Основные понятия и определения химической термодинамики

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором изучаются превращения различных видов энергии, сопровождающие всевозможные химические процессы. Объектами исследования химической термодинамики являются только макроскопические системы. Только в таких системах можно оперировать понятиями *температура, давление, теплота.*

Термодинамической системой называют любое тело или совокупность тел, способных обмениваться между собой и с окружающей средой энергией и веществом.

Термодинамические системы могут быть *открытыми*, т.е. обмениваться энергией и веществом; *закрытыми*, в которых невозможен обмен веществом, но возможен энергией, и *изолированными*, в которых исключен обмен и энергией, и веществом.

Системы бывают *гомогенными* (однофазными), если между частями системы нет поверхностей раздела, и *гетерогенными*, если поверхности раздела присутствуют. При этом совокупность однородных частей системы, ограниченная поверхностью, называется *фазой*.

Совокупность физических и химических свойств системы называется *состоянием системы*. В термодинамике рассматриваются обычно те свойства, которые можно выразить через измеряемые на опыте величины, так называемые *параметры состояния*: температуру (T); давление (p); объем (V); концентрации (C). Параметры состояния связаны между собой *уравнением состояния*. Например, уравнением Менделеева – Клапейрона.

Термодинамические свойства разделяют на *экстенсивные*, которые пропорциональны массе системы (например, объем, теплоемкость, внутренняя энергия) и *интенсивные*, не зависящие от массы (молярный объем, температура, давление).

Если в термодинамической системе изменяется во времени хотя бы одно из термодинамических свойств, то это означает, что в ней протекает *термодинамический процесс*. Он может протекать *самопроизвольно*, без затраты энергии извне (например, диффузия, растворение веществ) или *несамопроизвольно* (выделение газов на электродах при электролизе, разделение воздуха на кислород и азот).

Кроме того, термодинамические процессы разделяют на *равновесные* (квазистатические) и *неравновесные* (неквазистатические). Под равновесным процессом понимают такой, который протекает бесконечно медленно через непрерывный ряд состояний, близких к равновесным. Полезная работа в равновесном процессе максимальна, а затраченная - минимальна.

Если ход прямого и обратного процессов совпадает, и в системе и в окружающей среде не наблюдается никаких изменений, то процесс является *термодинамически обратимым*.

Первый закон термодинамики

Если к системе подвести какое-либо количество тепла, то оно пойдет на изменение внутренней энергии системы и совершение работы.

Математическая запись закона имеет вид:

$$Q = \Delta U + W,$$

где Q – количество теплоты; U – внутренняя энергия; W – работа.

Для бесконечно малых приращений:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W',$$

где **pdV** – работа расширения; W′, - другие виды работ (электрическая, поверхностная и т.д.).

Если другие виды работ отсутствуют, то функция **H = U+pV** называется *энтальпией*. Так как **U** является функцией состояния, а изменения параметров **p** и **V** зависят от их начальных и конечных значений, то **H** также функция состояния. Для изолированной системы **Q = 0** и **W = 0**, так как обмен энергией в любой форме с окружающей средой отсутствует, то **dU = 0** и **U = const**, то есть **запас внутренней энергии изолированной системы есть величина постоянная.**

Закон Гесса. Тепловой эффект химической реакции

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, которое выделяется (поглощается) при следующих условиях:

- реакция совершает один пробег;

- давление или объем постоянны;

- все другие виды работ, кроме работы расширения, отсутствуют;

- продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Так как внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, то **тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями систем**

Для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$.

стандартный тепловой эффект вычисляется по уравнениям:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\nu_3 \Delta_f H_{298}^0 (A_3) + \nu_4 \Delta_f H_{298}^0 (A_4)] - [\nu_1 \Delta_f H_{298}^0 (A_1) + \nu_2 \Delta_f H_{298}^0 (A_2)]$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = [\nu_1 \Delta_c H_{298}^0 (A_1) + \nu_2 \Delta_c H_{298}^0 (A_2)] - [\nu_3 \Delta_c H_{298}^0 (A_3) + \nu_4 \Delta_c H_{298}^0 (A_4)]$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнения Кирхгоффа

Для расчетов необходимо знать значения теплоемкостей при различных температурах. Теоретические расчеты теплоемкости для реальных веществ дают только приближенные значения, поэтому зачастую теплоемкости определяют экспериментально и представляют их зависимости от температуры в виде интерполяционных степенных уравнений вида:

