

O SIŁACH NAPĘDOWYCH W PRZYRODZIE – KONCEPCJE, INTERPRETACJE I NIEPOROZUMIENIA

ABOUT DRIVING FORCES IN NATURE - CONCEPTS, INTERPRETATIONS AND MISUNDERSTANDINGS

Marek Orlik

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Problem stanów standardowych w termodynamice
2. Problemy z interpretacją entropii
3. Parowanie wody jako wprowadzenie do zmian termodynamicznej siły napędowej reakcji
4. Rola entropii mieszania reagentów w termodynamicznej charakterystyce reakcji chemicznej
 - 4.1. Pierwszy stopień wtajemniczenia
 - 4.2. Drugi stopień wtajemniczenia
5. Wpływ temperatury na równowagowy skład układu reagującego
 - 5.1. Stała równowagi reakcji jako funkcja standardowych wartości $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$
 - 5.2. Matematyczny opis zależności stałej równowagi od temperatury
 - 5.3. Interpretacja zależności $K(T)$ na podstawie relacji między $\Delta_r H$ i $\Delta_r S$ w stanie równowagi
 - 5.4. Interpretacja zależności $K(T)$ w świetle II zasady termodynamiki
 - 5.5. Molekularna interpretacja reguły przekory

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Marek Orlik, absolwent i profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest fizykochemikiem, którego zainteresowania naukowe ewoluowały od badań mechanizmów reakcji elektrodowych związków kompleksowych (doktorat 1990 r, promotor: Prof. dr hab. Z. Galus), poprzez kinetykę szybkich reakcji elektrodowych, do dynamiki nieliniowej w układach chemicznych i elektrochemicznych (habilitacja 2001 r, tytuł nauk. profesora 2010 r). Przebywał na stypendiach na Uniwersytecie J. Keplera w Linzu (Austria) w zespole Prof. dr. G. Gritznera, był stypendystą (1996-1998 r.) Fundacji Humboldta w Instytucie Fritza Habera w Berlinie, w zespole Dr. K. Doblhofer i Prof. dr. G. Ertla. Poza kilkudziesięcioma oryginalnymi i przeglądowymi publikacjami naukowymi jest m. in. autorem monografii „*Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*” (WNT 1996) oraz dwutomowej monografii „*Self-organization in electrochemical systems*” (Springer 2012). Prowadzi wykłady z chemii ogólnej, nieorganicznej oraz z kinetyki chemicznej z dynamiką nieliniową. Zaangażowany w promowanie edukacji chemicznej, jest obecnie przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a także redaktorem naczelnym czasopisma „*Chemia w Szkole*”.



<https://orcid.org/0000-0002-1146-6573>

ABSTRACT

Prepared for presentation within the Didactic Section of Polish Chemical Society, the study summarizes selected problems and concepts of teaching the basics of chemical reaction energetics as part of chemical undergraduate studies. The following problems are discussed: 1) indication of misunderstandings related to the definition of standard states in thermodynamics, with particular emphasis on the unfortunate assignment of the temperature of 298.15 K as "standard temperature", 2) problems with the interpretation of entropy as a "measure of disorder", with a recommendation regarding for understanding entropy as a measure of the number of ways to distribute the total energy of the system between the available degrees of freedom of motions, in terms of the quantum representation, i.e. the energy characteristics of a substance through sequences of energy levels, 3) a proposal to introduce the issue of thermodynamic driving forces of a chemical reaction based on the characteristics of the water evaporation process under different conditions, which favors the distinction of any reaction driving force from its standard driving force, as well as the distinction of such forces for isochoric and isobaric systems, both one- and multi-component, (4) the necessity to take into account the entropy of mixing of reagents to deepen the understanding of changes in the driving force of the reaction on the way to the state of chemical equilibrium, and 5) various interpretations of the influence of temperature on the equilibrium composition of the reacting system (Le Chatelier-Braun rule), with a recommendation for molecular interpretation, showing the role of differences in energies and sequences of energy levels of reactants and products for the value and direction of changes of the equilibrium constants of the reaction with temperature, taking into account also the principles of statistical thermodynamics. An additional aim of the article is to emphasize the importance of elementary mathematical education for mastering the basic laws governing the course of physicochemical processes, as well as for true understanding of chemistry, in general.

Keywords: chemical thermodynamics, entropy, free Gibbs energy, free Helmholtz energy, reaction coordinate, Le Chatelier-Braun principle

Słowa kluczowe: termodynamika chemiczna, entropia, entalpia swobodna, energia swobodna Helmholtza, współrzędna reakcji, reguła Le Chateliera-Brauna

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

Symbol	Znaczenie
R	uniwersalna stała gazowa = 8,314 J/(mol K)
k_B	stała Boltzmana = R/N_A
W	termodynamiczne prawdopodobieństwo makrostanu
T	temperatura bezwzględna [K]
S	entropia [J/K]
H, A, G	entalpia, energia swobodna Helmholtza, entalpia swobodna [J]
ΔS°	różnica entropii substancji w ich stanach standardowych [J/(mol K)]
$\Delta H^\circ, \Delta G^\circ$	różnica entalpii i entalpii swobodnej substancji w ich stanach standardowych [J/mol]
$\Delta_r S^\circ$	różnica entropii substancji w ich stanach standardowych (dla reakcji chemicznych) [J/(mol K)]
$\Delta_r H^\circ, \Delta_r G^\circ$	różnica entalpii i entalpii swobodnej substancji w ich stanach standardowych (dla reakcji chemicznych) [J/mol]
$\Delta_r S$	pochodna entropii układu reagującego po współrzędnej reakcji ξ : $(\partial S/\partial \xi)$ [J/(mol K)]
$\Delta_r H, \Delta_r A, \Delta_r G$	pochodna funkcji termodynamicznych (H, A, G) układu reagującego po współrzędnej reakcji ξ : $(\partial H/\partial \xi), (\partial A/\partial \xi), (\partial G/\partial \xi)$ [J/mol]
$\Delta S_{\text{ukł}}$	zmiana entropii układu [J/(mol K)]
ΔS_{otocz}	zmiana entropii otoczenia [J/(mol K)]
$\Delta_p S$	produkcja entropii [J/(mol K)]
ν_i	współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta w równaniu reakcji (bezwymiarowy - ujemny dla substratów, dodatni dla produktów)
K	stała równowagi reakcji chemicznej (bezwymiarowa)
ξ	współrzędna reakcji [mol]
$\xi_{\text{równ}}$	współrzędna reakcji [mol] dla stanu równowagi chemicznej
n_i	liczba moli i-tego reagenta [mol]
n_i^0	początkowa liczba moli i-tego reagenta [mol]
C_v	molowa pojemność cieplna w stałej objętości [J/(mol K)]
Q	ilość energii wymienianej na sposób ciepła między układem i otoczeniem [J]
F	stała Faradaya [C/mol]
W_{nieobj}	ilość energii wymienianej na sposób pracy nieobjętościowej ("użytecznej") między układem i otoczeniem [J]
ε	siła elektromotoryczna ogniwa [V]
p_i	ciśnienie cząstkowe składnika gazowego (bar)
$P_{\text{całk}}$	całkowite ciśnienie mieszaniny gazowej (bar)
p^0	ciśnienie standardowe (1 bar)
x_i	ułamek molowy i-tego reagenta
$Q(\xi)$	iloraz reakcji w równaniu $\Delta_r G(\xi) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q(\xi)$

WPROWADZENIE

Niniejsze opracowanie, adresowane do nauczycieli akademickich, zawiera omówienie mojego wystąpienia w ramach obrad Sekcji Dydaktycznej w trakcie 64. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Lublinie. Uznałem za pożyteczne, a Czytelnicy ocenią czy słusznie, podzielenie się wybranymi problemami nauczania energetyki reakcji chemicznych na poziomie licencjackim. Wybierając zakres przedstawionego poniżej materiału w ramach dostępnych ram czasowych, kierowałem się własnym doświadczeniem w prowadzeniu zajęć ze studentami i wynikającymi z tego obserwacjami, które pojęcia sprawiają im szczególną trudność i sprzyjają zatem nieporozumieniom interpretacyjnym. Wrażenia te konfrontowałem z treściami różnych uznanych podręczników dostępnych na naszym rynku wydawniczym, w tym m. in. autorstwa K. Pigoń i Z. Ruziewicz [1-3], W. Ufnalskiego [4-6], P. Atkinsa i in. [7], które w dużym stopniu zastąpiły dziś np. popularny w moich czasach studenckich, napisany także z wyraźnym autorskim zaangażowaniem podręcznik G. M. Barrowa [8, 9]. Z mniej znanych u nas opracowań zwróciłem uwagę na poniekąd „rodzinny”, bo napisany przez ojca – profesora chemii fizycznej H. Raua i jego syna J. Raua – wówczas studenta chemii – podręcznik klasycznej (równowagowej) termodynamiki, wydany jednak tylko w języku niemieckim [10]. W 2012 roku ukazał się kolejny godny uwagi podręcznik termodynamiki pióra węgierskiego profesora chemii fizycznej, E. Keszei’ego [11], którego treść w różnych miejscach poszerza tradycyjny sposób prezentacji zagadnień energetyki reakcji chemicznych.

Zdecydowałem się ograniczyć rozważania do następujących zagadnień: (1) definicji stanów standardowych w rozważaniach termodynamicznych, (2) wskazania na molekularną interpretację entropii w konfrontacji z sensem tej wielkości jako „miary nieuporządkowania”; (3) propozycji wprowadzenia pojęcia termodynamicznych sił napędowych reakcji poprzez charakterystykę procesu parowania wody; (4) podkreślenia istotnej roli koncepcji entropii mieszania reagentów dla zrozumienia zmian termodynamicznej siły napędowej w trakcie przebiegu reakcji chemicznej; (5) zestawienia interpretacji wpływu temperatury na równowagowy skład układu chemicznego jako jednego z przejawów reguły przekory.

1. PROBLEM STANÓW STANDARDOWYCH W TERMODYNAMICE

Niewątpliwie jednym z najczęściej spotykanych w edukacji chemicznej nieporozumień jest wliczanie jakiegokolwiek temperatury (zwykle 298,15 K) do zestawu parametrów definiujących stan standardowy. Nie zapobiega temu nawet konfrontacja takiego poglądu z izotermą van't Hoffa, zapisanej tu w typowej postaci

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K \quad [\text{kJ mol}^{-1}] \quad (1)$$

wywodzącej się z bardziej ogólnego wyrażenia na termodynamiczną siłę napędową reakcji w warunkach izotermiczno-izobarycznych:

$$\Delta_r G(\xi) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q(\xi) \quad (2)$$

W równaniach (1) i (2) współrzędna reakcji zdefiniowana jest jako:

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad [\text{mol}] \quad (3)$$

gdzie $n_i - n_i^0$ oznacza różnicę między aktualną i początkową liczbą moli reagenta „i”, natomiast ν_i jest jego bezwymiarowym współczynnikiem stechiometrycznym, ujemnym dla substratów i dodatnim dla produktów (zgodnie z rekomendacjami IUPAC-u). W równaniach (1) i (2) nie ma żadnej konkretnej („standardowej”) temperatury (która wtedy zapewne byłaby oznaczona symbolem T^0). Co więcej, gdyby taką ustaloną, jakąkolwiek „standardową” temperaturę przyjąć, oznaczałoby to możliwość zdefiniowania/wyznaczenia stałej równowagi reakcji tylko dla 298,15 K. Nie budzi wątpliwości nawet to, że symbole stabilizowanych danych termochemicznych, np. molowych entalpii spalania czy tworzenia, zawierają nie tylko oznaczenie stanu standardowego (o lub \ominus)¹, ale także doprecyzowującą informację o typowej **przykładowej** temperaturze 298,15 K, której ta dana dotyczy, np. w postaci zapisu $\Delta H_{f,298}^0$. Prawidłowe definicje stanów standardowych są jednoznaczne, a kluczową rolę pełni w nich ciśnienie (obecnie 1 bar według zaleceń IUPAC-u), które w stanie standardowym powinien wykazywać każdy, czysty (niezmieszany z innymi reagentami!) składnik gazowy, zachowujący się ponadto jak gaz doskonały. W przypadku czystych faz skondensowanych stanami standardowymi są owe czyste fazy, zwykle także pod rekomendowanym ciśnieniem 1 bar, choć fazy takie są znacznie mniej wrażliwe na wpływ ciśnienia niż gazy. Stanem standardowym

¹ Jak podaje Keszei [11], symbol \ominus został wprowadzony przez Samuela Plimsolla (1825–1898) w celu oznaczenia krytycznej linii zanurzenia statku, dla zapobieżenia jego przeladowaniu. W roku 1970 IUPAC zarekomendowała użycie tego znaku (*Plimsoll sign*) dla oznaczenia stanu standardowego, akceptując zarazem jego alternatywne oznaczenie (o).

rozpuszczalnika w roztworze jest czysty rozpuszczalnik, a stanem standardowym substancji rozpuszczonej – jej stężenie molalne 1 mol kg^{-1} , w typowej praktyce chemicznej dla roztworów wodnych wyrażanym w skali praktycznie tożsamy stężenie molowych $[\text{mol dm}^{-3}]$. Ewentualne wątpliwości powinno ostatecznie rozstrzygnąć sięgnięcie do szczegółowych rekomendacji IUPAC-u, czyli tzw. *Green Book*, dostępnej w Internecie pod adresem [12]. Obliczenia dotyczące stanów standardowych mogą zatem dotyczyć dowolnej temperatury z zakresu, w którym istnieją reagenty.

