

Приложения II начала термодинамики

1. К фазовым превращениям веществ

Равновесные соотношения при фазовых переходах

- Чистое вещество находится в равновесии между фазами α и β .
- Изменение энергии Гиббса, соответствующее этому равновесию: $\Delta G^P_T = 0$, т. е. свободная энергия G_α одного моля чистого вещества в фазе α равна свободной энергии G_β одного моля чистого вещества в фазе β , когда температура и давление равны соответственно T и P .
- Если рассмотреть новое состояние равновесия, соответствующее температуре $T' = T + dT$ и давлению $P' = P + dP$, то $dG_{(\alpha)} = dG_{(\beta)}$.

Равновесные соотношения при фазовых переходах

В общем случае для обратимого термодинамического процесса можно записать

$$G = U + PV - TS$$

и

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT,$$

$$dG = \delta Q_{\text{обр}} - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT = V dP - S dT.$$

• Тогда:

$$\bullet dG_{(\alpha)} = -S_{(\alpha)} dT + V_{(\alpha)} dP$$

$$\bullet dG_{(\beta)} = -S_{(\beta)} dT + V_{(\beta)} dP$$

• Отсюда при равновесии

$$\frac{S_{(\beta)} - S_{(\alpha)}}{V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}} = \frac{dP}{dT} \quad (1)$$

Из второго закона термодинамики, применительно к фазовым превращениям, известно

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} \quad (2)$$

Тогда из (1) и (2) получается так называемое **уравнение Клаузиуса-Клапейрона**:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta_{tr}V}{\Delta_{tr}S} = \frac{T_{tr} \cdot \Delta_{tr}V}{\Delta_{tr}H}$$

где $\Delta_{tr}V$, $\Delta_{tr}S$, $\Delta_{tr}H$ – изменение соответственно объема, энтропии и энтальпии при фазовом превращении.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

- Уравнение Клаузиуса-Клапейрона выражает функциональную зависимость давления от температуры при фазовом равновесии с участием газовой (паровой) фазы – процессы испарения (равновесие жидкость-пар) и сублимации (равновесие твердое-пар).

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона это тождество, основанное на взаимосвязи $\Delta_{tr}H = T \Delta_{tr}S$ между теплотой $\Delta_{tr}H$ и энтропией $\Delta_{tr}S$ фазового превращения.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона позволяет вычислить:

- 1). $\Delta_{tr}H$;
- 2). ΔV – изменение объема фаз в процессе превращения;
- 3). dP/dT – влияние температуры на давление пара над конденсированными фазами;
- 4). dT/dP – влияние давления на температуру фазовых превращений.

Способы решения уравнения Клаузиуса-

Клапейрона

(при решении должна быть точно соблюдена система единиц)

I. Универсальный

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}$$

Способы решения уравнения Клаузиуса-Клапейрона

II. Приближенное интегрирование (справедливо только для операций испарения, конденсации и возгонки)

Допущения: $\Delta_{tr}H = 0$; газ подобен идеальному, т.е.:

$$n = 1; \Delta V = V_{\Gamma} - V_{\text{ж}} \approx V_{\Gamma} \text{ (или } V_{\Gamma} - V_{\text{ТВ}} \approx V_{\Gamma}\text{)}$$

$$V_{\Gamma} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot RT}{P \cdot \Delta_{tr}H} \Rightarrow \frac{dT}{P} = \frac{dT \cdot \Delta_{tr}H}{RT^2} \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{tr}H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{tr}H(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

$$\ln P \approx A + \frac{B}{T} \quad \sim \quad \ln \frac{P}{P_{\boxtimes}} \approx -\frac{\Delta_{tr}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\boxtimes}} \right)$$

где $B = -\frac{\Delta_{tr}H}{R}$, $A = \ln P_o + \frac{\Delta_{tr}H}{RT_{\boxtimes}}$ – параметры уравнения Клаузиуса-Клапейрона, определяемые из экспериментальных данных по точкам (P_o, T_o) и теплотам $\Delta_{tr}H$ фазовых превращений; или наоборот – по экспериментальным данным определяются параметры A , B , из которых находятся теплота превращения $\Delta_{tr}H$ и необходимые точки (P_o, T_o) .