$Cp = a + bT + cT^2$ – для органических веществ

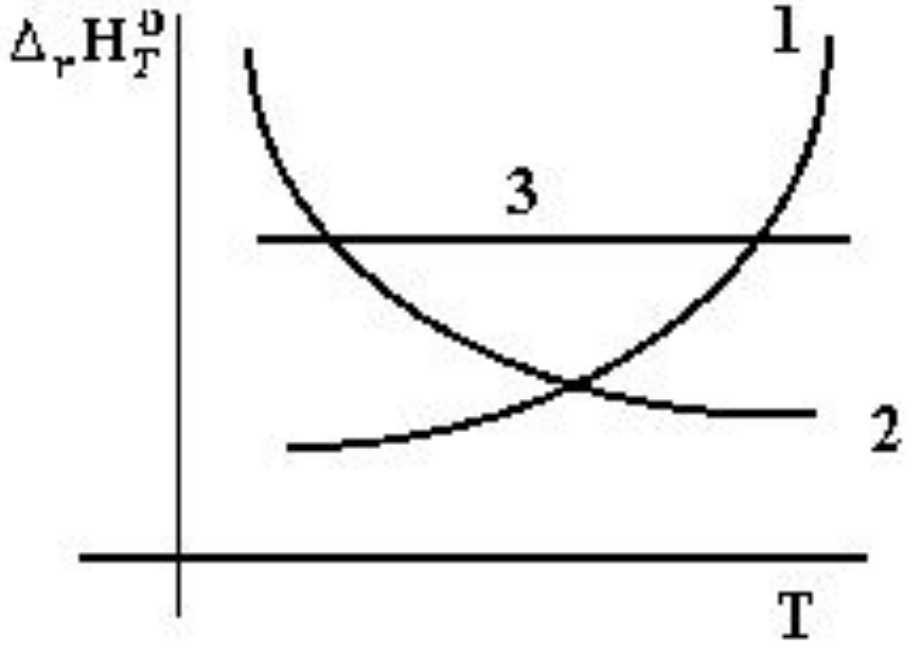
$Cp = a + bT + c'T^{-2}$ – для неорганических веществ

температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении равен изменению изобарной теплоемкости реагирующих веществ:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_T^0}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p \ .$$

Аналогичным образом можно получить уравнение для температурного коэффициента теплового эффекта реакции при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U_T^0}{\partial T}\right)_v = \Delta_r C_v \ .$$



Данные уравнения называются уравнениями Кирхгоффа в дифференциальной форме. В соответствие с данными уравнениями влияние температуры на тепловой эффект обусловливается знаком величины изменения теплоемкости. При условии $\Delta_r C_p > 0$ температурный коэффициент теплового эффект положителен, что означает возрастание теплового эффекта с ростом температуры (кривая 1); при условии $\Delta_r C_p < 0$ температурный коэффи-циент теплового эффекта отрицателен, что означает уменьшение теплового эффекта с ростом температуры (кривая 2); тепловой эффект реакции не зависит от температуры (прямая 3) при условии $\Delta_r C_p = 0$.

Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики позволяет составлять энергетические балансы термодинамических процессов, но не позволяет судить о возможности или невозможности того или иного процесса. Для этого используют *второй закон термодинамики*, который, так же, как и первый, является постулатом, и применим для макросистем.

Имеются различные формулировки данного закона, которые являются эквивалентными, либо следуют одна из другой.

Математическое выражение второго закона термодинамики:

для равновесных процессов $$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$$

для неравновесных $$dS > \frac{\delta Q_{\text{неравн}}}{T}.$$

Если неравновесный процесс протекает в изолированной системе, то $\delta Q = 0$, $U = const$, $V = const$, и из уравнения следует, что

$$(dS)_{U,V} > 0 \text{ или } (\Delta S)_{U,V} > 0.$$

Когда в результате неравновесного процесса изолированная система придет в состояние равновесия, то энтропия ее достигнет максимума, и условиями равновесия в соответствии с уравнением будут:

$$(dS)_{U,V} = 0; (d^2 S)_{U,V} = 0; (\Delta S)_{U,V} = 0$$

Таким образом, изменение энтропии может служить критерием направленности и равновесия термодинамических процессов в изолированной системе.

Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии

Предположим, что какое-либо вещество при абсолютном нуле находится в виде правильного кристалла и его энтропия равна нулю. Мысленно проведем процесс, постепенно переводя данное вещество в газообразное состояние при произвольно выбранной температуре **T** при стандартном давлении. При этом с веществом произойдет ряд фазовых превращений. Общее изменение энтропии будет складываться из суммы изменения энтропий за счет нагревания вещества до температуры фазового перехода и изменения за счет фазового превращения.

