejszej swobodnej powierzchni.



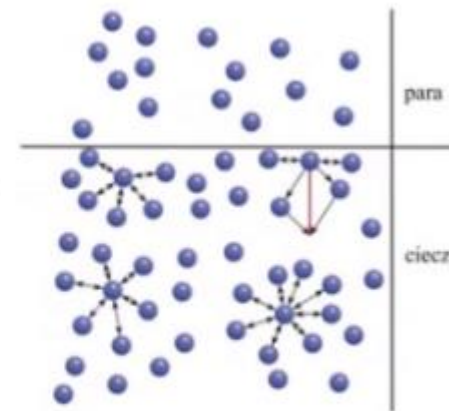
## Stan ciekły

W cieczy dominują przyciągania międzycząsteczkowe - powierzchnia cieczy granicząca z fazą gazową dąży do zmniejszenia swojej powierzchni, powstaje napięcie powierzchniowe, które definiujemy jak stosunek pracy **W** potrzebnej do zmiany swobodnej powierzchni cieczy do zmiany tej powierzchni **S**:

$$\sigma = \frac{W}{S}, J/m^2$$

Napięcie powierzchniowe maleje wraz z temperaturą.

W temperaturze krytycznej, kiedy zanika różnica między cieczą a parą, uzyskuje wartość równą zero.





## Stan ciekły

**Lepkość cieczy** jest wynikiem sił tarcia wewnętrznego pomiędzy cząsteczkami cieczy.

Siły takie powstają przy ruchu jednej warstwy cieczy wzdłuż drugiej.

Wskutek tego wzajemnego przenikania powstają siły, które działają w kierunku wyrównania różnych prędkości przepływu warstw. Wielkość tej siły wyraża równanie:

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dx}$$

$\eta$  - współczynnik lepkości dynamicznej (lepkość dynamiczna).



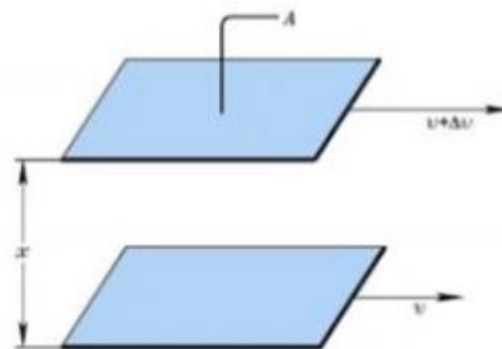
## Stan ciekły

**Lepkość** to siła, która jest konieczna, aby dwie powierzchnie jednostkowe danego ośrodka przesunąć wzajemnie w odległość 1 cm z różnicą prędkości 1 cm/s.

Jednostką lepkości dynamicznej jest paskalosekunda (Pa·s).

Tradycyjną jednostką w układzie jest puaz P:

$$1P = 10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$$





Lepkość cieczy zależy od rodzaju cieczy i temperatury cieczy.

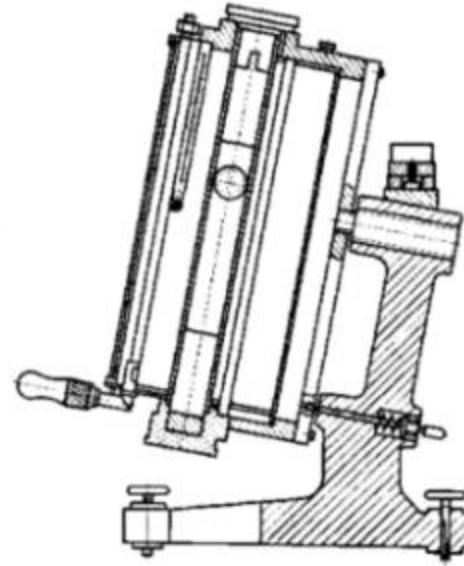
Wraz z podwyższeniem temperatury lepkość cieczy silnie maleje.

Mało ruchliwe płyny o dużej lepkości, jak oliwa lub gliceryna, to ciecze o dużym tarcu wewnętrznym.

Ciecze ruchliwe, jak eter, alkohol etylowy to ciecze o małym tarcu wewnętrznym, czyli o małej lepkości.



## Stan ciekły



Pomiar lepkości cieczy wiskozymetrem Höpplera

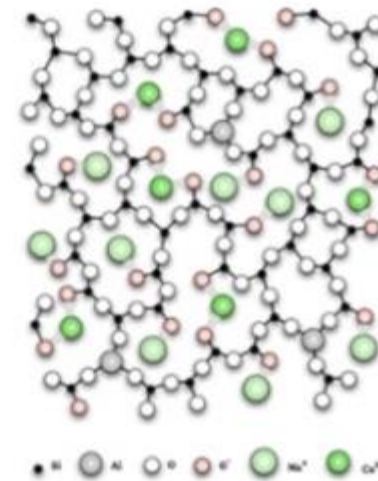
***Im większa jest lepkość cieczy, tym wolniejszy jest przepływ cieczy.***



## Stan stały – ciała stałe

W **ciałach krystalicznych** atomy ułożone są w sposób regularny, polegający na okresowym powtarzaniu się w przestrzeni pewnych określonych konfiguracji atomowych. Sposób uporządkowania atomów przedstawiamy za pomocą tzw. **sieci przestrzennej**.

**Ciała bezpostaciowe** – atomy, jony czy cząsteczki są rozmieszczone w sposób bezwładny: kauczuk, szkło.





## Budowa krystaliczna ciał stałych

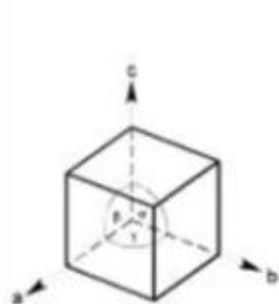
Aby przedstawić strukturę krystaliczną ciała stałego, należy poznać i określić strukturę najprostszego jego elementu przez którego powtórzenie w przestrzeni (translację) można odtworzyć strukturę ciała stałego.

Element taki nosi nazwę **komórki elementarnej**. Wielkość i kształt komórki elementarnej wyrażone są długością trzech krawędzi: **a, b, c** i trzema kątami między krawędziami. Ponadto dla jednoznacznego określenia komórki elementarnej potrzebna jest znajomość rodzaju, liczby i położenia atomów, cząsteczek czy jonów wchodzących w skład komórki.

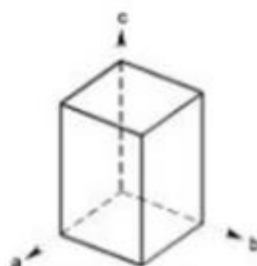
Kryształ w pojęciu makroskopowym składa się z olbrzymiej liczby komórek elementarnych rozmieszczonych w trzech kierunkach przestrzeni.



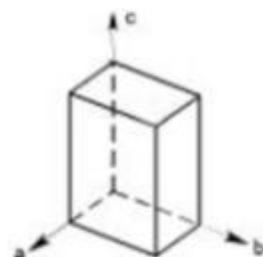
7 podstawowych układów krystalograficznych: regularny, tetragonalny, heksagonalny, trygonalny, rombowy, jednoskośny i trójskośny.



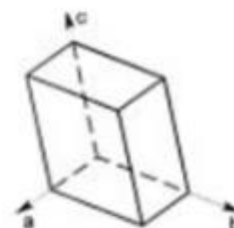
układ regularny  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 np. NaCl



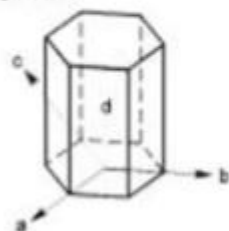
układ tetragonalny  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 np. Hg(CN)<sub>2</sub>



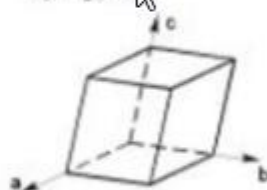
układ trygonalny  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 np. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



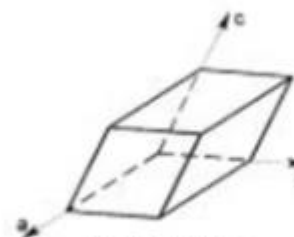
układ jednoskośny  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$   
 np. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]



układ heksagonalny  
 $a = b \neq c \neq d$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$   
 np. PbI<sub>2</sub>



układ rombowy  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$   
 np. NaNO<sub>3</sub>



układ trójskośny  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$   
 np. CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O



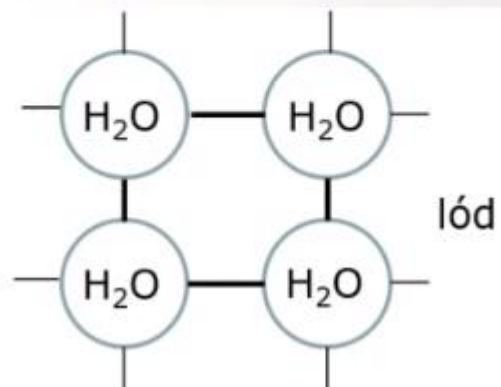
## Budowa krystaliczna ciał stałych

Własności fizykochemiczne kryształów zależą od składu chemicznego – rodzaju elementów struktury kryształu (atomów, cząsteczek, jonów) oraz rodzaju wiązań między tymi elementami.

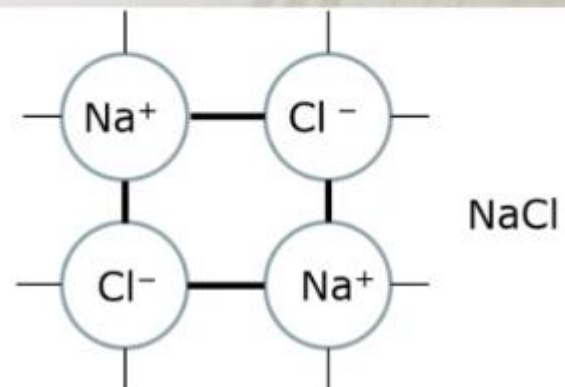
W zależności od rodzaju wiązań możemy rozróżnić następujące rodzaje kryształów:

- **kryształy jonowe,**
- **kryształy molekularne,**
- **kryształy kowalencyjne**
- **kryształy metaliczne.**