Пример 1.

При какой температуре кипит вода, если $P = 5$ атм.

Решение.

$$P_1 = 1 \text{ атм.}; T_1 = 100^\circ\text{C}; \Delta_{\text{кип.}} H_{(\text{H}_2\text{O})} = 9,7 \text{ ккал/моль}$$

$$\ln \frac{5}{1} = \frac{9700 \cdot (T_2 - 373)}{1,987 \cdot T_2 \cdot 373} \Rightarrow \frac{T_2 - 373}{T_2} = \frac{1,61 \cdot 1,987 \cdot 373}{9700} = 0,123 \Rightarrow$$

$$T_2 - 373 = 0,123 T_2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_2 = 425\text{K} \Rightarrow 152^\circ\text{C}$$

Пример 2.

Вычислить тепло, работу и изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG для сублимаций 1 кг нафталина ($C_{10}H_8$) при температуре 491 К и давлении 101,3 кПа. Теплота возгонки нафталина (ΔH_{tr}) равна 53,55 кДж/моль.

Решение. При сублимации (температура и давление постоянны) в равновесии находятся две фазы - газообразный и твердый нафталин. Тепло, которое выделяется при сублимации 1 кг паров нафталина

$$Q = n \cdot \Delta H_{tr} = \frac{1000}{128} (-53,55) = -418,4 \text{ кДж.}$$

Работа сжатия

$$A = P(V_{\text{тв.}} - V_{\text{г.}}) \approx -PV_{\text{г.}} \approx -nRT = -\frac{1000}{128} \cdot 8,3143 \cdot 491 \cdot 10^{-3} = -31,89 \text{ кДж.}$$

Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A = -418,4 - (-31,89) = -386,51 \text{ кДж.}$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{г.}}}{T} = \frac{-418,4}{491} = -0,852 \text{ кДж/К.}$$

Изменение энтропии

$$\Delta H = Q_p = -418,4 \text{ кДж.}$$

Изменение изохорно-изотермического потенциала

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - \Delta H = -386,51 + 418,4 = 31,89 \text{ кДж.}$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = 0,$$

т.е. $G = \text{const}$, так как твердый и газообразный нафталин находится в равновесии ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Приложения II начала термодинамики

2. К химическим реакциям

(учение о химическом сродстве и
химическом равновесии)

- Под химическим сродством понимают способность веществ реагировать друг с другом выраженную количественно.
- Принцип Вант-Гоффа:
- Количественной мерой химического сродства является максимальная полезная работа.
- По II началу термодинамики полезная работа (A) будет максимальна, если она равна убыли свободной энергии Гиббса или Гельмгольца.

Энергия Гиббса (Гельмгольца) это та часть энергии системы, которая полностью превращается в работу.

$$A'_{\max} = -\Delta_t G \text{ (P-const; T – const)}$$

$$A'_{\max} = -\Delta_t F \text{ (V-const; T – const)}$$

Если $A'_{\max} > 0$, т.е. $\Delta_r G < 0$ и $\Delta_r F < 0$, то эта реакция и протекает самопроизвольно в прямом направлении при выбранной форме записи.

Если $A'_{\max} = 0$, т.е. $\Delta_r G = 0$ и $\Delta_r F = 0$, то это признак того, что реакция находится в состоянии равновесия.