2. PROBLEMY Z INTERPRETACJĄ ENTROPII

Kluczowe dla prawidłowego sformułowania II zasady termodynamiki pojęcie entropii napotyka często w procesie edukacyjnym dwie zasadnicze przeszkody, wynikające z nieprecyzyjnych sformułowań: „entropia jest miarą nieuporządkowania” i „entropia w procesach samorzutnych rośnie”.

Problem 1. Próby uczenia sensu pojęcia entropii poprzez odwoływanie się np. do niższej entropii pokoju, w którym panuje *potocznie* rozumiany porządek, w porównaniu z wyższą entropią pokoju z panującym w nim bałaganem, wyrządziło więcej szkód niż pożytku. Mimo pogładowej atrakcyjności tego typu modeli problem polega przede wszystkim na ich statyczności, sugerujących związek entropii wyłącznie z położeniami elementów układu, a nie także – a nawet przede wszystkim – z opisem dynamiki ich ruchów. Istnieją znakomite artykuły na temat, m. in. Z. Kęckiego [13] czy wprost genialne, moim zdaniem, opracowanie J. P. Lowe’a, wyjaśniające molekularny sens entropii, opublikowane w 1988 roku w *Journal of Chemical Education* [14] i następnie przedrukowane w „Chemii w Szkole” [15]. W istocie sens fizyczny entropii, klasycznie zdefiniowanej przez Clausiusa na drodze analizy pracującego w sposób odwracalny lub nieodwracalny silnika Carnota, może być zrozumiany jedynie na drodze rozważań odnoszących się do mikroskopowej dynamiki cząstek tworzących układy. Ujmuje to statystyczna definicja Boltzmanna:

$$S = k_B \ln W \quad (4)$$

zgodnie z którą entropia danego stanu makroskopowego jest powiązana z jego termodynamicznym prawdopodobieństwem W , oznaczającym z kolei liczbę mikrostanów realizujących ten makrostan. Szczegółowy modelowy opis i definicje mikrostanów zależą od przyjętego modelu, zaczerpniętego z klasycznej bądź kwantowej mechaniki. Dzięki takiej interpretacji możemy wykazać, że mimo możliwej mikroskopowej odwracalności procesów, nieodwracalny charakter makroskopowej ewolucji układu wynika z tego, że obserwowany jest kierunek zmian

ku makrostanowi najbardziej prawdopodobnemu (a więc, ściśle rzecz ujmując, nie jedynemu możliwemu). Nadaje to II zasadzie termodynamiki charakter statystyczny, w przeciwieństwie do ścisłego znaczenia zasady zachowania energii. Przyjęcie modelu kwantowego, czyli uwzględnienie kwantowania energii różnego rodzaju ruchów pozwala następnie na wykazanie dwóch zasadniczych tendencji o fundamentalnym znaczeniu edukacyjnym:

(1) dla *ustalonej* energii wewnętrznej układu: wzrost entropii następuje ze zwiększeniem gęstości poziomów energetycznych, wywołanej bądź zwiększeniem rozmiaru przestrzeni dostępnej dla ruchów cząstek, bądź zwiększeniem masy poruszających się cząstek,

(2) dla *rosnącej* energii wewnętrznej układu o ustalonych rozmiarach przestrzeni dla ruchu cząstek, wzrost entropii następuje poprzez bardziej zróżnicowane obsadzenie dostępnych poziomów energetycznych o niezmiennych wzajemnych odstępach.

Z takiej molekularnej interpretacji entropii, pozwalającej na zrozumienie procesów zachodzących np. przy jej wyznaczaniu z pomiarów termochemicznych na podstawie klasycznej definicji Clausiusa: $\Delta S = n \int (C_v/T) dT$, wynika, że powiązane z entropią niezbyt fortunne pojęcie „stopnia nieuporządkowania” oznacza w istocie liczbowe lub filozoficzne odniesienie do zakresu różnorodności rozłożenia energii pomiędzy dostępne stopnie swobody ruchów. Na odwrót, układ jest „uporządkowany”, gdy wszystkie cząstki mają podobną lub tę samą (dla $T \rightarrow 0$ K) energię, gromadząc się w stanach równowagi na najniższych dostępnych poziomach energetycznych, co *może* wiązać się także ze zmianą (w tym - wzajemnym zbliżeniem) ich położeń, ale nie jest to kwestia zasadnicza. W końcu klasyczna definicja entropii także nawiązywała tylko do przepływów energii na sposób ciepła: $\Delta S \geq Q/T$. We wspomnianym wyżej artykule, J. P. Lowe [14, 15] słusznie zatem krytykuje entropię jako miarę „nieporządku”, wskazując, iż ruch atomów gazowego neonu jest w wyższych temperaturach tak samo chaotyczny, jak w temperaturach niższych, a więc tak samo „nieuporządkowany”. Wniosek z tego taki, że byłoby najlepiej zrezygnować z interpretowania entropii jako „miary nieuporządkowania”, mimo ogromnej popularności tego określenia w literaturze przedmiotu, zastępując je bardziej odpowiadającą realiom określeniem – jako „miary stopnia różnorodności rozkładu całkowitej energii między dostępne stopnie swobody ruchów”.

Problem 2. Sformułowanie „entropia w procesach samorzutnych rośnie” popularnością mogłoby zapewne co najmniej dorównać błędnemu przekonaniu o temperaturze 25°C jako „standardowej”. Dzieje się tak mimo np. oczywistego spadku standardowej entropii np. ciekłej wody w procesie samorzutnego jej zamarzania poniżej temperatury topnienia, a także w trakcie wielu reakcji chemii-

cznych, np. w syntezie amoniaku z pierwiastków, zgodnie ze standardową entropią tej reakcji. Procesy takie mogą być jednak termodynamicznie faworyzowane dzięki odpowiednio ujemnemu (egzotermicznemu) efektowi cieplnemu, powodującemu wzrost entropii otoczenia, który co najmniej kompensuje spadek entropii układu i dla procesów nieodwracalnych stanowi wkład do zawsze dodatniej produkcji entropii $\Delta_i S$. Z kolei postulat niezerowej produkcji entropii, $\Delta_i S \geq 0$, stanowi w istocie jedno ze sformułowań drugiej zasady termodynamiki i jest kluczowe dla opisu nierównowagowych stanów stacjonarnych i niestacjonarnych, a więc także dla charakterystyki m. in. materii ożywionej. Ważne jest także (p. 4) uwzględnienie wkładu do entropii układu, pochodzącego od entropii mieszania reagentów w trakcie reakcji chemicznej. Trzeba więc II zasadę termodynamiki wypowiadać możliwie precyzyjnie, np. w postaci zdania: „łączna entropia układu i otoczenia w procesach samorzutnych nie maleje, pozostaje stała dla procesów odwracalnych (quasi-statycznych) i rośnie dla procesów nieodwracalnych” i wyjaśniać to na przykładzie odpowiednich procesów fizycznych i chemicznych (np. pokazując m. in. zmiany stanu skupienia jako wyjątkowe przykłady obserwowalnych procesów praktycznie odwracalnych). Pouczające jest także pokazanie możliwych wariantów podziału zmiany energii wewnętrznej układu na różne sposoby jej przekazywania między układem i otoczeniem, w zależności od konstrukcji układu eksperymentalnego, ze szczególnym uwzględnieniem tego, iż różnica między efektem cieplnym całkowicie nieodwracalnego i w pełni odwracalnego procesu, czyli np. $(\Delta H - Q_{od})_{p,T}$ oznacza maksymalną ilość energii, jaka może być wykorzystana w postaci pracy nieobjętościowej, np. elektrycznej w rozładowywanym odwracalnie ogniwie: $(\Delta G)_{p,T} = W_{\text{elektr,max}} = -nF\varepsilon$. Celowe jest także finalne zestawienie równoważnych różnych postaci II zasady termodynamiki, np.:

$$\Delta S_{\text{ukł}} \geq \frac{Q}{T} \quad (5)$$

$$\Delta S_{\text{ukł}} + \Delta S_{\text{otocz}} \geq 0 \quad (6)$$

$$\Delta_i S \geq 0 \quad (7)$$

$$(W_{\text{nieobj}})_{p,T} < 0 \quad (8)$$

Zależności te nie są jednak na poziomie akademickim wystarczające, aby wyjaśnić zmiany termodynamicznych sił napędowych reakcji chemicznych w trakcie ich biegu, prowadzące do stanu równowagi chemicznej dla narzuconych więzów, np. $p, T = \text{const}$. Wskazane jest zatem wprowadzenie tej problematyki na podstawie dobrze znanych, prostych procesów fizycznych lub chemicznych.

3. PAROWANIE WODY JAKO WPROWADZENIE DO ZMIAN TERMODYNAMICZNEJ SIŁY NAPĘDOWEJ REAKCJI

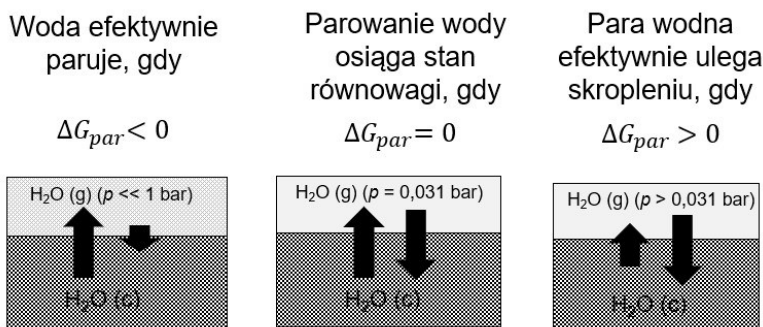
Przekonującym wstępem do wyjaśnienia kolejnego podstawowego, a sprawiającego trudności problemu, jakim jest odróżnienie standardowej entalpii swobodnej reakcji $\Delta_r G^0$ od jej siły napędowej $\Delta_r G(\xi)$ dla aktualnego składu reagentów, może być analiza procesu parowania wody. Praktyka pokazuje, że jeśli nie zwrócimy na ten problem szczególnej uwagi, obliczana w typowy sposób z danych standardowych wartość $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ może być przez studentów nieściśle interpretowana jako miara samorzutności procesu dla układu złożonego początkowo z czystych substratów, podczas gdy informację tę przekazuje wartość $\Delta_r G(\xi)$ dla współrzędnej reakcji $\xi=0$ (por. równanie (2)). Parowanie wody ma tę oczywistą zaletę, że jest wszystkim doskonale znane jako przyczyna m. in. wysychania mokrego prania w temperaturze pokojowej. Konfrontacja tego samorzutnego procesu (dla którego $\Delta G(\xi) < 0$) (tymczasem pominięto tu dolny indeks r jako zarezerwowany tylko dla reakcji chemicznych) z dodatnią wartością *standardowej* entalpii swobodnej parowania wody w temperaturze pokojowej: $\Delta G_{par,298}^0 = +8,59$ kJ/mol jednoznacznie pokazuje istotną różnicę między informacją termodynamiczną przekazywaną bezpośrednio przez tę wartość a siłą napędową procesu $\Delta G(\xi)$ w konkretnych, niestandardowych warunkach. Analiza tych charakterystyk ujawnia następnie sens $\Delta G(\xi)$ jako pochodnej entalpii swobodnej układu G po współrzędnej reakcji i pokazuje jaką rolę w nich pełni wartość i znak $\Delta G_{par,298}^0$.

Prawidłowa interpretacja $\Delta G_{par}^0 > 0$ oznacza, iż w układzie złożonym z obu faz wodnych w ich stanach standardowych, czyli z czystej ciekłej wody i czystej pary wodnej o ciśnieniu 1 bar, skraplanie pary wodnej przeważa nad parowaniem ciekłej wody. Dzięki temu, że w naszym typowym klimacie cząstkowe ciśnienie pary wodnej w powietrzu jest nie tylko znacznie niższe od ciśnienia standardowego, ale zwykle także znacząco niższe od równowagowej prężności pary, pranie wysycha. Odpowiadająca temu procesowi jego siła napędowa $\Delta G_{par}(\xi)$ musi więc być ujemna, a przybrałaby wartość zerową dopiero, gdyby osiągnięta została równowagowa prężność pary wodnej, opisana zależnością²:

$$p_{równ}(H_2O) = p^0 \exp(-\Delta G_{par}^0/RT) \approx 0,031 \text{ bar} \quad (9)$$

² W tym opracowaniu przyjęto, że odchylenia charakterystyk faz od doskonałości są pomijalne, czyli współczynnik aktywności γ_i w wyrażeniu na aktywność termodynamiczną (lotność) gazu $a_i = \gamma_i p_i / p^0$ jest równy jedności.

Wytworzenie nad wodą pary o wyższym ciśnieniu spowodowałyby oczywiście przewagę jej kondensacji nad parowaniem cieczy. Relacje te schematycznie pokazuje rys. 1.



Rysunek 1. Schematyczne zestawienie względnego zaawansowania procesów parowania wody/kondensacji pary wodnej i znaków termodynamicznej siły napędowej procesu parowania ΔG_{par} jako funkcji ciśnienia cząstkowego $p_{\text{H}_2\text{O}}$ nad powierzchnią cieczy. Ciśnienie pary wodnej jest proporcjonalne do współrzędnej reakcji ξ , określającej tu liczbę moli wody, która przeszła w stan pary

Figure 1. Schematic summary of the relative advancement of water evaporation/water vapor condensation processes and signs of the thermodynamic driving force of the evaporation process ΔG_{par} as a function of the partial pressure $p_{\text{H}_2\text{O}}$ above the liquid surface. The water vapor pressure is proportional to the reaction coordinate ξ , which is here the number of moles of water that has become vaporized

Pełną zależność $\Delta G_{par}(p_{\text{H}_2\text{O}})$ dla warunków izobaryczno-izotermicznych można wyprowadzić jako szczególną postać relacji (2), przyjmując wyrażenia na potencjały chemiczne: $\mu_{\text{H}_2\text{O(g)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(g)}}^0 + RT \ln[p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0]$ oraz $\mu_{\text{H}_2\text{O(c)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(c)}}^0$, w których $p_{\text{H}_2\text{O}}$ oznacza ciśnienie pary wodnej – całkowite lub cząstkowe w mieszaninie z pozostałymi gazami tworzącymi wilgotne powietrze o całkowitym ciśnieniu 1 bar:

$$\Delta G_{par}[\xi(p_{\text{H}_2\text{O}})] = \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\xi)}{p^0} \right] = \Delta G_{par}^0 + RT \ln [x_{\text{H}_2\text{O}}(\xi) P_{\text{całk}}/p^0] \quad (10)$$

Monotonicznie rosnąca zależność ΔG_{par} vs. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ma miejsce zerowe dla stanu równowagi, opisanego równowagowym ciśnieniem $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{ok. } 0,031 \text{ bar}$. Wyrażenie (10) na siłę napędową parowania $\Delta G_{par}(\xi)$ jest z definicji pochodną całkowitej entalpii swobodnej G układu po współrzędnej reakcji ξ :

$$\Delta_{par}G(\xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (11)$$

Z kolei całkowita entalpia swobodna układu: woda-para wodna (z dokładnością do nieznannej stałej, a więc jest to wartość względna), która osiąga minimum dla równowagowego ciśnienia pary wodnej w warunkach izotermiczono-izobarycznych, określona jest równaniem:

$$\begin{aligned} G(\xi) &= \xi \Delta G_{par}^0 + n_{H_2O} RT \ln \left(\frac{x_{H_2O}(\xi) P_{całk}}{p^0} \right) \\ &= \xi \Delta G_{par}^0 + n_{H_2O} RT \ln \left[\frac{n_{H_2O}(\xi) RT}{V p^0} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

w którym n_{H_2O} oznacza liczbę moli pary wodnej. W pierwszym etapie rozumowania możemy przyjąć wariant, w którym dostatecznie duża ilość wody została umieszczona w naczyniu o stałej objętości V i stałej temperaturze T , z którego wcześniej wypompowano powietrze. Parowanie wody zachodzi więc w takim naczyniu praktycznie do próżni, stopniowo je wypełniając aż do osiągnięcia ciśnienia równowagowego. Ściślej rzecz ujmując, ze względu na tę izochoryczność i izotermiczność układu właściwym potencjałem termodynamicznym, które osiąga wtedy minimum, jest energia swobodna Helmholtza $A \equiv U - TS$, powiązana z entalpią swobodną relacją $A = G - pV = G - n_{H_2O} RT$, zatem z równania (12) wynika następująca postać funkcji A :

$$\begin{aligned} A(\xi) &= \xi \Delta G_{par}^0 + n_{H_2O}(\xi) RT \ln \left[\frac{n_{H_2O}(\xi) RT}{V p^0} \right] - P_{całk} V \\ &= \xi \Delta G_{par}^0 + n_{H_2O}(\xi) RT \ln \left[\frac{n_{H_2O}(\xi) RT}{V p^0} \right] - n_{H_2O}(\xi) RT \end{aligned} \quad (13)$$

Przekłada się to na siłę napędową parowania w warunkach $V, T = \text{const}$:

$$\Delta A_{par}(\xi) = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{n_{H_2O}(\xi) RT}{V p^0} \right] = \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{\xi RT}{V p^0} \right] \quad (14)$$

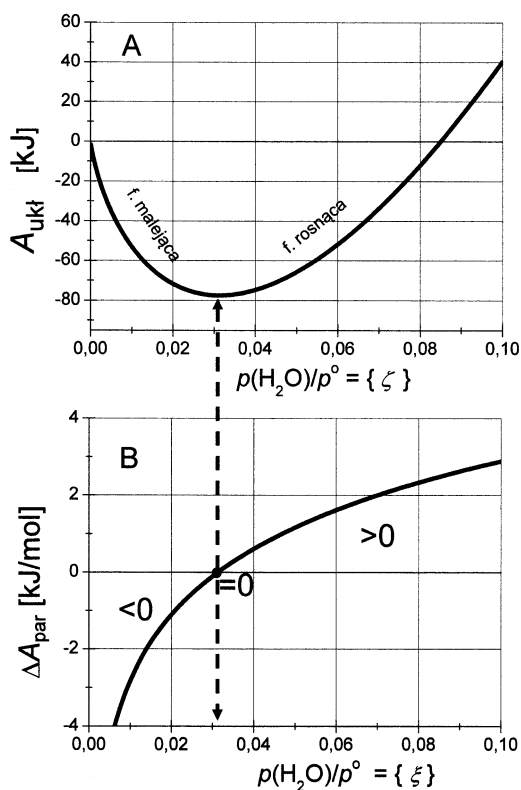
co oczywiście oznacza, że z kolei scałkowanie (14) prowadzi na powrót do (13). W równaniu (14) współrzędna ξ została, zgodnie z jej definicją (3) i podpisem pod rys. 1, uznana za równą ilości moli odparowanej wody w równaniu Clapeyrona i wtedy: $\xi = p_{H_2O}(\xi) V / RT$. Przyjmując zmienność współrzędnej ξ w przedziale $[0, 1]$, można ją zinterpretować np. w ten sposób, że dla $\xi = 1$ para wodna osiąga w naczyniu o objętości V standardowe ciśnienie $p^0 = 1 \text{ bar}$, co w temperaturze $298,15 \text{ K}$ oznacza, iż $V = 24,79 \text{ dm}^3$. Innymi słowy, w równaniach (13, 14) cały czynnik $RT/p^0 V$ staje się równy 1 mol^{-1} i współrzędna reakcji ξ [mol] oraz bezwymiarowa

wartość $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0$ będą sobie wtedy *liczbowo* równe, co wyrażone zostanie symbolicznie jako $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} = \{\xi\} = \{n_{\text{H}_2\text{O}}\}$. Równania (13, 14) przyjmą wtedy postać:

$$A(\xi) = \xi \Delta G_{\text{par}}^0 + \xi RT \ln[\xi] - \xi RT \quad (15)$$

$$\Delta A_{\text{par}}(\xi) = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{V,T} = \Delta G_{\text{par}}^0 + RT \ln(\xi) \quad (16)$$

Zależności (15) i (16), ilustrujące zarazem graficznie to, iż $\Delta A_{\text{par}}(\xi)$ jest pochodną $(\partial A/\partial \xi)_{V,T}$, pokazuje rys. 2. Zatem dla jednoskładnikowej fazy gazowej ciśnienie równowagowe jest takie samo, jak opisane relacją (10).



Rysunek 2. (A) Zależność (15) względnej energii swobodnej Helmholtza A układu: ciekła woda + para wodna od $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0 = \{\xi\} = \{n_{\text{H}_2\text{O}}\}$; (B) zależność ΔA_{par} od $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0 = \{\xi\} = \{n_{\text{H}_2\text{O}}\}$, opisana równaniem (16), interpretowana jako termodynamiczna siła napędowa izochorycznego parowania wody w temp. 298,15 K; $\Delta G_{\text{par}}^0 = 8,59$ kJ/mol

Figure 2. (A) Dependence (15) of the relative free Helmholtz energy A of the system: liquid water + water vapor on the $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0 = \{\xi\} = \{n_{\text{H}_2\text{O}}\}$ coordinate; (B) Relationship ΔA_{par} vs. $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0 = \{\xi\} = \{n_{\text{H}_2\text{O}}\}$, described by equation (16), interpreted as thermodynamic driving force for isochoric water evaporation at temperature 298.15 K; $\Delta G_{\text{par}}^0 = 8,59$ kJ/mol

Powyższy opis parowania wody jest jednak o tyle uproszczony, że w termodynamicznej charakterystyce np. realnego wysychania mokrego prania na powietrzu musimy wziąć pod uwagę, iż para wodna jest tylko jednym ze składników, a ponadto *izobarycznego*, a nie *izochorycznego* (lecz w założeniu – nadal izotermicznego) układu. Każdy składnik tego układu wnosi stosowny wkład do jego całkowitej entalpii swobodnej, która wtedy staje się potencjałem termodynamicznym odpowiednim dla opisu takich warunków parowania wody.

Dla uproszczenia tych rozważań możemy zastąpić realne powietrze fizycznie równoważnym, tzn. wirtualnym, neutralnym chemicznie gazem o stałej liczbie moli n_{pow}^0 , co oznacza, iż odpowiednio duża porcja wody została umieszczona w wypełnionym „powietrzem” szczelnym naczyniu, ale tym razem zamkniętym ruchomym tłokiem, którego położenie zmienia się w miarę pojawiania się w nim kolejnych porcji pary wodnej, tak aby ciśnienie mieszaniny gazowej pozostało stałe i równe ciśnieniu atmosferycznemu $P_{\text{całk}}$. Wtedy odpowiednim potencjałem termodynamicznym staje się entalpia swobodna układu (ciekła woda + wilgotne powietrze) i jej względna wartość wyraża się zależnością:

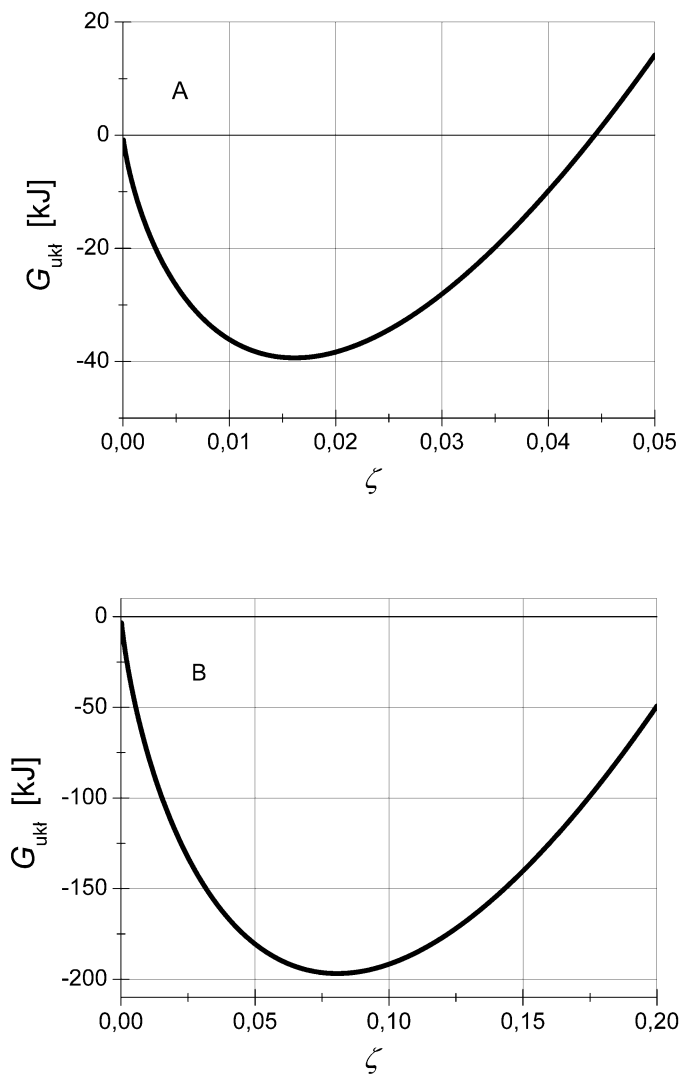
$$G(\xi) = \xi \Delta G_{\text{par}}^0 + RT \xi \ln \left[x_{\text{H}_2\text{O}}(\xi) \frac{P_{\text{całk}}}{p^0} \right] + RT n_{\text{pow}}^0 \ln \left[x_{\text{pow}}(\xi) \frac{P_{\text{całk}}}{p^0} \right] \quad (17)$$

w której ułamki molowe składników gazowych dane są równaniami:

$$x_{\text{H}_2\text{O}}(\xi) = \frac{\xi}{\xi + n_{\text{pow}}^0} \quad (18\text{-A})$$

$$x_{\text{pow}}(\xi) = \frac{n_{\text{pow}}^0}{\xi + n_{\text{pow}}^0} \quad (18\text{-B})$$

W wyrażeniach (18), ze względu na definicję (3), ξ jest nadal równe ilości moli wody w fazie gazowej (stan początkowy: $n_i^0 = 0$ moli pary wodnej, współczynnik stechiometryczny $\nu_i = 1$). Rysunek 3 przedstawia zależności $G(\xi)$ dla dwóch modelowych wartości n_{pow}^0 . Należy zwrócić uwagę, że minima tych zależności przypadają przy różnych równowagowych wartościach współrzędnej reakcji ξ , ale w każdym przypadku odpowiadają one temu samemu równowagowemu cząstkowemu ciśnieniu pary wodnej, równemu 0,031 bar, wynikającą z (9), (15), (16) i wskazaną na rys. 2.