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p^{тв}\,dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p^{ж}\,dT}{T} + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T} \frac{C_p^{г}\,dT}{T},$$

где $C_{ртв}$, $C_{рж}$, $C_{рг}$ – теплоемкости вещества соответственно в твердом, жидком и газообразном состояниях; $\Delta H_{пл}$,$\Delta H_{кип}$ – теплоты плавления и кипения соответственно при температурах плавления ($T_{пл}$) и кипения ($T_{кип}$).

Для расчета абсолютного значения энтропии по уравнению необходимо иметь данные по зависимостям теплоемкостей вещества в различных агрегатных состояниях от температуры. Если в твердом состоянии вещество переходит из одной кристаллической модификации в другую, то необходимо учитывать изменение энтропии этого процесса.

Термодинамические потенциалы. Характеристические функции

На основании математических выражений первого и второго законов термодинамики можно получить следующее объединенное выражение:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W' .$$

В уравнении знак равенства справедлив для равновесных, а неравенства – для неравновесных процессов.

Выразим величину полезной работы:

$$\delta W' \leq TdS - dU - p\,dV.$$

Из данного уравнения следует что существуют такие функции состояния системы, убыль которых равняется максимальной полезной работе при условии постоянства определенной пары термодинамических параметров.

Такие функции называют **термодинамическими потенциалами** системы. Функции состояния, посредством которых и их производных по соответствующим параметрам можно просто и в явном виде выразить термодинамические свойства системы, называют **характеристическими функциями .**

Термодинамические потенциалы также являются характеристическими функциями.

$$\delta W' \le T dS - dU - p dV.$$

Const	Ф-ия состо-яния	Полный дифференциал	Т/Д потенциал	Характеристические функции
V, S	U	$dU = TdS - pdV$	$\delta W' = -(dU)_{V,S}$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; p = \left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
P, S	H	$dH = TdS + Vdp$	$\delta W' = -(dH)_{p,S}$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p ; p = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
V, T	A	$dA = -SdT - pdV$	$\delta W' = -(dA)_{V,T}$	$S = \left(-\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V ; p = \left(-\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$
P, T	G	$dA = -SdT + Vdp$	$\delta W' = -(dG)_{p,T}$	$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

Если в изолированной системе критерием направленности самопроизвольного процесса и равновесия является изменение энтропии, то в закрытых системах – величина полезной работы. Действительно, при осуществлении любого процесса полезная работа является положительной. Максимальная полезная работа приобретает свойство функции состояния при следующих условиях:

$$T, V = const \quad \delta W' = - dA; \qquad T, p = const \quad \delta W' = - dG .$$

Следовательно, при самопроизвольном протекании процесса в закрытой системе термодинамические потенциалы – энергии Гиббса и Гельмгольца – при постоянстве соответствующих параметров должны уменьшаться, а при достижении равновесия – достигать минимальной величины.

Таким образом, критериями самопроизвольного протекания процессов в реальных системах являются неравенства:

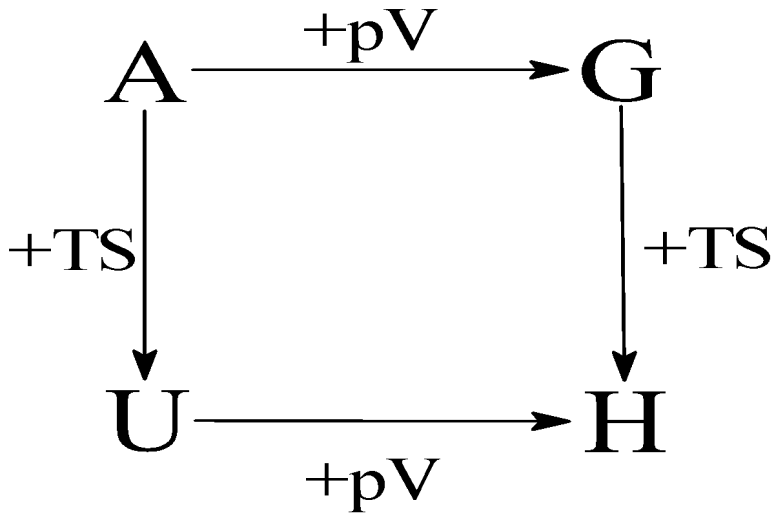
$$(dA)_{V,T} < 0 \text{ или } (\Delta A)_{V,T} < 0 ,$$