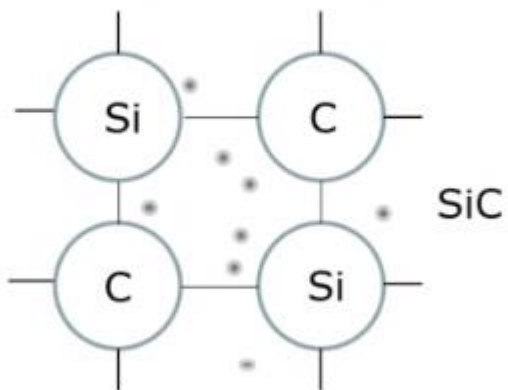
Nazwa kryształów	Molekularne	Jonowe	Kowalencyjne	Metaliczne
Przykłady	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , zw. org.	sole: NaCl, KCl, niektóre tlenki	Diament (C), SiC, SiO <sub>2</sub>	metale, stopy
Obiekty w węzłach sieci	całe cząsteczki	na przemian kationy i aniony	atomy	kationy w gazie elektronowy m
Siły wiążące	van der Waalsa, dipol- dipol  <b>siły słabe i średnie</b>	jonowe, (elektrostatycz ne)  <b>siły mocne</b>	kowalencyjne (wspólne pary elektronowe) <b>siły mocne</b>	Metaliczne  <b>różnej mocy</b>
Twardość kryształów	bardzo miękkie	twarde (kruche)	bardzo twarde	od bardzo miękkich do bardzo twardych
Temperatura topnienia	niska	wysoka	bardzo wysoka	różna, aż do bardzo wysokiej
Przewodnictwo elektryczne	izolatory	izolatory (po stopieniu przewodzą nrad)	izolatory (niektóre mogą być półprzewodnikami)	bardzo dobre przewodniki



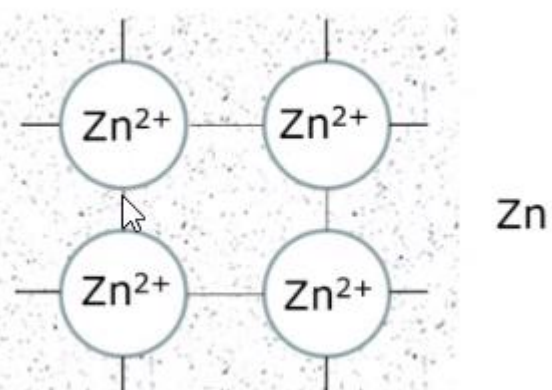
kryształ molekularny



kryształ jonowy



kryształ kowalencyjny



kryształ metaliczny



## Ciała amorficzne (bezpostaciowe)

Ciała **amorficznymi** - nie posiadają budowy krystalicznej.

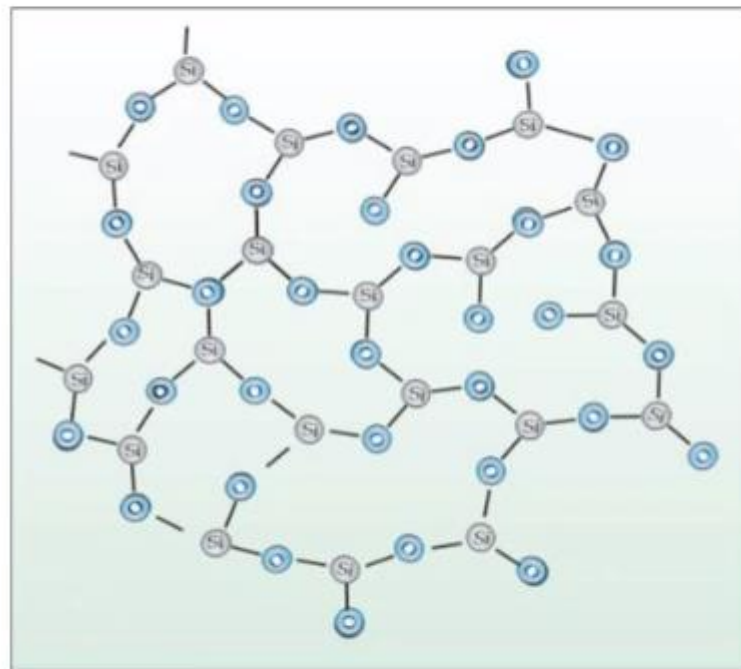
Ciała te charakteryzują się chaotycznym rozmieszczeniem atomów (cząsteczek) podobnie jak ma to miejsce w cieczach, z tą tylko różnicą, że atomy (cząsteczki) nie mogą się swobodnie poruszać.

Przejście stanu amorficznego w stan ciekły (topienie ciała amorficznego) nie zachodzi przy określonej temperaturze lecz w szerokim zakresie temperatur. Obserwuje się najpierw mięknięcie, a potem „płynięcie” materiału.

W przeciwieństwie do ciał krystalicznych ciała amorficzne nie mają więc określonej temperatury topnienia.

**Szkło** - ciało bezpostaciowe.

Podobnie jak ciecze ciała amorficzne charakteryzują się uporządkowaniem bliskiego zasięgu w przeciwieństwie do ciał krystalicznych, które posiadają uporządkowanie dalekiego zasięgu.



Szkło krzemianowe



## Stan stały

**Substancje izomorficzne** – substancje o tym samym typie wzoru chemicznego, tworzące ten sam typ sieci przestrzennej i wykazujące takie same lub bardzo zbliżone rozmiary komórki elementarnej.

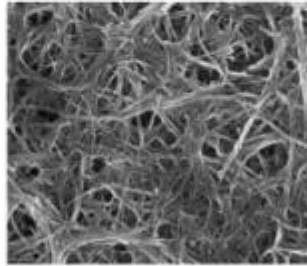
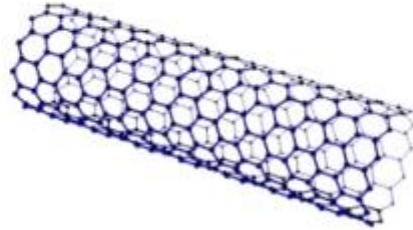
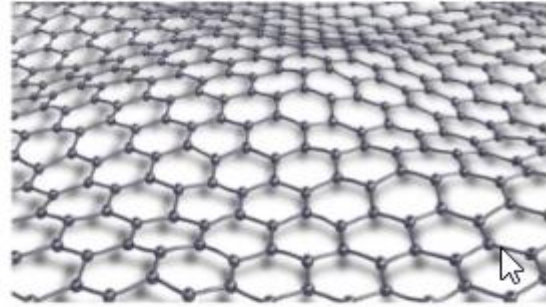
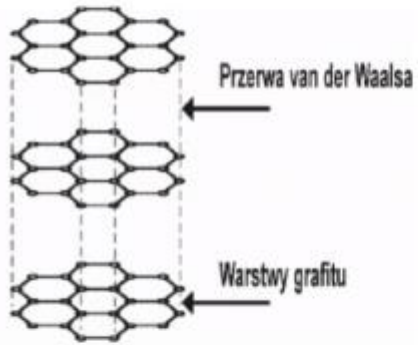


**Polimorfizm** – polega na tym, że ta sama substancja chemiczna tworzy dwie lub więcej faz krystalicznych, różniących się strukturą i własnościami fizycznymi.

$\text{ZnS}$ , minerał wurcyt – krystalizuje w układzie heksagonalnym, a blenda cynkowa w układzie regularnym

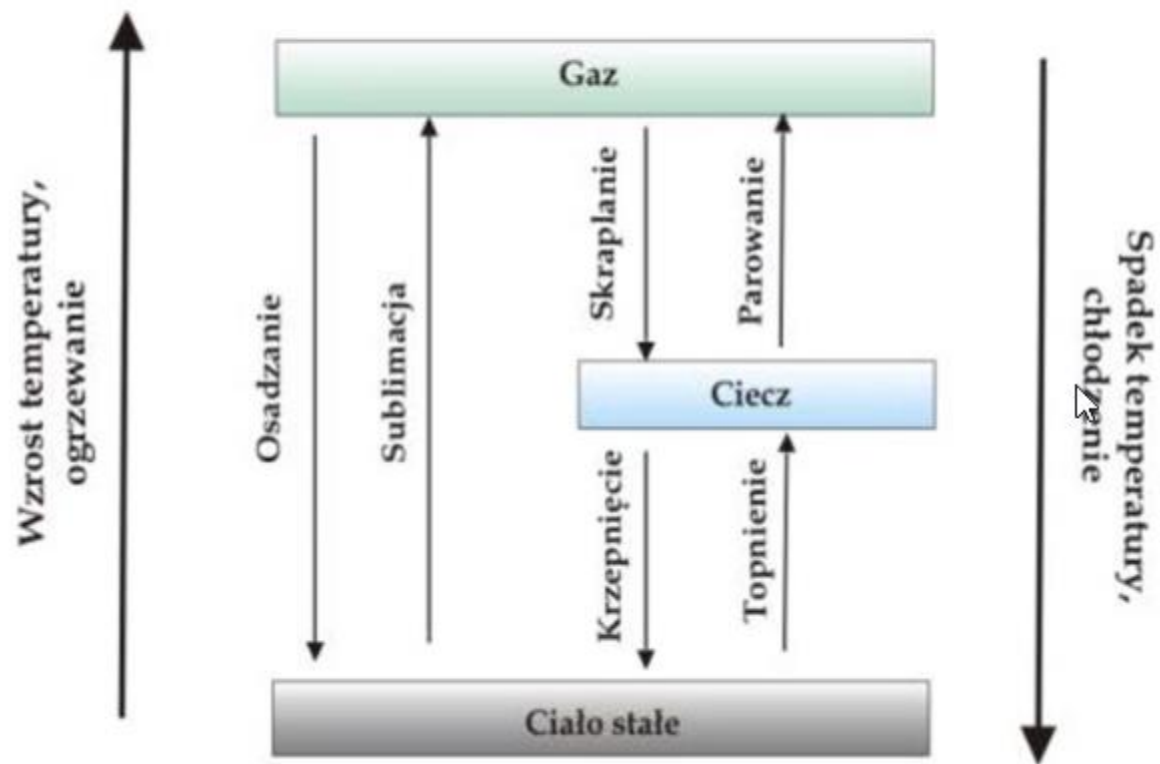
**Alotropia** – polimorfizm w przypadku pierwiastków.