В общем случае *Сродство (A) химической реакции* это функция состояния, определяемая химическими потенциалами (μ_i) реагентов и продуктов и стехиометрией (ν_i) реакции, которая может быть выражена, например, через изменение энергии Гиббса реакции:

$$A = -\Delta_r G = \sum_{\text{исх.}} \nu_j \mu_j - \sum_{\text{кон.}} \nu_i \mu_i$$

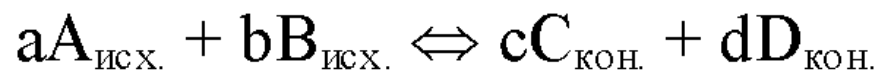
В зависимости от того, в каких условиях протекают превращения в системе, химическое сродство A описывает обратимые процессы посредством изменения различных термодинамических функций – ΔG (при $P = \text{const}$; $T = \text{const}$) или $-\Delta F$ (при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$).

- Величина химического сродства определяет "движущие силы" химических реакций. Если численное значение химического сродства отлично от нуля, то протекают химические реакции, вынуждая систему двигаться к состоянию термодинамического равновесия.
- Знание величин химического сродства позволяет в ряде случаев определять *последовательность* протекания реакций: в *первую очередь*, протекают реакции с наибольшим численным значением сродства.

Способы вычисления химического сродства ($A = -\Delta G$)

- Существуют способы упрощенные и точные. При выборе способа вычисления необходимо руководствоваться следующим:
 - наличием исходных данных для расчета;
 - необходимой точностью вычислений.

Первый способ вычисления (по уравнению изотермы Вант-Гоффа)



Для $n = 1$: $G_i = \mu_i$

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln a_i$$

С учетом общего выражения $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ для химического потенциала μ_i (a_i – активности реагентов и продуктов) при $P, T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum(v_i G_i)_{\text{кон.}} - \sum(v_i G_i)_{\text{исх.}} = c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b = \\ &= (cRT \ln a_c + dRT \ln a_d - aRT \ln a_a - bRT \ln a_b) + (c\mu_c^0 + d\mu_d^0 - a\mu_a^0 - b\mu_b^0) = \end{aligned}$$

$$= RT \ln \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_b^b \cdot a_a^a} + \text{const}$$

При равновесии:

- $\Delta_r G = 0$;
- a^*_a , a^*_b , a^*_c , a^*_d , имеют равновесные значения, которые постоянны, но отличаются от исходных активностей.

$$\text{const} = -RT \ln \frac{(a^c_c \cdot a^d_d)^*}{(a^a_a \cdot a^b_b)^*}$$

При T – const: $\text{const} = \frac{(a^c_c \cdot a^d_d)^*}{(a^a_a \cdot a^b_b)^*} = Ka$ - константа

равновесия реакции.

Закон действующих масс – основной закон химического равновесия. Он позволяет вычислять выход продуктов обратимых реакций.

При равновесии произведение действующих масс продуктов реакций отнесенное к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная. При постоянной температуре она называется константой равновесия реакции.

Закон действующих масс позволяет не прибегая к эксперименту вычислить выход продуктов обратимых реакций.

Подставим значение K_a в уравнение $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b}\right)_{\text{неравновесное}} - RT \ln K_a$$

$$\Delta_r G_T = RT(\ln \Pi a_i - \ln K_a) - \underline{\text{полное химическое средство}},$$

где $\Pi a_i = \left(\frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b} \right)_{\text{неравновесное}}$ -

произведение неравновесных активностей.

Значения химического средства $A = -\Delta_r G_T$ реакции зависят от природы участников реакции, температуры, давления, соотношений количеств взятых (исходных и продуктов) веществ.

Достоинства первого способа:

- простота;
- уравнение содержит все факторы, влияющие на химическое сродство, а именно температуру, давление, концентрации веществ, массы взятых веществ.

Недостаток первого способа:

Уравнение не удобно для сравнения сродства, т.к. содержит величину Πa_i , зависящее от массы исходных веществ.

Этот недостаток устраняется, если использовать одинаковые стандартные активности исходных веществ и одинаковые температуры.

При одинаковой температуре ($T_{ст.} = 298K$) и одинаковой активности ($a_a = a_b = a_c = a_d = a_i$) равной единице. Для газов условием является давление 1 атмосфера.

$$\Delta_r G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K_a - \text{стандартное (нормальное)} \\ \text{химическое сродство.}$$

Для вычисления полного и стандартного (нормального) химического сродства требуется знать константу равновесия реакции, величина которой приводится в справочниках термодинамических величин.

Зависимость константы равновесия от температуры

Можно определить величину константы равновесия экспериментально при любой заданной температуре (при другой температуре K_a будет другой).

Термодинамическое равенство $\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$, справедливое для любого изотермического ($T = \text{const}$) изменения состояния системы, может быть (используя тождество $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$) представлено в виде соотношений (эквивалентных между собой):

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad \text{- уравнение Гельмгольца-Гиббса.}$$

Т.е. полное химическое сродство определяется величинами теплового эффекта и влиянием температуры на химическую реакцию

Уравнение Гельмгольца-Гиббса, примененное к какой-либо реакции и с учетом соотношения: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a$, может быть для стандартных изменений термодинамических функций (т.е. для стандартных условий протекания реакции) переписано в виде равенства

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

называемого *уравнением изобары Вант-Гоффа*.

Уравнение изобары Вант-Гоффа устанавливает дифференциальную зависимость константы равновесия реакции от температуры в изобарных условиях.

Уравнение изобары Вант-Гоффа устанавливает дифференциальную зависимость константы равновесия реакции от температуры в изобарных условиях.

Уравнение изобары реакции позволяет вычислить константу равновесия реакции при любой температуре, если константа равновесия известна при какой-либо другой температуре.

Если считать, что тепловой эффект $\Delta_r H$ настолько большой, что не зависит от температуры, то:

$$\int_{\ln K_{T_1}}^{\ln K_{T_2}} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$
$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

Закон Лапласа

Закон Лапласа позволяет определить давление на высоте или в глубинах:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{Mgh}{RT} ,$$

где: M – мольная масса вещества;

g – гравитационная константа ($6,672 \cdot 10^{-11} \text{ нм}^2/\text{кг}^2$);

P_0 – нормальное давление;

P – давление на уровне h .

Второй способ вычисления нормального сродства

Для расчета термодинамических характеристик $\Delta_r G^0_T$ и $\Delta_r F^0_T$ реакций при произвольных температурах целесообразно применять термодинамические тождества:

-выражение, вытекающее из II начала термодинамики: $\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T$ справедливо для любого процесса, протекающего при постоянных температуре и давлении.

-выражение, вытекающее из II начала термодинамики: $\Delta_r F^0_T = \Delta_r U^0_T - T\Delta_r S^0_T$ справедливо для любого процесса, протекающего при постоянных температуре и объеме.

Все данные, необходимые для этого расчета имеются в справочнике.

Рассчитав вторым способом нормальное химическое сродство, можно затем вычислить константу равновесия реакции при данной температуре, а также вычислить полное сродство данной реакции и определить направление ее протекания в заданных условиях.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G^{\circ}_T}{RT}$$

$$K_a = e^{\frac{-\Delta_r G^{\circ}_T}{RT}}$$

$$\Delta_r G_T = RT \ln \Pi a_i + \Delta_r G^{\circ}_T$$

- При вычислении химического сродства при температурах, отличных от стандартной, необходимо учитывать влияние температуры:
 - на тепловой эффект реакции;
 - на изменение $\Delta_r S$;
 - на теплоемкости всех участвующих в реакции веществ.

Последовательность вычисления химического сродства (изменения энергии Гиббса) реакции:

1. Написать уравнение реакции и определить агрегатное состояние вещества;
2. Из справочника выписать значения: $\Delta_f H^0_{298}$; S^0_{298} ; a ; $b \cdot 10^3$; $c \cdot 10^{-5}$ или \hat{C}_p ;
3. По закону Гесса вычисляется стандартные теплоты реакции:

$$\Delta_f H^0_{298K} = \Sigma(V_i \Delta_f H^0_{298K})_{\text{кон.}} - \Sigma(V_i \Delta_f H^0_{298K})_{\text{исх.}}$$

4. По закону Гесса вычисляется стандартные энтропии реакции:

$$\Delta_r S^0_T = \Sigma(v S^0_{298K})_{\text{кон.}} - \Sigma(v S^0_{298K})_{\text{исх.}}$$

5. По закону Гесса вычисляется изменения теплоемкости реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p &= \sum(\nu C_p)_{\text{кон.}} - \sum(\nu C_p)_{\text{исх.}} = \\ &= cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B) = \\ &= \Delta a + \Delta b T' + \Delta c' T^{-2} \text{ или } \Delta_r \hat{C}_p\end{aligned}$$

6. Вычисляется стандартное сродство (изменение энергии Гиббса) реакции при заданной температуре:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0_T &= \Delta_r H^0_T - T\Delta_r S^0_T = \\ &= \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

В результате получается громоздкое уравнение, которое желательно упростить при «ручном» расчете.

Существует несколько упрощенных методов вычисления. Одни из них приближенные, другие точные. Обычно начинают с самого простого и приближенного метода.

Если $\Delta_r G^0_T > 10$ ккал (40 кДж), то можно ограничиться такими расчетами, если меньше, то необходимо делать точный расчет.

а. Метод первого приближения

Если считать, что $\int \Delta C_p dT \approx T \int \Delta C_p \frac{dT}{T}$,

$$\text{то } \Delta_r G^0_T \approx \Delta_r H^0_{298} - T \Delta_r S^0_{298}$$

Это уравнение прямой линейной зависимости энергии Гиббса реакции.

Данное допущение заведомо выполняется, если считать, что $\Delta C_p = 0$ на всем интервале температур $[298, T]$. В случае отсутствия данных это, наиболее грубое приближение теплоемкости ΔC_p , может быть использовано для реакций с идеальными газами, протекающих без изменения числа молей, либо для реакций, где все участники - конденсированные (твердые, жидкие) соединения.

б. Метод второго приближения

В предположении независимости ΔC_p от температуры на интервале $[298, T]$, ΔC_p является константой и выносится за знаки интеграла. Тогда расчет сродства реакции принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T &\approx \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p dT - T \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p \frac{dT}{T} = \\ &= \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298} - T\Delta \bar{C}_p \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)\end{aligned}$$

Данное допущение является менее грубым, чем предыдущее ($\Delta C_p = 0$), и используется, если имеются отдельные данные, позволяющие получить (оценить) ΔC_p и известно, что влияние температуры на величину ΔC_p несущественно (или когда предсказать это влияние не представляется возможным).

в. Метод Темкина и Шварцмана (точный, но упрощенный метод)

Если известны температурные зависимости теплоемкостей $C_P(T)$ и $\Delta_r C_P(T)$, то расчет интегралов) может быть осуществлен в виде, температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_2)$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_0 = f_1(T)$$

$$M_1 = f_2(T)$$

$$M_2 = f_3(T)$$

$$M_n = \ln \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{(n+1)}}{T(n+1)} - \frac{298^n}{n}$$

где $i = 1, 2,$

Все коэффициенты: M_0 , M_1 , M_2 приводятся в справочниках в зависимости от температуры.

Затем вычисляется константа равновесия.

$$7. \ln K = -\frac{\Delta_r G^0_T}{RT} \Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta_r G^0_T}{RT}}$$

Полное химическое сродство: $\Delta_r G_T = \Delta_r G^0_T + RT \ln \Pi a_i$

Отсюда вывод о направлении протекания реакции.

Если $\Delta G < 0$, то реакция термодинамически возможна в заданном направлении.

Зная константу равновесия, вычисляется выход продуктов. Это количество веществ, получившихся в результате реакций, и количество веществ, оставшихся при равновесии.