$$(dG)_{p,T} < 0 \text{ или } (\Delta G)_{p,T} < 0 .$$

Критерии равновесия:

$$(dA)_{V,T} = 0 \quad (d^2A)_{V,T} > 0 ,$$

$$(dG)_{p,T} = 0 \; (d^2G)_{p,T} > 0 \; .$$



При протекании многих процессов количества веществ в системе изменяются. Это происходит, например, при фазовых превращениях или в химических реакциях. В таких процессах термодинамические потенциалы (энергии Гиббса или Гельмгольца) представляют собой функции не только температуры, давления или объема, но и количества веществ:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots n_i),$$

где $n_1, n_2, \dots n_i$ – количества компонентов в системе.

Частные производные энергии Гиббса по количествам компонентов в уравнении называют химическими потенциалами:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \qquad (\mathrm{dG})_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_i dn_i$$

Из последнего выражения следует, что **химический потенциал i-го компонента равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моль этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении.**

Термин «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изм ль компонента.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{p}_i .$$

Химическое равновесие. Закон действующих масс

Допустим, что между веществами, находящимися в газообразном состоянии, протекает реакция согласно стехиометрическому уравнению:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \,.$$

В общем виде для i-го компонента реакционной смеси можно записать:

$$\mathbf{dn_i} = \mp \nu_i d\zeta \,.$$

(**ζ** – число пробегов реакции, аналогично полноте реакции **n**)

Подставим выражение в уравнение для изменения энергии Гиббса :

$$(\mathbf{dG})_{p,T} = \left(\sum_i \mu_i dn_i\right)_{\mathbf{p,T}} = \sum_i (\mu_i \nu_i) d\zeta \,.$$

В момент установления равновесия: $(dG)_{p,T} = 0;\ d\zeta \neq 0$, отсюда

$$\sum_i (\mu_i \nu_i) = 0 \text{ или } \sum_i (\mu_i^0 + RT\, ln\, \tilde{p}_i)\nu_i = 0,$$

После несложных математических преобразований из ранее представленных тождеств получаем:

$$e^{-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT}} = \frac{\tilde{\bar{p}}_3^{\nu_3} \tilde{\bar{p}}_4^{\nu_4}}{\tilde{\bar{p}}_1^{\nu_1} \tilde{\bar{p}}_2^{\nu_2}} = \prod \tilde{\bar{p}}_i^{\nu_i}$$

Физический смысл константы равновесия

ЗДМ

Окончательное математическое выражение закона действующих масс:

$$K^0 = \prod \tilde{\bar{p}}_i^{\nu_i}$$

Учитываются только газообразные вещества!!!

Практические константы

$$K_p = \prod \overline{p}_i^{\nu_i} = K^0 \cdot p_0^{\Delta_r \nu}$$

$$K_C = \prod \overline{C}_i^{\nu_i} = K^0 \cdot \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\Delta_r \nu}$$

$$K_x = \prod \overline{x}_i^{\nu_i} = K^0 \widetilde{p}_{общ}^{-\Delta_r \nu}$$

$\Delta_r \nu -$ изменение числа моль газообразных веществ в ходе одного пробега реакции.

Уравнения изотермы и изобары химической реакции

(Для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$.)

Если реакция совершила один пробег при постоянных давлении и температуре, то изменение энергии Гиббса будет равно:

$$(\Delta_r \mathbf{G})_{p,T} = \sum_i (\mu_i \nu_i) = \sum_i (\mu_i^0 + RT\, ln\, \tilde{p}_i)\nu_i = \sum_i (\mu_i^0 \nu_i) + RT ln\, \tilde{p}_i^{\nu_i}.$$

Из физического смысла константы равновесия:

$$\sum_i (\mu_i^0 \nu_i) = -RT ln\, K_{\tilde{p}}^0 .$$

Подставим в предыдущее уравнение

$$(\Delta_r \mathbf{G})_{p,T} = -RT\, ln\, K_{\tilde{p}}^0 + RT\, ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i},$$

Данное уравнение называется *уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа*.

Оно позволяет вычислить изменение энергии Гиббса и, тем самым, определить направление протекания химической реакции, если известны числовые значения стандартной константы равновесия и парциальные давления реагентов в начале

Из уравнения Вант-Гоффа следует, что если соблюдается соотношение

$$K^0_{\tilde{p}} > \prod \tilde{p}_i^{\,\nu_i},$$

то изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, и реакция при заданных начальных давлениях реагентов будет протекать в прямом направлении, слева направо. При обратном соотношении, изменение энергии Гиббса имеет положительное значение, и реакция при заданных начальных давлениях реагентов будет протекать в обратном направлении, справа налево.