tlen  $\text{O}_2$  i  $\text{O}_3$ , biała i szara cyna





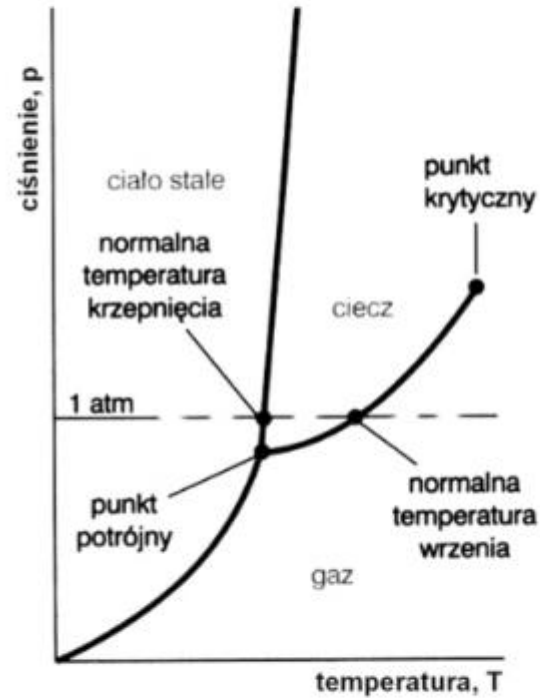
## Zmiany stanu skupienia





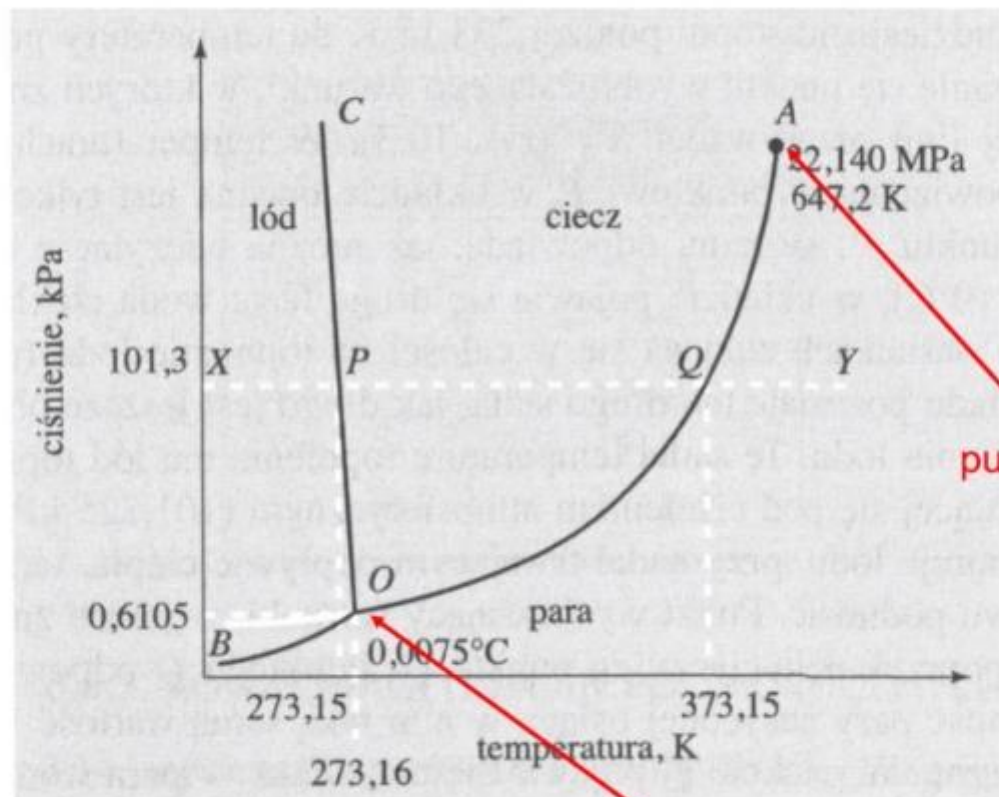
## Przemiany fizyczne substancji czystych

- faza – fizyczna postać materii,
- przemiana fazowa,
- diagram fazowy,
- linie równowagi faz,
- temperatura topnienia,
- punkt potrójny,
- temperatura krytyczna.



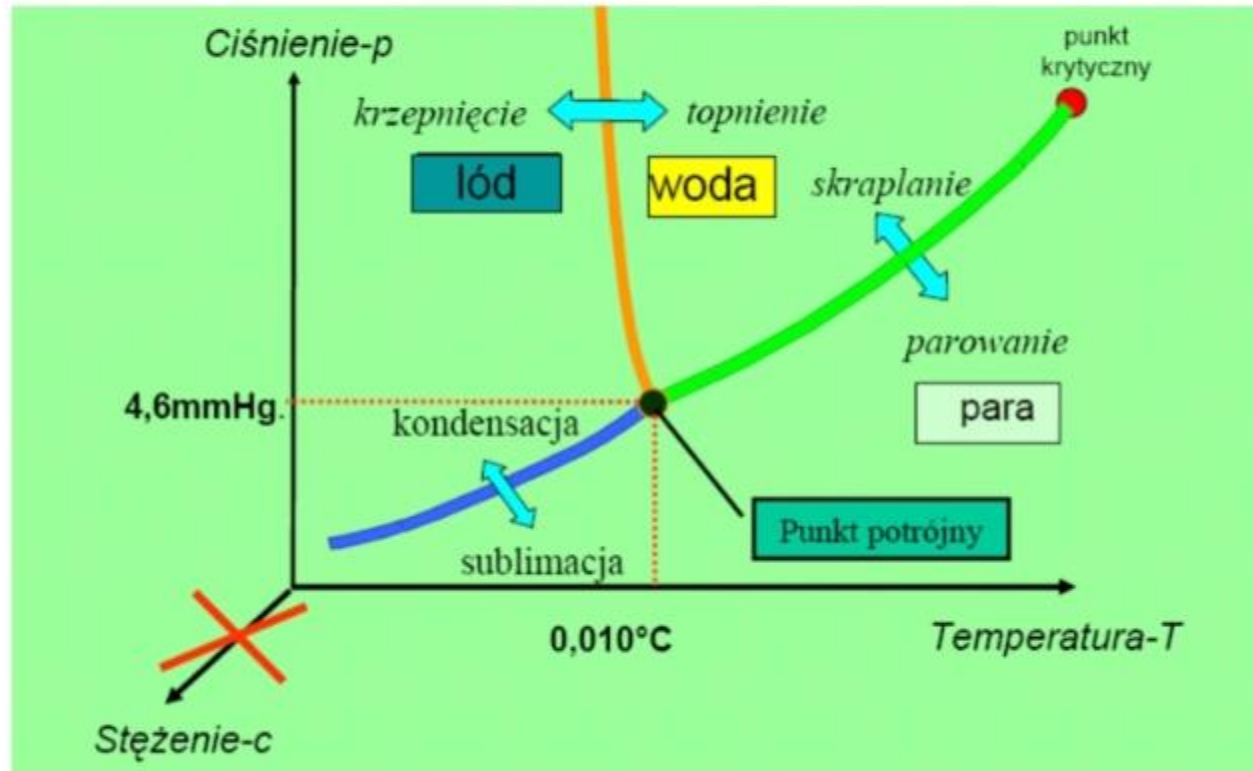
Ogólny schemat diagramu równowag fazowych dla układu jednoskładnikowego.

## Diagram fazowy wody



punkt krytyczny

punkt potrójny





**AGH**

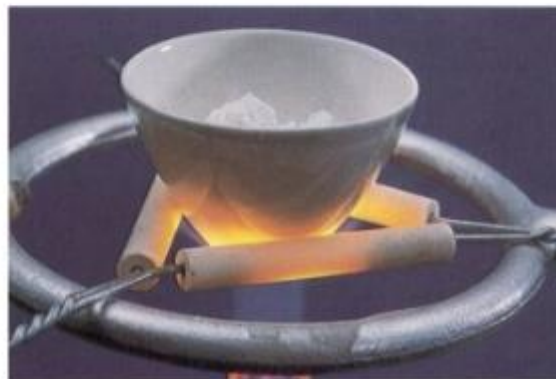
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

# **TERMOCHEMIA**



## Spalanie metanu, etanu, propanu, butanu – reakcje egzotermiczne





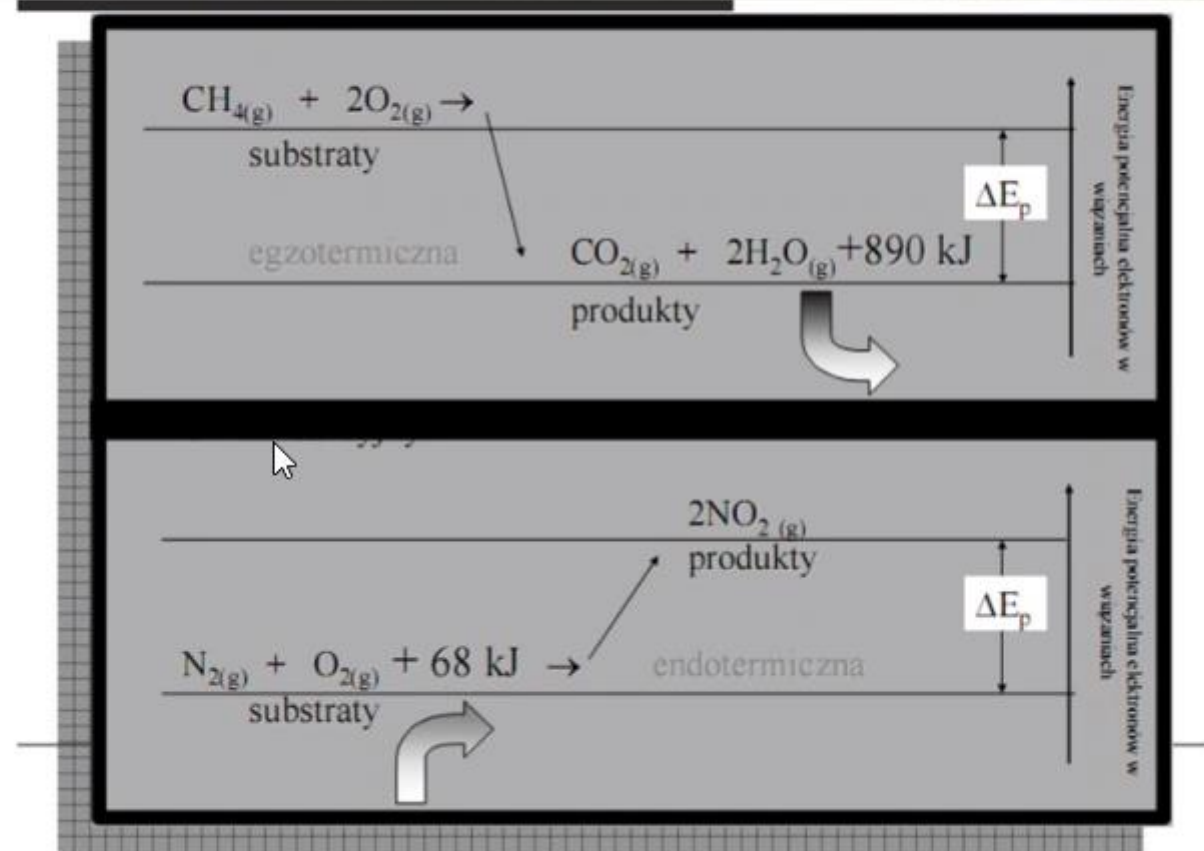
Rozkład  $\text{CaCO}_3$

- reakcja endotermiczna



Spalanie węgla

- reakcja egzotermiczna







**Termodynamika chemiczna** - zajmuje się zagadnieniami energetyki procesów chemicznych, przemianami energetycznymi, które towarzyszą reakcji chemicznej.

**Stan układu** - opisuje w sposób jednoznaczny jakiś układ. Wielkości, których wartości liczbowe określają stan układu nazywamy **parametrami stanu**.

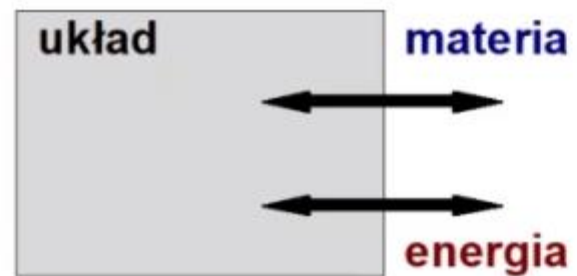
W zbiorze parametrów stanu możemy określić pewne funkcje nazywane **funkcjami stanu** lub **funkcjami termodynamicznymi**.



**Układ otwarty** – możliwy jest przepływ materii i energii pomiędzy układem, a otoczeniem.

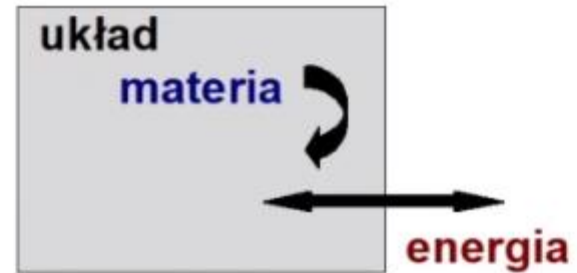


otoczenie



**Układ zamknięty** – możliwy jest przepływ energii, a nie zachodzi wymiana materii pomiędzy układem, a otoczeniem.

otoczenie



**Układ izolowany** – nie ma wymiany materii i energii pomiędzy układem, a otoczeniem.

otoczenie





## Układ i otoczenie

Otwarty – rzeka

Zamknięty – butla z gazem

Izolowany – kawa w termosie

## ENERGIA WEWNĘTRZNA, $U$ [ J ] , [ J/mol ]

**Energia wewnętrzna jest to całkowita energia układu będąca sumą całkowitej energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek tworzących układ:**

- energia potencjalna i kinetyczna makroskopowych części układu,
- energia kinetyczna cząstek,
- energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych.

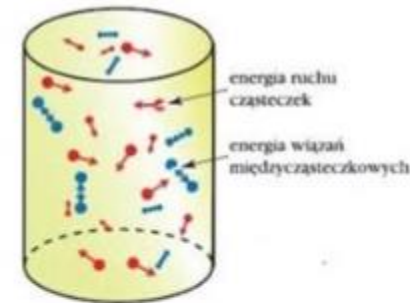
Uwaga!

Określenie bezwzględnej wartości  $U$  nie jest możliwe.

Podaje się wartości zmian tej funkcji termodynamicznej:

$dU$  – zmiana  $U$  w procesie elementarnym

$\Delta U$  – zmiana  $U$  w procesie przejścia ze stanu początkowego (p) do stanu końcowego (k) dla wielkości mierzalnych



Rys. 1.



## ENERGIA WEWNĘTRZNA, $U$ [ J ], [J/mol]

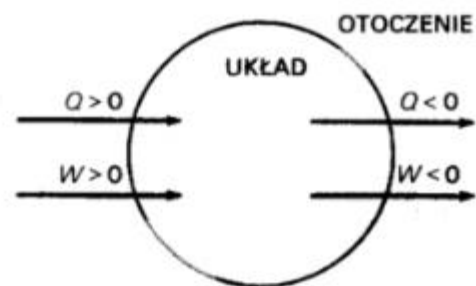
Zmiana energii wewnętrznej układu  $\Delta U$  jest algebraiczną sumą ilości energii wymienionej z otoczeniem na sposób pracy  $W$  i ilości energii wymienionej na sposób ciepła.

$$\Delta U = Q + W$$

### I zasada termodynamiki

Wielkość energii wymienionej przez układ z otoczeniem (na sposób pracy  $W$  i na sposób ciepła  $Q$ ) będziemy uważali za dodatnią, gdy układ zyskuje energię ( $U$  wzrasta) oraz za ujemną, gdy układ traci energię.

$$W = -p \Delta V$$



Konwencja dotycząca znakowania wymienianej energii



## ENTALPIA, $H$ [J], [J/mol]

Entalpia  $H$ , jest pewną funkcją, która zmienia swoją wartość, gdy dostarczamy lub odprowadzamy ciepło z układu. Ogrzewając układ, możemy zezwolić na rozszerzenie się lub utrzymać stałą objętość. Układ rozszerzając się musi wykonać pracę. Ciepło wymienione między układem a otoczeniem w warunkach niezmiennego ciśnienia jest eksperymentalnym miernikiem wzrostu lub spadku badanego układu.

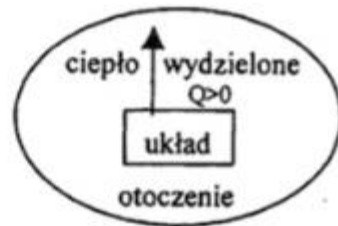
Nie można wyznaczyć ciepła, które zostało doprowadzone do układu od temperatury 0 K do stanu aktualnego, tzn, że nie można znać wartości entalpii  $H$  żadnego układu. Można wyznaczyć zmianę entalpii, która nastąpiła w wyniku jakiegoś procesu, dla którego znane jest doprowadzone i odprowadzone ciepło (przy zachowaniu stałego ciśnienia!).



$\Delta H > 0$ , gdy proces jest endotermiczny (**układ pobiera ciepło**)

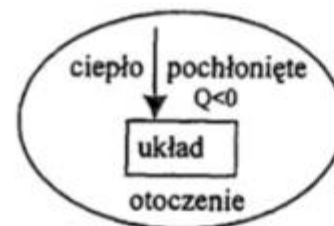
$\Delta H < 0$ , gdy proces jest egzotermiczny (**układ oddaje ciepło**)

Entalpię  $H$  oraz zmianę entalpii  $\Delta H$  podaje się w takich samych jednostkach jak ciepło, tj. J, lub cal (1 cal = 4,184 J).



$$\Delta H_{\text{układu}} < 0$$

proces egzotermiczny



$$\Delta H_{\text{układu}} > 0$$

proces endotermiczny

Wzajemna relacja między znakiem  $\Delta H$  a  $Q$  w procesach egzotermicznych i endotermicznych



Procesy związane z wymianą ciepła:

- ogrzewanie lub oziębianie substancji bez przemian fazowych (czyli bez zmiany stanu skupienia lub przemiany krystalograficznej) oraz bez reakcji chemicznej,
- przemiana fazowa bez zmiany temperatury,
- reakcja chemiczna.

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

$$\Delta T = T_{\text{końc.}} - T_{\text{pocz.}},$$

$n$  – ilość moli,



$C_p$  – ciepło molowe pod stałym ciśnieniem równe ilości ciepła potrzebnego do ogrzania 1 mola substancji o 1 K (1st. C).

Przy ogrzewaniu  $\Delta T > 0$ , czyli  $\Delta H > 0$ , a więc entalpia substancji rośnie.

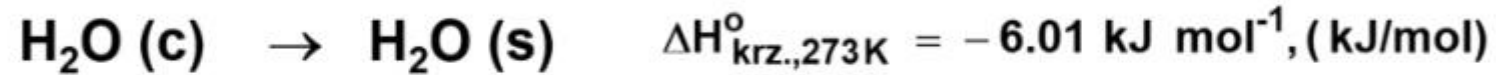
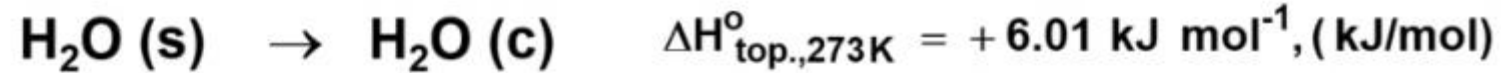
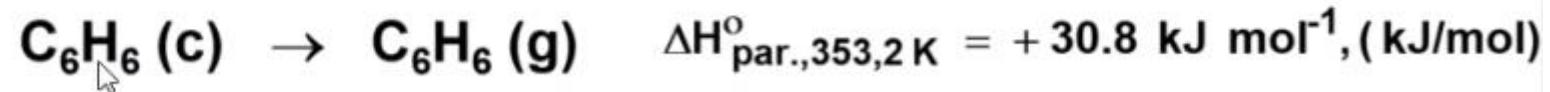
Przy ogrzewaniu  $\Delta T < 0$ , czyli  $\Delta H < 0$ , a więc entalpia substancji maleje.

Z tego wynika, że ciało ciepłe ma wyższą entalpię niż ciało zimne.



## OBLICZANIE ZMIAN ENTALPII PODCZAS PRZEMIANY FAZOWEJ

Entalpia przemiany fazowej równa jest ciepłu tej przemiany z odpowiednim znakiem.



## Kalorymetr