Rysunek 3. Zależność względnej entalpii swobodnej układu (ciekła woda + para wodna + wirtualny gaz obojętny) od współrzędnej reakcji, opisana relacją (17), dla różnych (ustalonych) liczb moli gazu obojętnego: (A): $n_{\text{pow}}^0 = 0,5$ mol, (B) $n_{\text{pow}}^0 = 2,5$ mol. Temperatura 298,15 K. Ciśnienie całkowite $P_{\text{całk}} = 1$ bar. W obu przypadkach obliczone na podstawie wyznaczonych wartości $\xi_{\text{równ}}$, równowagowe ciśnienie cząstkowe pary wodnej wynosi 0,031 bar

Figure 3. Dependence of the relative free Gibbs energy of the system (liquid water + water vapor + virtual inert gas) on the reaction coordinate, described by the relation (17) for different (fixed) numbers of moles of the inert gas: (A): $n_{\text{pow}}^0 = 0.5$ mol, (B) $n_{\text{pow}}^0 = 2.5$ mol. Temperature 298.15 K. Total pressure $p_{\text{całk}} = 1$ bar. In both cases, the equilibrium water vapor pressure, calculated based on determined $\xi_{\text{równ}}$ values, is 0.031 bar

Pouczające jest także rozważenie przypadku, gdy układ pozostaje izobaryczny, lecz *nie* zawiera gazu obojętnego - jest to sytuacja zasadniczo odmienna od omówionego wyżej (Rys. 2) stopniowego nasycania czystą parą wodną opróżnionego początkowo zbiornika o stałej objętości, czyli procesu izochorycznego. Obecną sytuację opisuje uproszczona postać równania (17):

$$G(\xi) = \xi \Delta G_{par}^0 + RT \xi \ln \left[\frac{P_{całk}}{p^0} \right] = \xi \left\{ \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{P_{całk}}{p^0} \right] \right\} \quad (19)$$

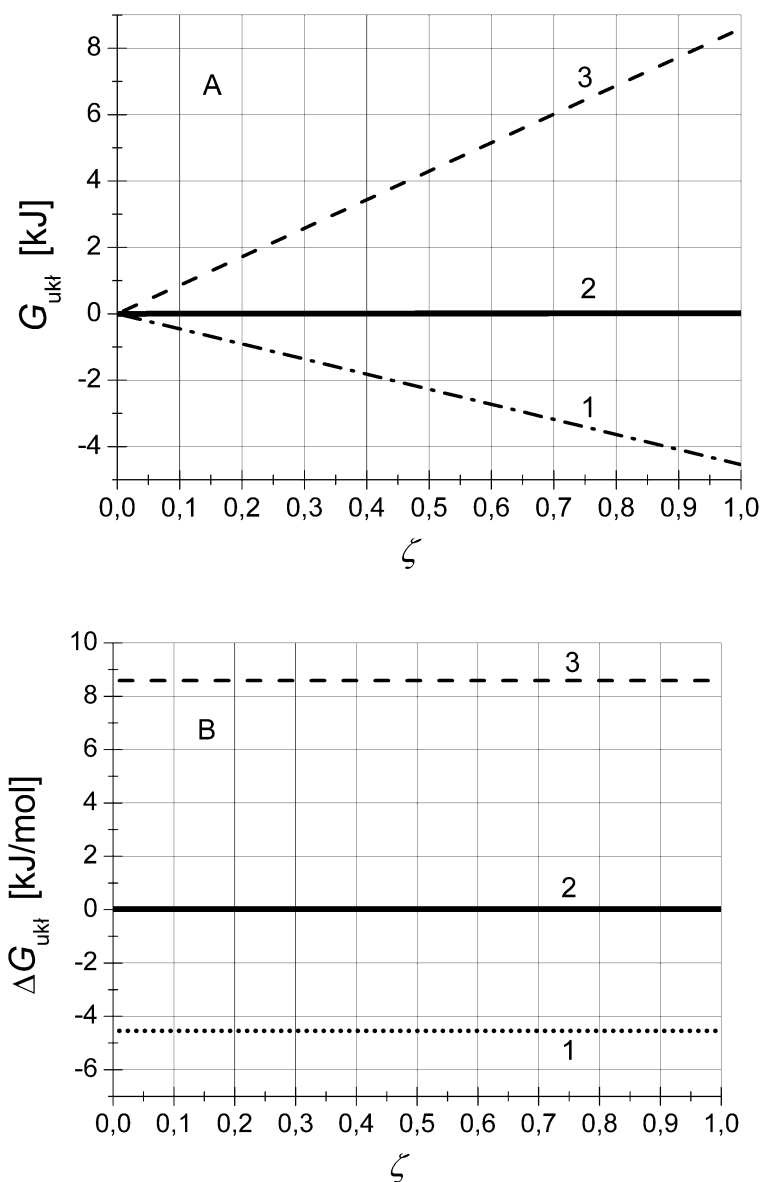
wskazująca, że w takim przypadku entalpia swobodna układu jest liniową funkcją współrzędnej ξ o nachyleniu $\left\{ \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{P_{całk}}{p^0} \right] \right\}$ zależnym od ciśnienia całkowitego $P_{całk}$, równego tym razem ustalonemu ciśnieniu czystej pary wodnej. Oznacza to, że w całym przyjętym zakresie zmienności $\xi \in [0, 1]$ termodynamiczna siła napędowa, dla ustalonego ciśnienia wody, jest wtedy *niezmienna*:

$$\Delta G_{par}(\xi) = \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{P_{całk}}{p^0} \right] = \Delta G_{par}^0 + RT \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p^0} \right] = const \quad (20)$$

W konsekwencji, dla dowolnego stopnia przereagowania ξ , w zależności od owego całkowitego ciśnienia, woda albo będzie do końca wyparowywać dla $p_{H_2O} < 0,031$ bar; ($\Delta G_{par} = const < 0$) lub pozostawać w równowadze z parą wodną dla $p_{H_2O} = 0,031$ bar; ($\Delta G_{par} = 0$), natomiast dla $p_{H_2O} > 0,031$ bar będzie następować kondensacja pary wodnej ($\Delta G_{par} > 0$) aż do całkowitego jej skroplenia. Te trzy przypadki przykładowo ilustruje rys. 4.

Rozważania takie, jak zilustrowane rys. 3, pomagają zrozumieć quasi-paraboliczny, a w istocie logarytmiczny przebieg zależności $G(\xi)$ jako wynik zmian ciśnień (lub analogicznie stężeń) reagentów, z uwzględnieniem efektów mieszania (tu: z nieaktywnymi składnikami powietrza). Jest to bardzo ważne dla zrozumienia analogicznych charakterystyk reakcji, opartych na zmienności entalpii swobodnej układu ze współrzędną reakcji ξ [mol], w których dochodzi na ogół do mieszania reagujących ze sobą chemicznie substancji, co opisuje równanie (2) rozszerzone o ostatnią konkluzję do postaci (21), z dodanym dolnym indeksem r dla podkreślenia następującego od teraz opisu reakcji chemicznych:

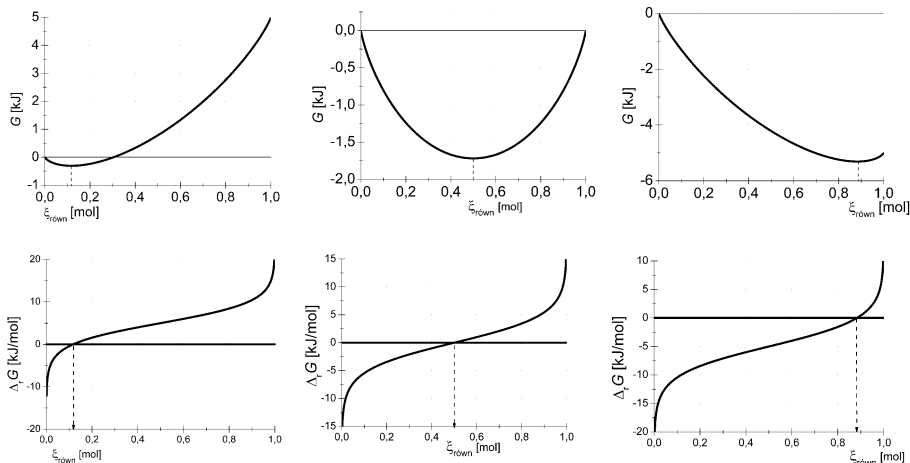
$$(\Delta_r G)_{p,T} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q(\xi) \quad [\text{J/mol}] \quad (21)$$



Rysunek 4. Zależność (A) względnej entalpii swobodnej G układu: ciekła woda+para wodna (19) oraz (B) termodynamicznej siły napędowej procesu parowania wody ΔG_{par} (20) do czystej pary wodnej o ustalonym ciśnieniu $P_{\text{całk}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$: (1) 0,005 bar $< p_{\text{równ}}$; (2) 0,031 bar $= p_{\text{równ}}$ oraz (3) 1 bar $> p_{\text{równ}}$; Temperatura $T = 298,15 \text{ K}$

Figure 4. Dependence (A) of the relative free Gibbs energy G of the system: liquid water+water vapor (19), and (B) of the thermodynamic driving force of evaporation of water ΔG_{par} (20) to pure water vapor at a constant pressure $P_{\text{całk}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$: (1) 0.005 bar $< p_{\text{równ}}$; (2) 0.031 bar $= p_{\text{równ}}$ and (3) 1 bar $> p_{\text{równ}}$; Temperature $T = 298.15 \text{ K}$

Wpływ wartości $\Delta_r G^0$ na przebieg $(\Delta_r G)_{p,T}$ polega na tym, że im bardziej dodatnia (mniej ujemna) jest wartość $\Delta_r G^0$ dla danej temperatury, tym mniejszą wartość przyjmuje stała równowagi reakcji i zarazem minimum funkcji $(\Delta_r G)_{p,T}$, przypadające przy równowagowej wartości $\xi_{\text{równ}}$, przesuwa się coraz bardziej w stronę czystych substratów, jak to schematycznie pokazuje rys. 5.



Rysunek 5. Wpływ znaku i wartości $\Delta_r G^0$ (dla $p, T = \text{const}$) na przebiegi zależności $G(\xi)$ i $\Delta_r G(\xi)$ dla reakcji $A(g) = B(g)$, wykazujące, odpowiednio, minimum i miejsce zerowe dla równowagowego składu układu reagującego $\xi_{\text{równ}}$. Od lewej: $\Delta_r G^0 = +5$ kJ/mol; $\Delta_r G^0 = 0$ kJ/mol i $\Delta_r G^0 = -5$ kJ/mol. Temperatura $T = 298,15$ K, $P_{\text{całk}} = 1$ bar

Figure 5. The influence of the sign and value of $\Delta_r G^0$ (for $p, T = \text{const}$) on the dependences $G(\xi)$ and $\Delta_r G(\xi)$ for the reaction $A(g) = B(g)$, showing, respectively, the minimum and zero for the equilibrium composition of the reacting system $\xi_{\text{równ}}$. From the left: $\Delta_r G^0 = +5$ kJ/mol; $\Delta_r G^0 = 0$ kJ/mol and $\Delta_r G^0 = -5$ kJ/mol. Temperature $T = 298.15$ K, $P_{\text{całk}} = 1$ bar

Schematy te pokazują zarazem, jak pochopne może być wnioskowanie o tym, że reakcja nie zachodzi dla dodatniej wartości $\Delta_r G^0$. Dlaczego zatem np. wykrywamy dysocjację kwasową CH_3COOH w roztworze wodnym, skoro wartość $\Delta_r G^0$ tego procesu, obliczona na podstawie stałej dysocjacji $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ w temp. 298,15 K, wynosi +27,2 kJ/mol?

Niezwykle ważne jest więc zrozumienie przez studentów, że *znak* wartości $\Delta_r G^0$ pokazuje jednoznacznie kierunek reakcji, ale tylko takiej, która przebiegałaby w układzie zawierającym początkowo nie wyłącznie same substraty, lecz łącznie substraty oraz produkty, dodatkowo w ich (na ogół) wyidealizowanych stanach standardowych, wymagających m, in. czystych składników gazowych o idealnym zachowaniu i indywidualnych ciśnieniach 1 bar. Ponadto efekt energetyczny takiego

procesu byłyby istotnie równy $\Delta_r G^0$ tylko wtedy, gdyby w trakcie reakcji reagenty pozostawały stale w swoich stanach standardowych, co oznaczałoby np. konieczność przereagowania bardzo niewielkiego ułamka bardzo dużej początkowej ilości każdej czystej fazy gazowej, aby jej ciśnienie pozostawało cały czas praktycznie standardowe. Zrozumienie quasi-parabolicznego (co do kształtu) przebiegu $\Delta_r G(\xi)$ i źródła logarytmicznej zależności potencjałów chemicznych od aktywności termodynamicznych reagentów wymaga jednak wprowadzenia do entalpii swobodnej wkładu od entropii mieszania reagentów.

4. ROLA ENTROPII MIESZANIA REAGENTÓW W TERMODYNAMICZNEJ CHARAKTERYSTYCE REAKCJI CHEMICZNEJ

4.1. PIERWSZY STOPIEŃ WTAJEMNICZENIA

Mieszanie reagentów nie zachodzi, gdy reagują ze sobą czyste fazy stałe lub praktycznie niemieszające się wzajemnie ciecze. W typowej praktyce chemicznej o wiele częściej dochodzi jednak do takiego mieszania, jeśli reakcja przebiega w roztworach gazowych lub ciekłych, i to już na etapie chemicznie różnych substratów (rys. 6).



Rysunek 6. Schemat pokazujący efekty energetyczne mieszania reagentów na różnych etapach reakcji chemicznej, biegnącej modelowo od czystych substratów do czystych produktów w ich stanach standardowych

Figure 6. Diagram showing the energetic effects of mixing reacting species at various stages of a chemical reaction, running in the model from pure reactants to pure products in their standard states

Entropia mieszania może być wyprowadzana z jej różniczki (dla $T = \text{const}$):

$$dS = \left(\frac{C_V}{T}\right) dT + \left(\frac{nR}{V}\right) dV = nR \left(\frac{dV}{V}\right)_T \quad (22)$$

Dla n_A moli gazu o początkowej objętości V_A i n_B moli gazu o objętości V_B , zachowujących się jak gazy doskonałe, entropia ich mieszania opisana jest, po scałkowaniu (22), relacją:

$$S_{miesz} = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \int_{V_A}^{V_{A+B}} \frac{dV}{V} + n_B R \int_{V_B}^{V_{A+B}} \frac{dV}{V} = n_A R \ln \frac{V_{A+B}}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_{A+B}}{V_B} \quad (23)$$

którą można przekształcić do równoważnej postaci o ogólnym zastosowaniu do mieszanin dwuskładnikowych:

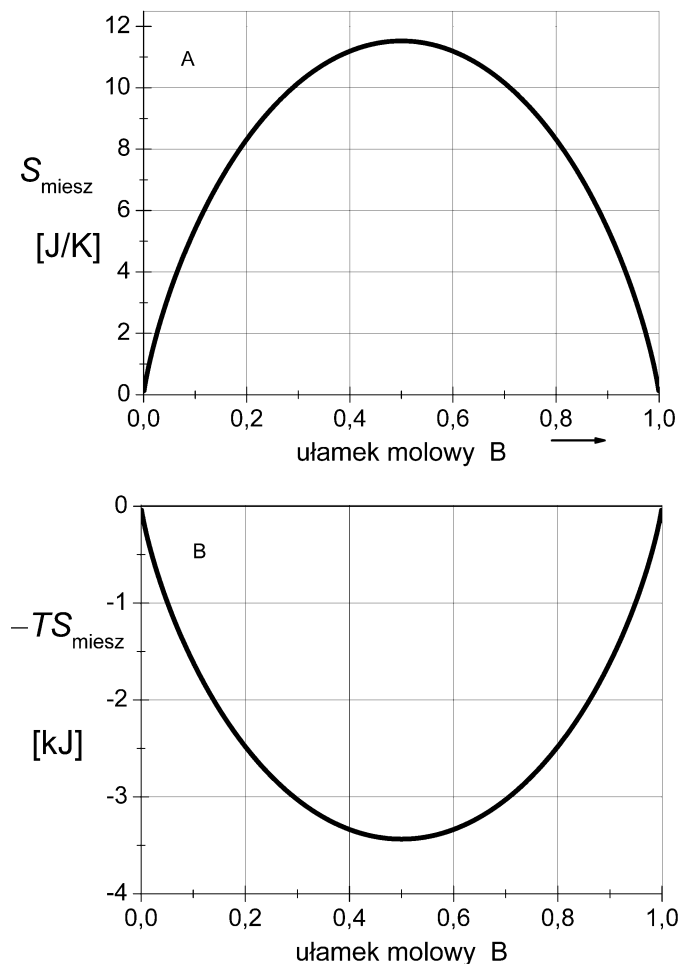
$$S_{miesz} = -R(n_A + n_B)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \geq 0 \quad (24)$$

Podstawową dydaktyczną zaletą tych zależności jest pokazanie, iż to ujemny wkład dodatniej entropii mieszania do entalpii swobodnej, wynikający z jej definicji $G = H - TS$ jest źródłem logarytmicznej zależności potencjału chemicznego danego składnika (np. gazowego) od jego aktywności termodynamicznej, tu (jak wyżej) przybliżonej przez iloraz p_i/p^0 :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} \equiv \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (25)$$

Wpływ entropii mieszania na termodynamiczną siłę napędową reakcji można prześledzić dla prostej reakcji chemicznej o schemacie $A(g) = B(g)$, której oba reagenty pozostają w tej samej fazie i swobodnie się mieszają. Rzeczywistym przykładem może być proces izomeryzacji gazowych związków. W szczególnym jej przypadku, jakim jest racemizacja, stała równowagi reakcji $K=1$, standardowa entalpia swobodna $\Delta_r G^0 = 0$ i jedyną siłą napędową tego procesu pozostaje entropia mieszania, osiągająca maksimum dla składu racemicznego. Równowagowa wartość G jest wtedy najmniejszą z możliwych ze względu na relację: $\Delta G(\xi_{\text{równ}}) = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - TS_{miesz,\text{max}}(\xi_{\text{równ}})$, w której ponadto entalpia mieszania gazów doskonałych $\Delta H = 0$.

Opisaną przez (24) zależność entropii mieszania np. gazów doskonałych od aktualnego składu mieszaniny, dla warunków początkowych $n_A^0 = 1$, $n_B^0 = 0$, w którym $x_B = 1 - x_A$, ilustruje Rys. 7.

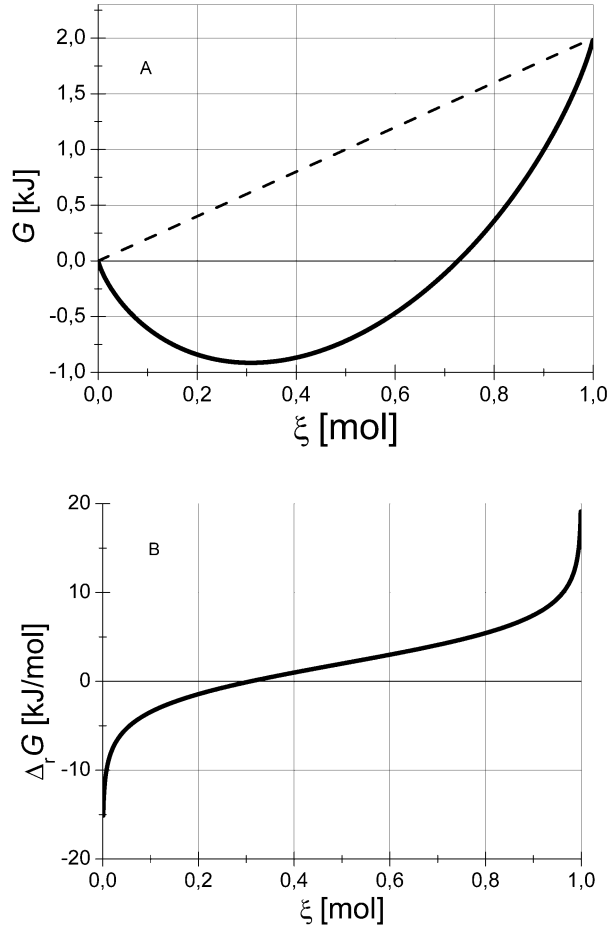


Rysunek 7. (A) Zależność entropii mieszania S_{miesz} (24) od składu mieszaniny A i B wyrażonej przez zmieniającą się wzajemną proporcję składników $x_B = 1 - x_A$, przy warunku $n_A + n_B = 1$ mol; (B) odpowiadająca rys. (A) zmiana względnej entalpii swobodnej układu $\Delta G = -TS_{\text{miesz}}$ (dla $\Delta H_{\text{miesz}} = 0$); Temperatura $T = 298,15$ K

Figure 7. (A) Dependence of the entropy of mixing S_{miesz} (24) on the composition of the mixture A and B expressed by the mutual proportion $x_B = 1 - x_A$, with the condition $n_A + n_B = 1$ mol; (B) corresponding to Fig. (A) relative free Gibbs energy change of the system $\Delta G = -TS_{\text{miesz}}$ (for $\Delta H_{\text{miesz}} = 0$); Temperature $T = 298.15$ K

Sądzę, że takie rozważania mogą pomóc studentom zrozumieć, dlaczego zmiany entalpii swobodnej $G = H - TS$ układu w trakcie reakcji wykazują kształt odwróconej quasi-paraboli, ze stanem równowagi odpowiadającym minimum, na którego położenie, oprócz wartości ΔG^0 , ma wpływ entropia mieszania substratów i produktów.

Jeśli dalej przyjmiemy niezerową wartość standardowej entalpii swobodnej reakcji, np. $\Delta_r G^0 = + 2 \text{ kJ/mol}$, to zależność $G(\xi)$ i odpowiadający jej przebieg $\Delta_r G(\xi)$ ilustruje rys. 8.



Rysunek 8. (A) Linia ciągła: zależność zmian względnej entalpii swobodnej układu G od współrzędnej reakcji ξ dla reakcji $A(g) = B(g)$, obliczona z zależności: $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0 + RT \ln(1 - \xi) + \xi RT \ln[\xi/(1 - \xi)]$; linia przerywana odpowiada hipotetycznej charakterystyce tej (niemożliwej wtedy) reakcji $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0$ bez uwzględniania wpływu entropii mieszania; (B) odpowiadająca rys. (A) zależność aktualnej siły napędowej $\Delta_r G$ od współrzędnej reakcji: $\Delta_r G(\xi) = \Delta_r G^0 + RT \ln [p_B(\xi)/p_A(\xi)] = \Delta_r G^0 + RT \ln [\xi/(1-\xi)]$. $\Delta_r G^0 = 2 \text{ kJ/mol}$, Temperatura $T = 298,15 \text{ K}$, $P_{\text{całk}} = 1 \text{ bar}$

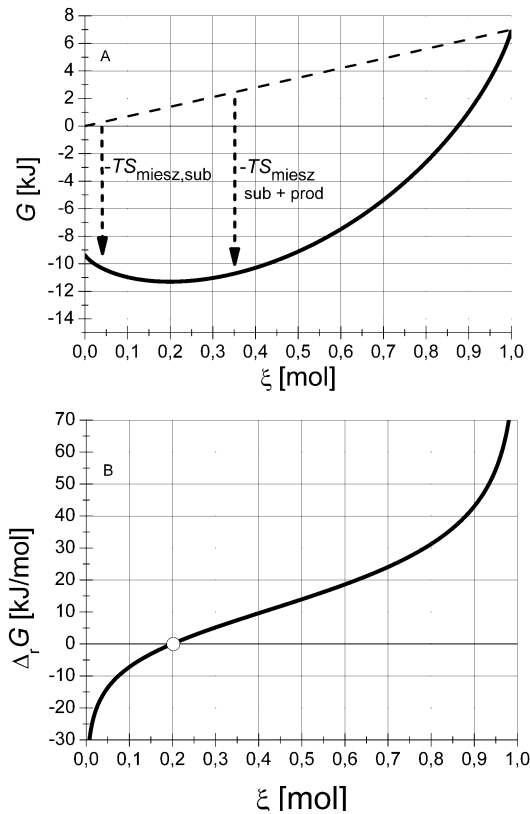
Figure 8. (A) Solid line: dependence of changes in the relative Gibbs free energy G of the system as a function of the reaction coordinate ξ for the reaction $A(g) = B(g)$, calculated from: $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0 + RT \ln(1 - \xi) + \xi RT \ln[\xi/(1 - \xi)]$; the dashed line corresponds to the hypothetical characteristics $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0$ of this (then impossible) reaction without taking into account the influence of entropy of mixing; (B) corresponding to Fig. (A) dependence of the actual driving force $\Delta_r G$ on the reaction coordinate: $G(\xi) = \Delta_r G^0 + RT \ln [p_B(\xi)/p_A(\xi)] = \Delta_r G^0 + RT \ln [\xi/(1-\xi)]$. $\Delta_r G^0 = 2 \text{ kJ/mol}$, Temperature $T = 298.15 \text{ K}$, $P_{\text{całk}} = 1 \text{ bar}$

Przekazuje on dwie istotne informacje:

- (1) linia przerywana pokazuje hipotetyczne zmiany entalpii swobodnej układu w sytuacji, gdy substraty i produkty znajdują się w stanach standardowych i gdyby w trakcie reakcji nie dochodziło do mieszania tych reagentów; wtedy jednak proces ten nie mógłby przebiegać ze stanu samego substratu ze względu na monotoniczny wzrost G dla dowolnie małego przyrostu współrzędnej reakcji ξ ; innymi słowy, przebieg tej reakcji do pokazanej na wykresie wartości $\xi_{\text{równ}} \approx 0,3$ byłby możliwy jedynie dzięki wkładowi od entropii mieszania substratów i produktów;
- (2) w tym przypadku, gdy występuje tylko jeden substrat i tylko jeden produkt (a zatem nie istnieją wkłady od entropii mieszania samych czystych substratów i samych czystych produktów) odległość między początkiem i końcem wykresu na osi rzędnych jest dokładnie równa $\Delta_r G^0 = 2 \text{ kJ/mol}$ (rys. 8-A). Ta relacja nie jest jednak spełniona dla bardziej złożonych stechiometrii reakcji, o czym jest mowa niżej.

4.2. DRUGI STOPIEŃ WTAJEMNICZENIA

Dodatkowy wpływ entropii mieszania na termodynamiczną siłę napędową reakcji ma miejsce, gdy przebiega ona z udziałem więcej niż jednego substratu i/lub więcej niż jednego produktu. Zgodnie ze schematem na rys. 6 ujemny wkład entropii mieszania obniża entalpię swobodną układu już na etapie mieszania się samych substratów wychodzących wtedy z ich stanów standardowych i analogicznie wpłynie to na entalpię swobodną mieszaniny samych produktów. Problemowi temu wiele uwagi poświęcili tacy autorzy podręczników jak m. in. W. Ufnalski [4], H. Rau i J. Rau [10], P. Atkins i in. [7] oraz ostatnio także E. Keszei [11]. W celu modelowej reprezentacji takiej sytuacji rozważymy proces o stechiometrii $A(g) + 3B(g) = 2C(g)$, analogicznej do syntezy amoniaku, rozpoczynający się od substratów w stosunku stechiometrycznym. Przyjęta dla tej reakcji, dla przykładowej temperatury 500 K, wartość standardowej entalpii swobodnej wynosi $\Delta_r G^0 = +7 \text{ kJ/mol}$, a teoretyczne przebiegi odpowiadających sobie zależności $G(\xi)$ i $\Delta_r G(\xi)$, wyznaczone dla modelowego ciśnienia $P_{\text{całk}} = 1 \text{ bar}$ (znacznie jednak niższego od warunków realnej syntezy NH_3) pokazuje rys. 9.



Rysunek 9. (A) Linia ciągła: zależność zmian względnej entalpii swobodnej układu G od współrzędnej reakcji ξ dla reakcji $A(g) + 3B(g) = 2C(g)$, obliczona z relacji: $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0 + RT \sum (n_i^0 + \xi\nu_i) \ln[p_i(\xi)/p^0] = \xi\Delta_r G^0 + (1 - \xi)RT \ln[(1 - \xi)/(4 - 2\xi)] + (3 - 3\xi)RT \ln[(3 - \xi)/(4 - 2\xi)] + 2\xi RT \ln[2\xi/(4 - 2\xi)]$ dla całkowitego ciśnienia $P_{\text{całk}} = p^0 = 1$ bar; linia przerywana odpowiada hipotetycznej charakterystyce tej reakcji $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0$ bez uwzględniania wpływu entropii mieszania (reakcja między substratami ponownie nie byłaby możliwa ze względu na monotoniczny wzrost G dla dowolnie małej dodatniej zmiany ξ); (B) odpowiadająca rys. (A) zależność aktualnej siły napędowej $\Delta_r G$ od współrzędnej reakcji: $\Delta_r G(\xi) = (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \Delta_r G^0 + RT \sum \nu_i \ln[p_i(\xi)/p^0] = \Delta_r G^0 - RT \ln[(1 - \xi)/(4 - 2\xi)] - 3RT \ln[(3 - \xi)/(4 - 2\xi)] + 2RT \ln[2\xi/(4 - 2\xi)]$. W stanie początkowym obecne były jedynie substraty A i B w stechiometrycznej proporcji 1:3. $\Delta_r G^0 = +7$ kJ/mol, $T = 500$ K

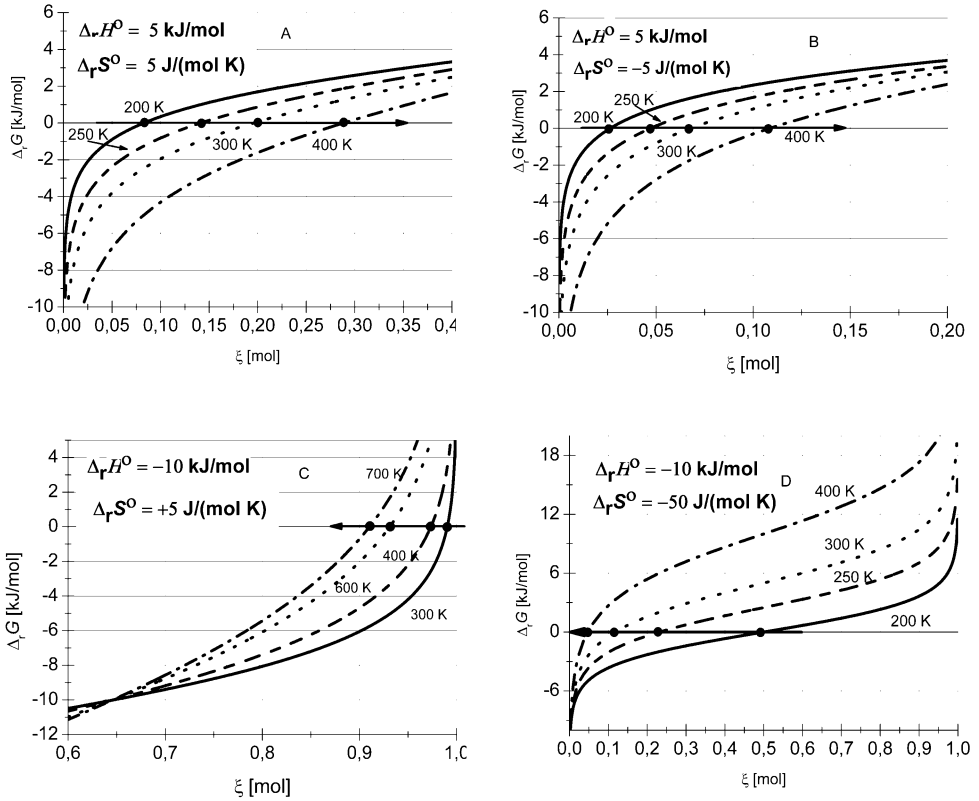
Figure 9. (A) Solid line: dependence of changes in the relative free Gibbs energy G of the system on the reaction coordinate ξ for the reaction $A(g) + 3B(g) = 2C(g)$, calculated based on: $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0 + RT \sum (n_i^0 + \xi\nu_i) \ln[p_i(\xi)/p^0] = \xi\Delta_r G^0 + (1 - \xi)RT \ln[(1 - \xi)/(4 - 2\xi)] + (3 - 3\xi)RT \ln[(3 - \xi)/(4 - 2\xi)] + 2\xi RT \ln[2\xi/(4 - 2\xi)]$, for total pressure $P_{\text{całk}} = p^0 = 1$ bar; the dashed line corresponds to the hypothetical characteristic of this reaction $G(\xi) = \xi\Delta_r G^0$ without taking into account the influence of the entropy of mixing (the reaction between the substrates would again not be possible due to the monotonic increase of G for any small positive change ξ); (B) corresponding to Fig. (A) dependence of the current driving force $\Delta_r G$ on the reaction coordinate $\Delta_r G(\xi) = (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \Delta_r G^0 + RT \sum \nu_i \ln[p_i(\xi)/p^0] = \Delta_r G^0 - RT \ln[(1 - \xi)/(4 - 2\xi)] - 3RT \ln[(3 - \xi)/(4 - 2\xi)] + 2RT \ln[2\xi/(4 - 2\xi)]$. In the initial state, only reactants A and B were present in a stoichiometric ratio of 1:3. $\Delta_r G^0 = +7$ kJ/mol, $T = 500$ K

W odróżnieniu od schematu $A(g) = B(g)$, tym razem pionowa odległość między wartościami $G(\xi=0)$ i $G(\xi=1)$ nie wynosi $\Delta_r G^0 = +7 \text{ kJ/mol}$, lecz jest powiększona o wartość iloczynu temperatury i entropii mieszania substratów A i B, wyprowadzonych z ich stanów standardowych. Położenie analogicznego punktu dla pojedynczego produktu oczywiście nie ulega zmianie. Ponadto rys. 9 pokazuje ponownie, że w tych warunkach, bez obniżającego entalpię swobodną wkładu od entropii mieszania także ta reakcja, rozpoczynająca się od czystych substratów, nie mogłaby w najmniejszym stopniu przebiegać ze względu na monotoniczny wtedy, liniowy wzrost entalpii swobodnej układu.

5. WPŁYW TEMPERATURY NA RÓWNOWAGOWY SKŁAD UKŁADU REAGUJĄCEGO

5.1. STAŁA RÓWNOWAGI REAKCJI JAKO FUNKCJA STANDARDOWYCH WARTOŚCI $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$

Każdy, kto wnikliwie analizował zawłości wpływu różnych czynników (ciśnienia, temperatury, dodatku reagentów) na równowagowy skład układu (zamkniętego lub otwartego) z reakcją chemiczną wie, jak ciekawe i niekiedy pozornie paradoksalne mogą być kierunki tych zmian; wiele uwagi analizie tych przypadków poświęcił m. in. W. Ufnalski [4]. Tutaj ograniczę się do wpływu temperatury na stałą równowagi reakcji, który może być interpretowany z różnych punktów widzenia. Często także dotyczą go typowe pytania studentów, np. dlaczego o kierunku zależności stałej równowagi reakcji K od temperatury decyduje znak wyłącznie standardowej entalpii reakcji ($\Delta_r H^0$), a nie także znak standardowej entropii reakcji ($\Delta_r S^0$), skoro kierunek zmian samej wartości ΔG^0 z temperaturą zależy głównie od znaku ΔS^0 . Problem ten, wciąż zatem żywy z dydaktycznego punktu widzenia, był dyskutowany niejednokrotnie, m. in. na łamach *J. Chem. Educ.* (np. [16, 17]). Typowa podręcznikowa odpowiedź na powyższe pytania ma często głównie matematyczny charakter, ale potrzebna jest pogłębiona analiza tych zależności, która pozwala dostrzec m. in. ponownie rolę entropii mieszania reagentów. Przykładowe przebiegi siły napędowej $\Delta_r G$ w funkcji współrzędnej reakcji ξ , dla różnych kombinacji standardowych wartości $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$, pokazane są na rys. 10.



Rysunek 10. Przykładowe zależności termodynamicznej siły napędowej $\Delta_r G(\xi)$ dla czterech, różniących się znakami i wartościami, kombinacji standardowych wartości $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$, ilustrujące wpływ temperatury na równowagowy skład układu zamkniętego z reakcją $A(g)=B(g)$, rozpoczynającą się od czystego substratu A (por. podpis pod rys. 8)

Figure 10. Example relations of the thermodynamic driving force $\Delta_r G(\xi)$ for four combinations of standard values $\Delta_r H^0$ and $\Delta_r S^0$, differing in signs and values, illustrating the effect of temperature on the equilibrium composition of the closed system with reaction $A(g) = B(g)$, starting with pure reactant A (see caption to Fig. 8)

5.2. MATEMATYCZNY OPIS ZALEŻNOŚCI STAŁEJ RÓWNOWAGI OD TEMPERATURY

Formalne przekształcenie izotermi van't Hoffa (1) do postaci:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^0}{R}\right) \quad (26)$$

wyjaśnia, że standardowa entropia reakcji (zmiana entropii układu) ma wpływ na wartość stałej równowagi w tym sensie, że np. korzystna z punktu widzenia II zasady

termodynamiki dodatnia wartość $\Delta_r S^0$ odpowiada relatywnie wysokim wartościom stałej równowagi, ale (pomijając niewielką zwykle zależność $\Delta_r S^0$ od temperatury) nie decyduje o kierunku zmian K z temperaturą. Ta ostatnia zależność jest natomiast w tradycyjnych podręcznikach na ogół wyprowadzana poprzez obliczenie pochodnej $\partial(\ln K)/\partial T$:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Delta G^0}{T} \right] = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (27)$$

gdzie K oznacza dowolnie wyrażoną stałą równowagi - poza ciśnieniową stałą K_p , która z definicji od całkowitego ciśnienia nie zależy i wtedy pochodna cząstkowa może zostać zastąpiona przez zwykłą pochodną $(d \ln K_p/dT)$.

Z dydaktycznego punktu widzenia celowe jest przekształcenie (27) do postaci jawnej zależności współrzędnej reakcji ξ od temperatury. Jedną z propozycji została opublikowana przez W. Ufnalskiego [4]. Alternatywne wyrażenie na $(\partial \xi/\partial T)_p$ otrzymuje się z różniczki zupełnej entalpii swobodnej dla układu z reakcją chemiczną:

$$dG(T, p, \xi) = -SdT + Vdp + \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \right) d\xi = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi \quad (28)$$

Wartość tej różniczki staje się zerowa dla stanu równowagi, przy jednoczesnym uproszczeniu $Vdp = 0$ ze względu na przyjętą izobaryczność układu. Końcowa zależność, którą przedstawił w swoim podręczniku Keszei [11]³, ma postać:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T}} \quad (29)$$

³ Analogicznie, dla stałej temperatury, lecz zmieniającego się całkowitego ciśnienia, Keszei [11] podaje postać reguły przekory w postaci zależności:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = -\frac{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T}}$$

w której znak $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ określa różnicę objętości produktów i substratów na jednostkową zmianę współrzędnej reakcji, w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

i została otrzymane m. in. w wyniku podstawienia różniczki entropii $\partial S = \frac{\partial H}{T}$ (co zostanie także przedyskutowane niżej). W wyrażeniu (29) mianownik jest dodatni, a zatem jednoznacznie odpowiada, razem z $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0$, warunkowi matematycznego minimum funkcji $G(\xi)$ dla stanu równowagi. Znaki $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ i $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p$ muszą zatem być jednakowe, $\Delta_r H \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ i w konsekwencji endotermiczność ($\Delta_r H > 0$) lub egzotermiczność ($\Delta_r H < 0$) reakcji jednoznacznie określa kierunek zmian ξ z temperaturą.

5.3. INTERPRETACJA ZALEŻNOŚCI $K(T)$ NA PODSTAWIE RELACJI MIĘDZY $\Delta_r H$ I $\Delta_r S$ W STANIE RÓWNOWAGI

Powyższym matematycznym rozważaniem można nadać głębszy sens poprzez opis entalpowego $\Delta_r H(\xi_{\text{równ}})$ i entropowego $\Delta_r S(\xi_{\text{równ}})$ wkładu do zerowej wartości $\Delta_r G(\xi_{\text{równ}})$ w stanie równowagi, ze względu na relację:

$$\Delta_r G(\xi_{\text{równ}}) = \Delta_r H(\xi_{\text{równ}}) - T \Delta_r S(\xi_{\text{równ}}) = 0 \quad (30)$$

lub w równoważnym zapisie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T,\xi=\xi_{\text{równ}}} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T,\xi=\xi_{\text{równ}}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T,\xi=\xi_{\text{równ}}} = 0 \quad (31)$$

który uzasadnia przywołane przez Keszei [11], wspomniane wyżej podstawienie $\partial S = \partial H/T$.

Warto zauważyć, że równowagowemu warunkowi (30) lub (31) odpowiadają tylko dwa przypadki, a mianowicie gdy znaki $\Delta_r H(\xi_{\text{równ}})$ i $\Delta_r S(\xi_{\text{równ}})$ stają się równocześnie takie same – dodatnie lub ujemne:

$$\text{sgn} [\Delta_r H(\xi_{\text{równ}})] = \text{sgn} [\Delta_r S(\xi_{\text{równ}})] \quad (32)$$

niezależnie od znaków wyjściowych, standardowych wartości $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$. Przyczyną takiej adaptacji efektu entropowego (i jego wartości w stanie równowagi) $T \Delta_r S(\xi_{\text{równ}})$ jest wkład od entropii mieszania substratów z produktami, który został wskazany wyżej jako przyczyna typowego, quasi-parabolicznego kształtu zależności $G(\xi)$. Z formalnego punktu widzenia, dla ujemnej wartości $\Delta_r H \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}$, sprzyjającej postępowi reakcji, czyli dużym wartościom $\xi_{\text{równ}}$, wkład od entropii mieszania następuje na krzywej zależności $S_{\text{miesz}} = f(\xi)$ o ujemnym nachyleniu (por.

rys. 7-A), co stanowi zarazem wkład do ujemnej wypadkowej wartości $\Delta_r S(\xi_{\text{równ}})$. I na odwrót, jeśli $\Delta_r H \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} > 0$, stopień przereagowania $\xi_{\text{równ}}$ jest mniejszy, a temu zakresowi może odpowiadać dodatnie nachylenie zależności $S_{\text{miesz}} = f(\xi)$, czyli dodatni wkład do wypadkowej $\Delta_r S(\xi_{\text{równ}}) > 0$, niezależnie od znaku $\Delta_r S^0$.

Należy jednak zauważyć, że z praktycznego punktu widzenia dla rozważań o wpływie temperatury na równowagowy stopień przemiany reagentów najważniejsze są przypadki o charakterystykach $\{\Delta_r H^0 < 0, \Delta_r S^0 < 0\}$ oraz $\{\Delta_r H^0 > 0, \Delta_r S^0 > 0\}$, ponieważ dla typowych wartości liczbowych spełniających pozostałe dwa warunki: $\{\Delta_r H^0 < 0, \Delta_r S^0 > 0\}$ oraz $\{\Delta_r H^0 > 0, \Delta_r S^0 < 0\}$ (co najmniej kilkadziesiąt kJ/mol efektu entalpowego i kilkadziesiąt J/(mol K) efektu entropowego) odpowiadające im równowagowe wartości współrzędnej reakcji mogą być, odpowiednio, tak skrajnie duże lub tak niemierzalnie małe, że w mieszaninie reakcyjnej w rozważanym zakresie temperatur praktycznie nie będzie wtedy wykrywalnych ilości substratów lub praktycznie nie wytworzą się wykrywalne ilości produktów (przy czym oczywiście sens fizyczny $\Delta_r G^0$ jako różnicy między standardową entalpią swobodną produktów i substratów pozostaje w każdym przypadku zachowany). Dla ilustracji obecnych rozważań wybrane zostały takie modelowe wartości $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$, pokazane na rys. 10, aby w każdym przypadku ilości reagentów w stanie równowagi były mierzalne. Wnikając zatem głębiej w zmiany entropii układu reakcyjnego na drodze do stanu równowagi w wyniku mieszania reagentów można lepiej zrozumieć, dlaczego to znak ΔH^0 (lub $\partial H/\partial \xi$), do którego w stanie równowagi musi dopasować się znak $\partial S/\partial \xi$ dla podanych wyżej więzów, jednoznacznie decyduje o kierunku zmian stałej równowagi z temperaturą.

5.4. INTERPRETACJA ZALEŻNOŚCI $K(T)$ W ŚWIETLE II ZASADY TERMODYNAMIKI

Następująca teraz interpretacja reguły przekory wymaga ujęcia II zasady w kategoriach łącznych zmian entropii układu i otoczenia (6), czyli tzw. entropii uniwersum. Jak wynika z wyrażenia (26), dodatnia wartość słabo zależnej od temperatury standardowej entropii reakcji $\Delta_r S^0 > 0$ sprzyja podwyższeniu stałej równowagi K . Z kolei izotermiczne zmiany entropii otoczenia (dla procesów biegnących w układzie na sposób nieodwracalny, których efekt cieplny wynosi $\Delta_r H$), określone są relacją:

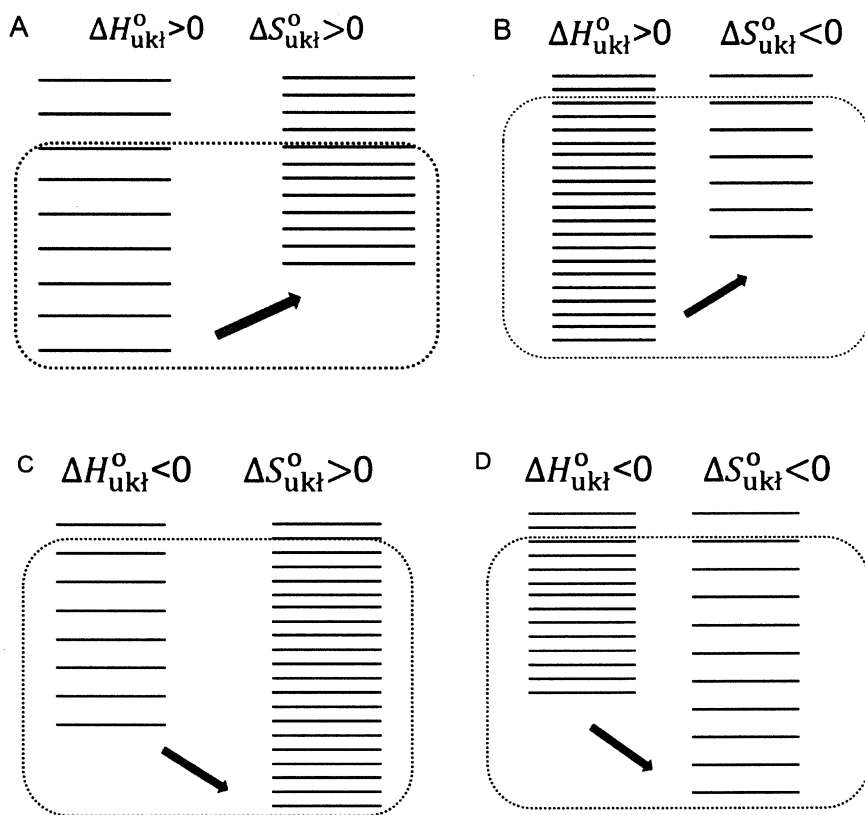
$$\Delta S_{\text{otocz}} = -\frac{\Delta_r H}{T_{\text{otocz}}} \quad (33)$$

Zatem, w przeciwieństwie do praktycznie stałej zmiany entropii układu, zmiana entropii otoczenia zależy w istotnym stopniu od temperatury. Jeśli reakcja jest endo-

termiczna ($\Delta_r H > 0$), to otoczenie niekorzystnie - z punktu widzenia II zasady termodynamiki – obniża swoją entropię, ale obniżenie to jest tym mniejsze, im wyższa jest temperatura i dlatego reakcja jest wtedy faworyzowana w kierunku wzrostu stopnia przereagowania substratów w produkty ($\partial \xi / \partial T > 0$). Przeciwnie, jeśli reakcja jest egzotermiczna ($\Delta_r H < 0$), otoczenie tym razem korzystnie uzyskuje entropię, ale wzrost temperatury przeciwdziała temu efektowi, a zatem – znów z punktu widzenia II zasady termodynamiki – korzystne jest przeciwdziałanie tej tendencji przez obniżenie temperatury ($\partial \xi / \partial T < 0$). Oczywiście, dla reakcji racemizacji charakteryzującej się zerową standardową entalpią $\Delta_r H^0 = 0$ (zatem niezależną od temperatury), o wartości stałej równowagi K decyduje tylko czynnik entropowy, ograniczony w działaniu do standardowej zmiany entropii układu, nie towarzyszą bowiem tej przemianie natomiast zmiany entropii otoczenia.

5.6. MOLEKULARNA INTERPRETACJA REGUŁY PRZEKORY

Tradycyjne kursy termodynamiki fenomenologicznej są dziś w opracowaniach dydaktycznych coraz częściej uzupełniane o molekularny obraz materii, tak jak w nowoczesnym podręczniku P. Atkinsa i in. [7] czy w różnych kursach internetowych, np. tworzących bibliotekę *Chemistry LibreTexts* [18]. Przytoczony w p. 2 zarys modelowej interpretacji entropii w kategoriach rozmieszczenia cząstek na poziomach energetycznych, wzbogacony teraz o przyjęcie ogólnie różnych najniższych energii i różnych wzajemnych odstępów między poziomami energetycznymi substratów i produktów, także pozwala zrozumieć kierunek wpływu temperatury na stałą równowagi, przy czym bardziej ilościowe ujęcie tego zagadnienia wymaga odwołania się do rozkładu Boltzmann'a. Dla reakcji endotermicznej najniższy dostępny poziom energetyczny substratu leży na osi energii niżej niż najniższy dostępny poziom energetyczny produktu i *vice versa* dla reakcji egzotermicznej. Zarazem, aby substraty i produkty współistniały w mieszaninie reakcyjnej w danej temperaturze, energia układu powinna być wystarczająca do obsadzenia pewnego wspólnego dla obu reagentów zakresu poziomów. Pozostając przy prostym schemacie reakcji, oznaczonym teraz jako $S = P$, można cztery różne relacje między znakami $\Delta_r H^0$ i $\Delta_r S^0$ zilustrować następującymi modelowymi diagramami (rys. 11).



Rysunek 11. (A – D): Schematyczne układy poziomów energetycznych charakteryzujących substraty (S, po lewej stronie) i produkty (P, po prawej stronie) dla reakcji chemicznej $S = P$ o różnych kombinacjach znaków standardowych zmian funkcji termodynamicznych układu: $\Delta H_{\text{ukł}}^{\circ} \equiv \Delta_r H^{\circ}$ i $\Delta S_{\text{ukł}}^{\circ} \equiv \Delta_r S^{\circ}$. Narysowane kropkowaną linią obrysy symbolizują, kontrolowaną temperaturą, osiągnięcie przez układ energii dostatecznej do tego, aby obejmowała poziomy energetyczne zarówno substratów, jak i produktów, umożliwiając ich współistnienie w mieszaninie reakcyjnej

Figure 11. Schematic systems of energy levels characterizing reactants (S, on the left side) and products (P, on the right side) for reactions $S = P$, with different combinations of signs of standard changes in the thermodynamic functions of the system: $\Delta H_{\text{ukł}}^{\circ} \equiv \Delta_r H^{\circ}$ and $\Delta S_{\text{ukł}}^{\circ} \equiv \Delta_r S^{\circ}$. The dotted line outlines symbolize the temperature-controlled achievement of systems with sufficient energy to cover energy levels for both reactants and products, allowing them to coexist in the reaction mixture

Schematy 11-A i 11-B pokazują, że powstawanie produktów wymaga dostarczenia energii (reakcja endotermiczna), czyli - zgodny z rozkładem Boltzmanna w stanie równowagi termicznej - stopień obsadzenia poziomów energetycznych przez cząstki produktów jest tym większy, im wyższa jest temperatura, zgodnie z tradycyjnie wyrażaną regułą przekory. Dodatkowo, modelowa entropia produktu na schemacie B jest niższa niż na A, ze względu na mniejszą gęstość poziomów, a więc mniejsze jest prawdopodobieństwo realizacji

jego makrostanu. Innymi słowy, proces B charakteryzuje się niższą stałą równowagi niż A, w danej temperaturze, czyli względnie niskim stosunkiem równowagowych stężeń (ciśnień) $[P]/[S]$. Dla schematu A ze wzrostem temperatury coraz większe znaczenie ma bardziej zróżnicowanie obsadzanie gęsto ułożonych poziomów energetycznych produktu i stała równowagi, czyli stosunek równowagowych stężeń (ciśnień) $[P]/[S]$ tym razem jest względnie duży, w porównaniu z przypadkiem B. Wnioski te można porównać z rysunkami 10-A i 10-B. Z kolei rysunki 11-C i 11-D, odpowiadające reakcji egzotermicznej, pokazują, że im wyższa jest temperatura, tym większy staje się współdział substratu, co – innymi słowy - sprzyja odwrotnej przemianie produktów w substraty. Ponadto produkty na schemacie C reprezentowane są przez makrostany o wyższym prawdopodobieństwie (wyższej entropii), a zatem stała równowagi w tym przypadku co prawda maleje ze wzrostem temperatury, ale przyjmuje ogólnie względnie duże wartości (por. rys. 10-C). Analogiczna co do kierunku tendencja wpływu temperatury w przypadku schematu D odpowiada za to niższym stałą równowagi niż na schemacie C (por. z rys. 10-D).

Schematom tym można nadać bardziej ilościowy opis, korzystając z formalizmu termodynamiki statystycznej, zarysowanego np. w [7, 19]. Dla dyskutowanej tu prostej reakcji w fazie gazowej, o schemacie $S(g) = P(g)$ stała równowagi K reprezentowana jest równoważną do wyrażenia (26) zależnością:

$$K = e^{-\Delta E^0/RT} \times \frac{q_P^0}{q_S^0} \quad (34)$$

gdzie $\Delta E^0 = \Delta_r H^0$, $q^0 = 1 + \sum e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ oznacza standardową funkcję rozdziału, odpowiednio, dla produktu i substratu, opisującą dystrybucję cząstek tych reagentów pomiędzy kolejne, dostępne poziomy energetyczne o energiach ε_i . Zarazem:

$$\Delta_r S^0 = R \ln \frac{q_P^0}{q_S^0} \quad (35)$$

Wartość q jest tym większa, im więcej poziomów energetycznych jest obsadzonych, czemu sprzyja niewielka odległość między poziomami i wysoka temperatura. Możliwa jest więc korelacja wynikających z relacji (34) i (35) przewidywać co do wpływu ΔE^0 i $\Delta_r S^0$ na wartości i zmienność z temperaturą stałych równowag, z analogicznymi rozważaniami opartymi na schematach poziomów energetycznych z rys. 11. Jedno z najprostszych możliwych oszacowań przewiduje, że dla dodatniej entalpii (energii) reakcji $\Delta E^0 > 0$ i dwukrotnie większej gęstości poziomów energetycznych produktu stała równowagi dąży do $K = 2$ jako wartości granicznej osiągananej dla *dostatecznie wysokich temperatur*.

Analogicznie do wyrażonego wyżej komentarza, przypadki $\{\Delta E^0 < 0; R \ln q_P^0/q_S^0 > 0\}$ oraz $\{\Delta E^0 > 0; R \ln q_P^0/q_S^0 < 0\}$ odniesione do typowych, realnych wartości liczbowych tych charakterystyk, mogą odpowiadać tak skrajnym i praktycznie niewykrywalnym przesunięciom równowag, odpowiednio, „w prawo” i „w lewo”, że w niektórych opracowaniach [19] proponuje się wtedy wręcz niewrażliwość stanu, odpowiednio, praktycznie czystych produktów lub praktycznie czystych substratów na zmiany temperatury.

UWAGI KOŃCOWE

Rozważania opisane w powyższym opracowaniu pokazują, że zrozumienie termodynamicznych sił napędowych reakcji chemicznych wymaga pogłębionej analizy, wzbogacającej wyniki typowych obliczeń wielkości takich, jak $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r A^0$ i $\Delta_r G^0$ o szczegółową interpretację efektów entropowych, ze wskazaniem na istotną rolę entropii mieszania reagentów dla określenia stanu końcowego układu reagującego. Z kolei taka analiza wymaga pewnego opisu matematycznego, co pozostaje niestety w sprzeczności z obserwowaną od pewnego czasu tendencją do redukcji treści matematycznych w programach nauczania chemii, także na poziomie szkolnym. Oczywiście nie wszystkim chemikom potrzebne są w równym stopniu operacje matematyczne typu różniczkowania czy całkowania, z pewnością część działów chemii rozwija się dzięki fantastycznej „chemicznej” intuicji i inwencji badaczy w projektowaniu i eksperymentalnym odkrywaniu nowych mechanizmów reakcji, układów katalitycznych czy struktur nanomateriałów. Problem polega jednak na tym, że nie przyzwyczajając, a zatem – w istocie - odzwyczajając uczniów i następnie studentów od ścisłych rozważań, których elementem są nawet względnie proste operacje matematyczne, powodujemy, że niektóre obiecujące działy chemii nie będą się rozwijać z powodu braku odpowiednio wykwalifikowanej kadry (warto tu wspomnieć, że w szkole średniej realizującej przedwojenny „eksperyment rydzyński” Tadeusza Łopuszańskiego uczono nawet rozwiązywania równań różniczkowych! [20]). Z utratą biegłości w prowadzeniu ścisłych rozważań jest nawet gorzej niż z zapomnianym z powodu nieużywania przez długi czas językiem obcym - po latach braku czynnego kontaktu z równaniami bardzo trudno jest powrócić do posługiwania się nimi, a nawet do ich biernego postrzegania ze zrozumieniem. Poza tym w XXI wieku nie chodzi tylko o tradycyjnie pojmowaną matematykę, ale także – co w zasadzie było ważne już w drugiej połowie wieku ubiegłego – o obliczenia numeryczne i oparte na nich szeroko rozumiane komputerowe modelowania, których projektowanie i prowadzenie także wymaga ścisłego myślenia. Co ciekawe, sugestie bardziej ścisłego traktowania chemii pojawiają się wśród części laure-

atów Olimpiady Chemicznej i głosy te, jako młodych zdolnych osób patrzących w przyszłość i zamierzających także tę przyszłość kreować, są z pewnością również godne uwagi. Myślę więc, że warto się nad tymi problemami zastanowić, zgodnie z tytułem dwukrotnie już wydanej książki Prof. dr. Jerzego Gintera: „*Nie bójmy się pochodnej!*” [21, 22].

PODZIĘKOWANIE

Autor wyraża podziękowanie dla Sekcji Dydaktycznej PTChem, a w szczególności dla Pana dr. hab. Ryszarda M. Janiuka, za zaproszenie do wygłoszenia wykładu, którego treść stała się podstawą niniejszego opracowania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa, 1980
- [2] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna 1 – Podstawy fenomenologiczne*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 2005
- [3] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna 2 – Fizykochemia molekularna*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 2005
- [4] W. Ufnalski, *Równowagi chemiczne*. WNT, Warszawa, 1995
- [5] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Podstawy termodynamiki*. WNT, Warszawa, 1994, 1998
- [6] W. Ufnalski, *Równowagi chemiczne – algorytmy obliczeń, interpretacja i symulacje komputerowe*. OWPW, Warszawa, 2010
- [7] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Chemia fizyczna*. PWN-PZWL, Warszawa, 2022
- [8] G. M. Barrow, *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa, 1973
- [9] G. M. Barrow, *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa, 1978
- [10] H. Rau, J. Rau, *Chemische Gleichgewichtsthermodynamik*. Vieweg, Braunschweig/ Wiesbaden, 1995
- [11] E. Keszei, *Chemical Thermodynamics. An Introduction*. Springer, Berlin/ Heidelberg 2012
- [12] <https://iupac.org/wp-content/uploads/2019/05/IUPAC-GB3-2012-2ndPrinting-PDFsearchable.pdf> (dostęp 12.11.2022)
- [13] Z. Kęcki, *Chemia w Szkole*. 1982, **1**, 21
- [14] J. P. Lowe, *Entropy: Conceptual Disorder*, *J. Chem. Educ.* 1988, **65**, 403
- [15] J. P. Lowe, *Kłopoty z pojęciem entropii*, *Chemia w Szkole*, 1990, **4**, 194
- [16] F. H. Chapple, *J. Chem. Educ.*, 1998, **75**, 342
- [17] F. M. Hornack, *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**, 112
- [18] <https://chem.libretexts.org/>
- [19] A. Maczek, A. Meijer, *Statistical Thermodynamics*, 2nd Edition. OUP, Oxford, 2017
- [20] A. H. Piekara, *Nayiaśniejszemu y nayspotężniejszemu Panu, czyli o nauki horyzontach dalekich*. PAX, Warszawa, 1976
- [21] J. Ginter, „*Nie bój się pochodnej*”. WNT, Warszawa, 2008
- [22] J. Ginter, „*Nie bój się pochodnej*”, wyd. 2. Wyd. Naukowe PWN S.A, Warszawa, 2021

Praca wpłynęła do Redakcji 30 listopada 2022 r.