Если в момент смешения относительные парциальные давления реагентов равны единице, то уравнение преобразуется в следующее:

$$(\Delta_r \mathbf{G})_T = -RT\ ln\ K^0_{\tilde{p}},$$

Последнее уравнение называется *уравнением нормального сродства.*

Для оценки влияния температуры на химическое равновесие продифференцируем уравнение изотермы по температуре при постоянстве давления:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -R\ ln\ K_{\tilde{p}}^0 - RT\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + R\ ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}$$

Подставим выражение в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - R\ T ln\ K_{\tilde{p}}^0 - RT^2\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + R\ T ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}.$$

Приравняем правые части уравнения Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца:

$$-RT\ ln\ K_{\tilde{p}}^0 + RT\ ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i} =$$

$$= \Delta_r H^0 - R\ T ln\ K_{\tilde{p}}^0 - RT^2\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p + R\ T ln \prod \tilde{p}_i^{\nu_i}.$$

После сокращения подобных членов и преобразования получаем *уравнение изобары химической реакции:*

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\tilde{p}}^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

Согласно полученному уравнению влияние температуры на равновесие определяется знаком теплового эффекта. Если реакция экзотермическая, то есть $\Delta_r H^0 < 0$, то производная, стоящая в левой части уравнения отрицательна, и константа равновесия уменьшается с ростом температуры. Если же $\Delta_r H^0 > 0$, реакция эндотермическая, то константа равновесия увеличивается с ростом температуры. При $\Delta_r H^0 = 0$ константа равновесия от температуры не зависит.

Если известна константа равновесия при какой-либо температуре и известен тепловой эффект реакции, то в небольшом интервале температур, считая тепловой эффект не зависящим от температуры, можно рассчитать константу равновесия при любой другой температуре. Для этого необходимо проинтегрировать уравнение изобары при постоянном давлении.

Влияние давление на равновесие химической реакции

Влияние давление на равновесие химической реакции можно рассмотреть, используя уравнение связи между стандартной термодинамической константой, выраженной через парциальные давления, и константой, выраженной через мольные доли . Для этого запишем последнее в следующей форме:

$$K_x^0 = \frac{K_{\tilde{p}}^0}{\tilde{p}_{\text{общ}}^{\Delta\nu}}.$$

Из уравнения следует, что если реакция протекает с увеличением количества газообразных компонентов, $\Delta\nu>0$, то при повышении давления K_x^0 уменьшается, так как $K_{\tilde{p}}^0$ от давления не зависит. Это означает сдвиг равновесия в сторону исходных веществ. Напротив, если реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ, то при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет в сторону продуктов реакции. Если количества газообразных исходных веществ и продуктов реакции равны, то изменение давления не влияет на положение равновесия.

Иногда в реакционную систему вводят добавки инертного газа. Для анализа влияния этой добавки можно использовать следующее уравнение:

$$K_x^0 = \frac{\overline{x_3}^{\nu_3}\overline{x_4}^{\nu_4}}{\overline{x_1}^{\nu_1}\overline{x_2}^{\nu_2}} = \frac{\overline{n_3}^{\nu_3}\overline{n_4}^{\nu_4}}{\overline{n_1}^{\nu_1}\overline{n_2}^{\nu_2}} \cdot \frac{1}{(\sum n_i)^{\Delta\nu}}.$$

Если добавлять инертный газ к реакционной смеси, находящейся в равновесии, при постоянных общем давлении и температуре, то общее количество компонентов (Σn_i) увеличивается. При протекании реакции с увеличением количества газообразных компонентов $\Delta v > 0$ количество продуктов реакции в соответствие с данным уравнением должно увеличиваться. Так как константа равновесия не изменяется, равновесие сдвигается в сторону продуктов реакции. При протекании реакции с уменьшением количества газообразных веществ $\Delta v < 0$ при добавлении инертного газа равновесие будет сдвигаться в сторону исходных веществ. При равенстве количеств продуктов и исходных веществ добавка инертного газа не влияет на равновесие.

Эти уравнения позволяют количественно оценить влияние описанных факторов на равновесие.

Для качественной оценки направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются принципом Ле Шателье – Брауна:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры - в направлении экзотермической реакции.

При повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объемом; при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом.

При повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции; при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ.