

Минобрнауки России

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(технический университет)»

Кафедра технологии электрохимических производств

В.Н. Нараев, Н.В. Евреинова, М.А. Микрюкова, А.Н. Храмов

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2014

УДК 544.01

Нараев В. Н. Основы химической термодинамики : учебное пособие / В.Н. Нараев, Н.В. Евреинова, М.А. Микрюкова, А.Н. Храмов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. – 88 с.

В настоящем учебном пособии кратко изложены основы современных методов расчета термодинамических свойств веществ и химического равновесия. Химическая термодинамика является одним из важнейших разделов вузовских курсов общей и физической химии. Энергетика химических процессов и химическое равновесие составляют необходимую часть теоретических основ современного курса общей и неорганической химии, в котором изложению химии элементов и их соединений в вузах должно предшествовать введение в теорию химических процессов. Термодинамика химических реакций является научной базой решения разнообразных химических и технических проблем

В пособии приведены примеры физико-химических расчетов, контрольные вопросы и задания, а также задачи для самостоятельной работы. Целью пособия является оказание практической помощи при выполнении контрольных работ в рамках программы курса физической химии.

Пособие предназначено для студентов заочной формы обучения инженерных направлений и соответствует рабочей программе учебной дисциплины «Физическая химия»

Рис.9, табл.4, библиогр 4 назв

Рецензент:

А.Н. Беляев, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия изучает взаимосвязь химических и физических явлений на основе теоретических и экспериментальных методов химии и физики; законы химического и фазового равновесия, а также законов протекания химических процессов во времени. Особое внимание уделяется вопросам количественного описания химических превращений, а также анализу факторов, влияющих на процесс этих превращений.

Основными задачами физической химии является изучение и объяснение закономерностей, определяющих направленность и скорость протекания химических процессов, влияния на них среды и параметров состояния, условия получения максимального выхода продукта.

Современная физическая химия стремится к количественному описанию химических процессов на основе фундаментальных методов исследования – термодинамического, физико-химического (термического), квантово-механического и статистического, поэтому для успешного усвоения физической химии студент должен владеть основами физики и высшей математики, а также иметь твердые знания по неорганической и органической химии в объеме вузовских курсов.

Физическая химия формирует у студентов творческое инженерное мышление. Знание физико-химических закономерностей химических реакций открывает перед инженером-технологом широкие возможности для совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов, методов и средств создания автоматизированных систем контроля управления технологическими процессами. Вузовский курс физической химии даёт студенту тот научно-теоретический фундамент, который в последующем позволит провести количественный анализ любого химико-технологического процесса, изучаемого в специальных курсах.

В процессе изучения физической химии студент должен твердо усвоить содержание основных разделов дисциплины: химическую термодинамику и кинетику, теорию химических и фазовых равновесий, учение о растворах и основы электрохимии, овладеть важнейшими теоретическими положениями этих разделов и научиться использовать их для решения конкретных задач.

В разделе "Химическая термодинамика" студент знакомится с основами современных методов расчета термодинамических свойств веществ и химического равновесия.

В разделе о гетерогенных равновесиях обосновывается правило фаз и даются его применения к одно- и двухкомпонентным системам.

В разделе электрохимии излагается современная теория сильных электролитов и затем эта теория используется на ряду с классической при рассмотрении всех электрохимических процессов.

В разделе химической кинетики даны основы учения о скоростях и механизмах химических реакций. При изложении материала по кинетике рассмотрено влияние различных факторов на скорость химических реакций. Приведены примеры кинетических расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика является одним из важнейших разделов вузовских курсов общей и физической химии. Энергетика химических процессов и химическое равновесие составляют необходимую часть теоретических основ современного курса общей и неорганической химии, в котором изложению химии элементов и их соединений в вузах должно предшествовать введение в теорию химических процессов. Термодинамика химических реакций является научной базой решения разнообразных химических и технических проблем: технологические процессы синтеза аммиака, метанола, алмаза, новых полупроводниковых и термостойких материалов с управляемыми свойствами, создание новых отраслей металлургии, лесохимических и нефтехимических производств.

В учебном пособии излагаются основные законы и уравнения химической термодинамики, а также их применение с примерами расчетов теплового и энергетического эффектов, химического сродства и химических равновесий, не претендуя на полноту изложения, оно может быть полезным для студентов технологических, технических и других вузов при самостоятельном изучении и применении термодинамического метода.

Термодинамический метод является важнейшим средством изучения влияния различных факторов на химическое взаимодействие и установления взаимосвязи между свойствами химических систем. Термодинамика, исторически возникшая как учение о тепловых машинах, (В. Томсон, 1854), развилась в фундаментальную науку, изучающую взаимосвязи между превращениями вещества и превращениями энергии. Различаются техническая, химическая, статистическая и неравновесная термодинамика (применительно к необратимым процессам).

Химическая термодинамика изучает приложение термодинамики к разнообразным химическим процессам.

Основными задачами химической термодинамики являются :

- 1) определение тепловых (энергетических) эффектов химических реакций и фазовых переходов;
- 2) установление принципиальной возможности и направления самопроизвольного (без затрат энергии извне) протекания процессов в заданных условиях;
- 3) определение условий химического равновесия.

Теоретическая база химической термодинамики – три начала (закона) термодинамики и их следствия. В узком смысле химическая термодинамика является учением о химическом равновесии.

Термодинамика как дедуктивная наука имеет некоторые особенности и ограничения. Второе начало термодинамики не применимо к малым ($<10^{10}$ атомов) и к бесконечно большим системам (Вселенная). В термодинамике отсутствуют фактор времени и скорость процесса. Установление термодинамической возможности самопроизвольного процесса не означает действительное протекание его в заданных условиях, так как для этого необходима достаточная скорость процесса. Химическая термодинамика не рассматривает также механизмы химических процессов, изучаемые химической кинетикой и физической химией.

1 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ

Основные понятия, определения и формулы. Объектом изучения в химической термодинамике являются **система** – совокупность веществ (компонентов) в указанном фазовом состоянии, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды условной или реальной граничной поверхностью.

Гомогенной называется физически однородная система, внутри которой нет поверхностей раздела между частями системы с различными свойствами. Гомогенными системами являются, например, физически однородные жидкие или твердые растворы, чистый сухой воздух (поликомпонентные системы).

Гетерогенные системы физически неоднородны, имеют поверхности раздела между частями с различными свойствами и состоят из двух или более фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по химическому составу, структуре и по всем интенсивным (не зависящим от количества вещества) физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Так, жидкая вода в равновесии с паром и льдом образует гетерогенную трехфазную систему. Независимо от числа кристаллов льда (твердых тел) все они составляют одну твердую фазу. Однородная система является гомогенной. Вещества того же химического состава в твердом агрегатном состоянии могут иметь совершенно разные свойства (алмаз, графит и карбин – разные кристаллические формы углерода), так как фазовое состояние их различно.носителем свойств немолекулярных кристаллов является фаза, что имеет принципиальное значение для полупроводников.

В химической термодинамике рассматриваются только **макроскопические системы**, состоящие из очень большого числа частиц - поскольку только к этим системам применимы такие понятия как температура, давление, теплота и некоторые другие.

Взаимодействие системы с окружающей средой может происходить путём обмена **энергией** и **веществом**.

Система, которая, при взаимодействии с окружающей средой, обменивается с ней веществом и энергией, называется **открытой** или **не замкнутой**.

Если имеет место только обмен энергией, то система называется **закрытой** или **замкнутой**. Поскольку в такой системе отсутствует обмен

веществом с окружающей средой, то масса системы остается неизменной, но объем может изменяться, так как оболочка закрытой системы нежесткая.

В том случае, когда системой не осуществляется ни один из перечисленных видов взаимодействий (нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией), то она называется **изолированной**. Масса, внутренняя энергия и объем изолированной системы остаются постоянными.

Состояние системы. Состояние системы характеризуется совокупностью всех ее физических и химических свойств, таких как масса, объем, давление, температура, химический состав, и др.

Параметрами состояния называются те свойства системы, которых оказывается достаточно для однозначной характеристики её состояния. Иногда возможные состояния системы удается описать с помощью **уравнений состояния**, в которых параметры состояния выступают в роли независимых переменных. В этом случае для системы не обязательно знать все параметры состояния, так как они взаимосвязаны.

Свойства системы подразделяются на две группы: **экстенсивные** и **интенсивные**. Экстенсивным называется свойство, которое зависит от количества вещества (пропорционально массе), например: объём, теплоемкость, энтропия и т.д. Интенсивным называют свойство, которое от количества вещества не зависит, например плотность, удельная теплоемкость и т.п.

Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит только от её начального и конечного состояния и не зависит от пути (способа) перехода, называются **функциями состояния**. Другими словами, функция, например, $f(P, V, T)$, является функцией состояния, если её изменение не зависит от того, как и через какие промежуточные стадии протекает процесс, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое, зависит от пути (способа) перехода, называются **функциями процесса**. Для функции процесса её изменение зависит от того, как и через какие промежуточные стадии осуществляется процесс.

Внутренняя энергия. Внутренняя энергия (обозначается латинской буквой U) представляет собой функцию состояния, которая характеризует общий запас энергии системы и включает в себя все виды энергий

движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул и др. Но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия, определяемая ее положением в поле внешних сил.

Работа и теплота. Работа (W) и теплота (Q) – две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

Работа, совершаемая системой, обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе.

Работа – макроскопическая форма передачи энергии. Работа характеризует обмен энергией в форме кинетической энергии направленного (упорядоченного) движения частиц и является мерой энергии, передаваемой от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

В рамках учебной программы здесь будут рассмотрены процессы, в которых единственной формой работы является работа расширения или сжатия газа. Работу, совершаемую расширяющимся газом при перемещении поршня (в отсутствие трения), можно выразить как произведение давления на изменение объема (см. Рисунок 1).

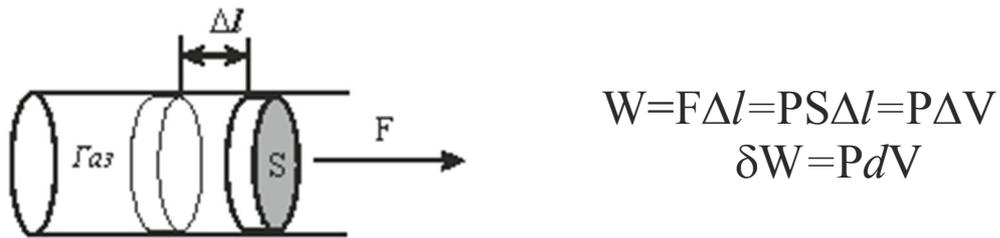


Рисунок 1 – Работа, совершаемая расширяющимся газом

Теплота является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т.е. **путем теплообмена**. Теплообмен - микроскопическая, т.е. неупорядоченная, форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Направление передачи теплоты определяется температурой.

Понятия теплоты и работы применимы только к процессам, но не к состоянию системы. **Теплота и работа являются функциями процесса.**

Термодинамические процессы. Всякое изменение параметров состояния называется **процессом**.

Все процессы условно подразделяют на **самопроизвольные (спонтанные)** и **несамопроизвольные**. В отличие от несамопроизвольных самопроизвольные или естественные процессы для своего осуществления не требуют подвода в систему энергии извне (из

окружающей среды или другой системы). В изолированных системах могут протекать лишь самопроизвольные процессы.

Один из постулатов химической термодинамики гласит: **Самопроизвольно протекающий процесс в конечном итоге приводит систему в состояние равновесия.**

Если процесс осуществляется при неизменной температуре ($T = \text{const}$), его называют **изотермическим**. Процесс, протекающий при постоянном давлении ($P = \text{const}$) называется **изобарным**, а если $V = \text{const}$ - **изохорным**. Когда одновременно поддерживаются неизменными либо давление и температура ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$), либо объём и температура ($V = \text{const}$ и $T = \text{const}$), такой процесс называют, соответственно, **изобарно-изотермическим** или **изохорно-изотермическим**. Если неизменной остаётся энтропия – **изоэнтропийным**, и т.д.

Процесс, протекающий без теплообмена с окружающей средой называется **адиабатическим**.

Круговым (циклом) называют процесс, в ходе которого происходит последовательный ряд изменений параметров состояния, заканчивающийся возвращением этих параметров к их первоначальным значениям.

1.1 РАВНОВЕСНЫЙ И ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕССЫ

Равновесным (или **квазистатическим**) называется процесс, в котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний. При использовании этого термина предполагается, что состояние равновесия существует как внутри системы (между отдельными ее частями), так и на границе раздела с окружающей средой. Процессы в окружающей среде могут быть любыми (в том числе и неравновесными).

В том случае, если процессы в системе и окружающей среде протекают равновесно и имеется возможность возвращения системы из промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы в окружающей среде не осталось никаких изменений, то **равновесный процесс** в системе называется **обратимым**.

Равновесные и обратимые процессы могут протекать только бесконечно медленно. Все реальные процессы идут с конечной скоростью и таковыми не являются. Необходимость и важность введения в термодинамическую науку этих понятий объясняется тем, что расчетные соотношения, основанные на законах термодинамики, могут быть найдены именно для равновесных обратимых процессов.

Принципиальной особенностью таких процессов является то, что работа совершаемая системой в ходе обратимого процесса (при переходе из начального состояния в конечное) является **максимальной**, а работа затрачиваемая на обратный перевод системы в исходное состояние - **минимальной**.

Равновесное состояние системы. Считают, что система находится в состоянии равновесия, если:

- 1) значения всех её параметров состояния одинаковы в любой её точке и постоянны (неизменны) во времени;
- 2) в системе отсутствуют потоки вещества и энергии;
- 3) это состояние не поддерживается за счет протекания какого-либо внешнего процесса.

При термодинамическом равновесии одновременно выполняются условия термического, механического и химического равновесия в системе, а также отсутствуют градиенты концентрации веществ в фазах системы и, следовательно, процессы диффузии. Переход из неравновесного состояния в равновесное называется **релаксацией** и является неравновесным процессом.

Системы, находящиеся в **истинном** (устойчивом) **равновесии**, называются **стабильными** (например, эквимолекулярная система газов CO_2 , H_2 , CO и H_2O над катализатором при 810°C сохраняется сколь угодно долго в этих условиях). Небольшой относительной устойчивостью обладают **метастабильные системы**, находящиеся в состоянии **ложного** (заторможенного) **равновесия** (гремучая газовая смесь 2H_2 и O_2 , пересыщенные пар и раствор. Переохлажденная жидкость размораживается обычно слабым внешним воздействием, вызывающим необратимый процесс перехода в стабильное состояние).

При изучении законов термодинамики наиболее наглядными являются газовые системы.

1.2 ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Газ состоит из молекул (атомов, в случае He, Ne, Ar, Kr и т.п.),двигающихся хаотически с большими скоростями. Молекулы сталкиваются друг с другом и стенками занимаемой емкости, в результате чего возникает давление. Газы легко сжимаются, поскольку собственный объем их молекул мал.

В основе модели идеального газа лежат следующие допущения: взаимодействие между молекулами газа, а также их размеры по сравнению с межчастичными расстояниями пренебрежимо малы.

Идеальный газ - это предельное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении. Термином «идеальный газ» обозначается газ, свойства которого описываются законами идеальных газов.

Для идеального газа параметры состояния связаны **уравнением Клапейрона - Менделеева**:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = n \cdot R \cdot T, \quad (1.1)$$

где m – масса газа;

M – молярная масса газа;

P – давление;

T – температура;

V – объём газа;

$R = 8.31$ Дж/(моль·К) - универсальная газовая постоянная;

n - количество вещества газа.

Уравнение (1.1) обобщает и включает в себя следующие газовые законы: Авогадро, Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.

Закон Гей-Люссака - Джоуля. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, но не зависит от объема и давления:

$$U = f(T), \text{ но } U \neq f(P, V) \quad (1.2)$$

Смесь идеальных газов. Если общее давление газовой смеси невелико, то каждый газ будет оказывать своё давление, причем такое, как если бы он один занимал весь объём. Это давление называется **парциальным**.

Закон Дальтона: Полное наблюдаемое давление (P) для газовой смеси равно сумме парциальных давлений (p_i) всех газов, входящих в её состав.

$$P = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i, \text{ но } p_i = n_i \cdot R T / V \quad (1.3)$$

следовательно

$$P = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^N n_i \quad (1.4)$$

Реальные газы. Экспериментальные исследования показали, что реальные газы не подчиняются законам идеальных газов. Уравнение (1.1)

ни для одной реальной газовой системы в точности не выполняется. Однако, отклонения от идеальных свойств для реальных газов тем меньше, чем меньше давление и выше температура.

Для газов с низкой температурой конденсации (He, H₂, Ne, и даже O₂, N₂, Ar, CO, CH₄,) при давлениях до 50 атмосфер отклонения от свойств идеального газа не превышают 5 %, а при давлениях до 10 атм. - 2 %. В то же время для легко конденсирующихся газов (CO₂, SO₂, Cl₂, CH₃Cl) эти отклонения уже при атмосферном давлении составляют до 2 ÷ 3 %.

Мерой отклонений реальных газов от свойств идеального газа может служить молярный объём. Известно, что при давлении 101320 Па (760 мм.рт.ст.) и температуре 273,15 К для идеального газа молярный объём равен $V_n = 22,414$ л/моль, что следует из закона Авогадро.

Для описания свойств реальных газов предложено множество уравнений состояния, первым из них было **уравнение Ван-дер-Ваальса** (1873):

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (1.6)$$

где произведение $(a \cdot n^2)$ - учитывает взаимное притяжение молекул газа, а эмпирический коэффициент b - их собственный объём. Как видно, при низких давлениях и высоких температурах уравнение Ван-дер-Ваальса обращается в выражение (1.1).

В настоящее время для составления справочных таблиц свойств реальных газов наиболее точные данные получают с помощью уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина.

1.3 ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкостью называется отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.7)$$

Т.е. теплоемкость это количество энергии, которое в форме теплоты необходимо подвести к системе или отвести от неё для изменения температуры на 1 градус.

При этом предполагается, что в исследуемом интервале температур при измерении теплоемкости нагревание или охлаждение системы не сопровождается: химическими реакциями, превращением вещества из одного агрегатного или фазового состояния в другое,

совершением полезной работы. Величины теплоёмкостей веществ при различных условиях приводятся в справочниках.

Различают среднюю (1.7) и истинную теплоёмкости. Истинная теплоёмкость равна пределу, к которому стремится отношение (1.7) при бесконечном уменьшении интервала температур

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.8)$$

Теплоёмкость не является параметром состояния системы, так как зависит от пути процесса. В зависимости от выбранного способа измерения (проведения процесса) различают теплоёмкость **изобарную** (при $P = \text{const}$, условное обозначение C_p) и **изохорную** (при $V = \text{const}$, условное обозначение C_v).

Согласно первому началу термодинамики, как будет показано ниже, истинные изобарная и изохорная теплоёмкости равны первым производным соответственно от энтальпии и внутренней энергии по температуре

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x}, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,x}, \quad (1.9)$$

где x означает постоянство всех остальных параметров состояния.

Для идеального газа: $C_p = C_v + R$;

где R – универсальная газовая постоянная.

Теплоёмкость, рассчитанная на единицу массы вещества (грамм или килограмм), называется **удельной**, а на единицу количества вещества (моль) – **молярной**.

1.4 НУЛЕВОЙ ЗАКОН И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В основе химической термодинамики лежат законы, которые нельзя вывести из других более общих законов. Термодинамические законы, чаще всего называемые началами термодинамики, являются постулатами. Однако их можно считать твердо установленными фундаментальными законами природы, поскольку многовековой житейский, производственный и научный опыт человечества показал, что процессы, противоречащие этим постулатам, никогда не наблюдаются.

На основании этих постулатов логическим путем выводятся многие другие закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ.

Нулевой закон термодинамики, называемый также законом транзитивности теплового равновесия в 1931 г. сформулировал английский физик-теоретик Р.Фаулер:

Если системы А и В каждая находятся в тепловом равновесии с системой С, то можно утверждать что А и В находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Этот постулат лежит в основе измерений температуры. Из нулевого начала термодинамики следует, что для каждой из контактирующих систем существует уравнение состояния вида $f(P, V, T) = 0$.

Первый закон (первое начало) термодинамики представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии:

Энергия не творится из ничего и не исчезает бесследно, а только превращается из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

Первое начало термодинамики - это количественная формулировка закона сохранения и превращения энергии.

Для **закрытой системы** первое начало может быть сформулировано следующим образом: **В любом процессе изменение внутренней энергии закрытой системы равно разности между количеством подведённой теплоты и количеством совершенной работы.** То есть

$$\Delta U = Q - W \quad (1.10)$$

или для бесконечно малого изменения внутренней энергии

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.11)$$

В случае **изолированной системы**, когда нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией, а потому $\delta Q = 0$ и $\delta W = 0$, в соответствии с (1.11) получим

$$dU = 0 \quad \text{или} \quad U = \text{const}, \quad (1.12)$$

т.е. внутренняя энергия изолированной системы - величина постоянная.

Для **открытых систем** надо учитывать, что внутренняя энергия - величина экстенсивная и зависит от массы системы, поэтому первый закон термодинамики принимает вид :

$$\Delta U = Q - W \pm E_m \quad \text{и} \quad dU = \delta Q - \delta W \pm dE_m \quad (1.13)$$

где E_m - энергия, связанная с изменением массы системы.

В рамках химической термодинамики рассматриваются процессы, связанные с превращениями теплоты и работы, поэтому равенство (1.10) для **закрытой** системы часто представляют в виде

$$Q = \Delta U + W \quad (1.14)$$

а дифференциальное уравнение (1.11), соответственно, как

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.15)$$

Величина работы включает в себя несколько составляющих, чаще всего её подразделяют на две части: работу расширения (сжатия) газа, равную произведению $P \cdot \Delta V$, и полезную работу (W'):

$$W = P \cdot \Delta V + W' \quad (1.16)$$

Следовательно (1.14) и (1.15) принимают вид

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V + W' \text{ или } \delta Q = dU + P \cdot dV + \delta W', \quad (1.17)$$

Обычно при протекании химических процессов единственным видом работы является работа расширения, поэтому согласно (1.17) при $\delta W' = 0$:

$$\delta Q = dU + P \cdot dV \quad (1.18)$$

Итак, согласно первому началу термодинамики теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы против внешнего давления.

О системе знаков для термодинамических величин: положительной считают теплоту, подведенную к системе, а отрицательной - отведенную от нее.

Изменение внутренней энергии при переходе из состояния 1 в состояние 2 в термодинамике обозначают ΔU и находят как разность:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.19)$$

Поэтому увеличение внутренней энергии будет положительным ($\Delta U > 0$ при $U_2 > U_1$), а уменьшение - отрицательным ($\Delta U < 0$ при $U_2 < U_1$).

Работу, совершенную системой, например, работу расширения, считают положительной, а совершаемую над системой, например, работу сжатия, отрицательной.

Теплота и работа являются функциями процесса, их изменение зависит от пути протекания процесса. Бесконечно малые величины теплоты и работы не обладают свойствами полного дифференциала. Именно поэтому в выражениях, подобных (1.11), (1.13), (1.15), (1.17) и

(1.18), для обозначения элементарной теплоты δQ и работы δW используется строчная греческая буква « δ ».

Внутренняя энергия, напротив, является **функцией состояния**, поэтому для обозначения её бесконечно малого изменения используется знак дифференциала (dU).

1.5 ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим первое начало термодинамики применительно к процессам, в которых может совершаться только работа расширения (или сжатия) идеального газа.

1.5.1 Изотермическое обратимое расширение идеального газа

В соответствии с законом Гей-Люссака - Джоуля (1.2) в изотермических условиях ($T = \text{const}$) изменение внутренней энергии равно нулю $dU_T = 0$. Тогда для изотермического расширения газа из выражения (1.18) следует

$$\delta Q_T = \delta W_T = P \cdot dV \quad (1.20)$$

Вся теплота, подведенная к идеальному газу в изотермическом процессе, идет на совершение работы расширения. Работа обратимого изотермического процесса совершается только за счет подведенной теплоты.

Интегрируя (1.20) получим формулу для расчета работы расширения идеального газа в изотермическом процессе:

$$W_T = \int_1^2 P \cdot dV \quad \text{но} \quad PV = n \cdot RT, \quad P = \frac{n \cdot RT}{V} \quad (1.21)$$

$$W_T = \int_1^2 \frac{n \cdot RT}{V} dV = n \cdot RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = n \cdot RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

В соответствии с законом Бойля-Мариотта при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$, тогда получим

$$\boxed{W_T = n \cdot RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (1.22)$$

1.5.2 Изохорный процесс

В этом случае $\Delta V = 0$, поэтому работа при $W' = 0$ изохорного процесса $W = P \cdot \Delta V = 0$ и, следовательно, выражение (1.18) примет вид:

$$\delta Q_V = dU \text{ или } Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.23).$$

Вся теплота, подведенная к закрытой системе в изохорном процессе, расходуется на увеличение внутренней энергии. Тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии. Так как $Q_V = \Delta U$, а ΔU - функция состояния, то это означает, что в изохорных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

Так как

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \text{ то } C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

следовательно

$$\delta Q_V = C_V \cdot dT = dU, \quad Q_V = \Delta U = \int_1^2 dU \quad (1.24)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = \bar{C}_V (T_2 - T_1), \quad (1.25)$$

если $C_V \neq f(T)$,

$$Q_V = \Delta U = \bar{C}_V \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.26)$$

В химической термодинамике изменение внутренней энергии для реакции определяется как $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$, поэтому если $U_{\text{нач}} < U_{\text{кон}}$, то $\Delta U > 0$ - реакция является эндотермической, идёт с поглощением тепла и приводит к увеличению внутренней энергии. Если $U_{\text{нач}} > U_{\text{кон}}$, $\Delta U < 0$, реакция экзотермическая, т.е. теплота выделяется за счет убыли внутренней энергии.

1.5.3 Изобарный процесс

Для работы изобарного расширения идеального газа, учитывая уравнение Клапейрона-Менделеева, получим

$$W_p = P \cdot \Delta V = \int_1^2 P \cdot dV = P(V_2 - V_1) = \int_1^2 n \cdot R \cdot dT = n \cdot R(T_2 - T_1) \quad (1.27)$$

Как видно, универсальная газовая постоянная равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при увеличении температуры на один градус.

Вернемся к выражению (1.18) : $\delta Q_p = dU + P \cdot dV$. Поскольку $P = const$, то давление можно внести под знак дифференциала: $\delta Q_p = dU + d(PV)$, тогда $\delta Q_p = d(U + PV)$, где функцию под знаком дифференциала в

правой части условно обозначают латинской буквой H . Эта функция $H = U + P \cdot V$ — называется **энтальпией**. Термин «энтальпия» введен Калимеринг-Ооннесом (1909) и в переводе с древнегреческого означает «теплосодержание». Энтальпия системы и источника работы, который оказывает на систему давление, равное однородному давлению (P) внутри системы.

Для теплового эффекта изобарного процесса получим выражение:

$$\delta Q_p = dH \quad (1.28)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Разность между H и U составляет энергия, равная произведению независимых параметров состояния (P и V).

Теплота, подводимая при неизменном давлении к закрытой системе равна изменению энтальпии, т.е. в изобарных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

После интегрирования (1.28) получим:

$$Q_p = \Delta H,$$

где $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}}$.

Если система поглощает энергию - процесс эндотермический ($\Delta H > 0$), выделяет - экзотермический ($\Delta H < 0$).

Поскольку $C = \frac{\delta Q}{dT}$, то $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$, следовательно,

$$\delta Q_p = dH = C_p \cdot dT, \quad Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$$

Если $C_p \neq f(T)$, то

$$Q_p = \Delta H = \bar{C}_p \cdot (T_2 - T_1).$$

1.5.4 Изобарно-изотермический процесс

Работа расширения (сжатия) газа в изобарно-изотермическом процессе ($P = \text{const}$ и $T = \text{const}$) равна

$$\delta W_{p,T} = P \cdot dV = RT \cdot dn \quad (1.29)$$

так как объем изменяется только за счет изменения количества вещества

$$PV = n \cdot RT \Rightarrow P \cdot dV = RT \cdot dn$$

Конечная полная работа

$$W_{p,T} = P \cdot \Delta V \text{ (если число молей газа не изменяется)}$$

$$W_{P,T} = RT \cdot \Delta n \text{ (если число молей газа изменяется)}$$

Рассмотрим процесс расширения (или сжатия).

а) при испарении (или возгонке) количество вещества не изменяется. Следовательно $W_{P,T} = P \cdot \Delta V$, но $\Delta V = V_{\text{газ}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{газ}}$

Например, для 1 моль H_2O при нормальных условиях:

$$V_{\text{газ}} = 22400 \text{ см}^3 \text{ и } V_{\text{ж}} = 18 \text{ см}^3, \text{ то есть } V_{\text{газ}} \gg V_{\text{ж}}.$$

Тогда, с учетом того, что $V = \frac{n \cdot RT}{P}$, получим

$$W_{P,T} = \frac{P \cdot n \cdot RT}{P} = n \cdot RT \quad (1.30)$$

б) Рассмотрим химическую реакцию и подсчитаем Δn - приращение числа молей газообразных веществ в результате реакции при $P, T = \text{const}$ без совершения полезной работы ($W' = 0$).

При подсчете Δn учитываем только те вещества, которые при этих условиях находятся в газообразном состоянии:

1. $\text{H}_2 + 0.5 \cdot \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{исх}} = 0 - (1 + 0.5) = -1.5$ $W_{P,T} = -1.5 \cdot RT$

2. $\text{H}_2 + 0.5 \cdot \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ $\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{исх}} = 1 - 1.5 = -0.5$ $W_{P,T} = -0.5 \cdot RT$

Изобарный и изохорный тепловые эффекты химической реакции или фазового превращения связаны выражением

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta n_{\text{газ}} \cdot RT \quad (1.31)$$

При $\Delta n_{\text{газ}} = 0$ и для процессов в конденсированных системах $\Delta H_T \cong \Delta U_T$

1.6 ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ

Термохимия представляет собой один из разделов химической термодинамики, в котором объектом изучения являются тепловые эффекты процессов, теплоёмкости веществ и другие, связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путём измерений или вычислений) тепловых эффектов химических реакций и фазовых превращений. Другой важной задачей термохимии является изучение теплоёмкости веществ. Экспериментальным методом термохимии служит калориметрия.

Термохимические данные и выявленные закономерности используются для расчетов тепловых балансов химико-технологических процессов и выбора (в сочетании с другими термодинамическими

характеристиками) оптимальных условий их проведения. Термохимические исследования позволяют связать энергетические характеристики веществ с их составом, строением и реакционной способностью.

Кратко рассмотрим основные термодинамические понятия, определения, формулы, а затем в общем виде и на конкретных примерах - методы термохимических расчетов.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при необратимом проведении реакции в условиях, когда

- температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы ;
- давление или объем постоянны ($P = const$ или $V = const$);
- не совершается никакой другой работы, кроме работы расширения (сжатия), т.е. $W' = 0$.

1.6.1 Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики

Закон Гесса является основным законом термохимии:

Тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания (числа промежуточных стадий), а зависит лишь от начального и конечного состояний системы при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса остаются постоянными, а единственной формой работы является работа против внешнего давления.

Теплота химического процесса, протекающего в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях, приобретает свойства функций состояния, соответственно, внутренней энергии U или энтальпии H и равна $Q_p = \Delta H$, а $Q_v = \Delta U$. Поэтому только в изохорных и изобарных условиях проведения процесса закон Гесса выполняется строго ($W' = 0$). Однако при совершении системой полезной (немеханической) работы ($W' \neq 0$) теплота реакции может существенно зависеть от промежуточных стадий реакции. В отдельных случаях теплоты прямого химического превращения и процессов в электрохимическом элементе могут иметь разные знаки.

Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики. Покажем это на примере кругового процесса (цикла).

Если система совершила круговой процесс, вернувшись в исходное состояние, то изменения ее внутренней энергии и энтальпии как функций

состояния равны нулю, а значит алгебраическая сумма балансов теплоты и работы равна нулю:

$$\Delta_o U = \Delta_o H = \Sigma_o Q_i + \Sigma_o W_i = 0$$

Отсюда следует закон Гесса: если

$$\Delta_o U = \Delta_o H = 0 \text{ и } \Sigma_o W_i = 0, \text{ то } \Sigma_o Q_i = 0.$$

Иными словами, если система совершила круговой физико-химический процесс и **баланс работы равен нулю**, то баланс тепла равен нулю.

В термохимических расчетах удобно использовать **термохимические уравнения**, в которых у химической формулы каждого вещества кратко указывается его состояние (агрегатное, фазовое, в растворе) и в конце уравнений записывается соответствующее изменение ΔH или ΔU (кДж). С термохимическими уравнениями, как и с алгебраическими, возможны те же арифметические действия.

Закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные тепловые эффекты химических реакций исходя из известных величин тепловых эффектов небольшого числа реакций, таких как, например, реакции образования сложных веществ из простых или реакции сгорания в кислороде (фторе). При таких расчётах используются справочные данные по энтальпиям (теплотам) образования и сгорания веществ.

Теплотой образования сложного вещества (химического соединения) называется тепловой эффект образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых при данных условиях модификациях.

В стандартных условиях теплоту (стандартную энтальпию) образования принято обозначать следующей комбинацией символов - $\Delta H^\circ_{f,298}$, где подстрочный символ f - сокращение от английского слова *formation* - образование, а другие значки указывают: « $^\circ$ » - давление $P = 101325$ Па и температура $T = 298.15$ К.

Для простого вещества, взятого в наиболее устойчивых при стандартных условиях модификациях, теплота (энтальпия) образования приравнивается нулю.

$$\Delta H^\circ_{f,298} (\text{простого вещества}) = 0$$

Поскольку определить абсолютное значение энтальпии (внутренней энергии) **невозможно**, теплота образования простого вещества принята за условную точку отсчета тепловых эффектов.

Теплота сгорания вещества - тепловой эффект сгорания 1 моль данного вещества в избытке окислителя (кислорода или фтора) до определённых конечных продуктов окисления CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, N_2 , SO_2 , и если в соединении присутствовали галогены, они превращаются в галогеноводород HHal (где галоген $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Энтальпия сгорания условно обозначается как $\Delta H_{\text{c},298}^\circ$, где подстрочный символ «с» - от английского слова *combustion* - горение. Стандартные условия: температура $T = 298.15 \text{ K}$ и давление $P = 101325 \text{ Па}$ обозначены, соответственно, подстрочным символом «298» и надстрочным символом «°».

Энтальпия сгорания указанных продуктов окисления в стандартных условиях принята равной нулю и является условной точкой отсчёта тепловых эффектов:

$$\Delta H_{\text{c},298}^\circ(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \text{N}_2, \text{SO}_2, \text{HHal}, \text{где Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}) = 0$$

В рядах сходных соединений величины $\Delta H_{\text{f},298}^\circ$, $\Delta H_{\text{c},298}^\circ$ и $\Delta G_{\text{f},298}^\circ$ изменяются закономерно. Так, молярно - эквивалентные энтальпии образования хлоридов ЭCl_n периодически зависят от порядкового номера элемента Э в периодической системе.

1.6.2 Выводы и следствия из закона Гесса

1. Энтальпия образования химического соединения не зависит от способа получения этого соединения ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB} \quad \Delta H_{\text{f}}$).

2. Энтальпия разложения соединения до тех же исходных веществ, из которых оно было получено, равна энтальпии образования с противоположным знаком. Тепловые эффекты прямой и обратной реакций одинаковы по величине и противоположны по знаку.



3. Если из двух разных систем в результате разных изобарных процессов образуются одинаковые продукты, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна энтальпии перехода первой системы во вторую (см. Рисунок 2).

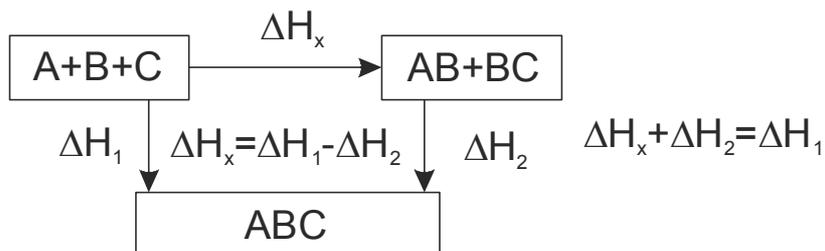


Рисунок 2 – Схема пути реакции

4. Если, наоборот, совершается переход из одинаковых начальных состояний в ходе различных изобарных процессов к различным конечным состояниям, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна энтальпии перехода из одного конечного состояния в другое (см. Рисунок 3).

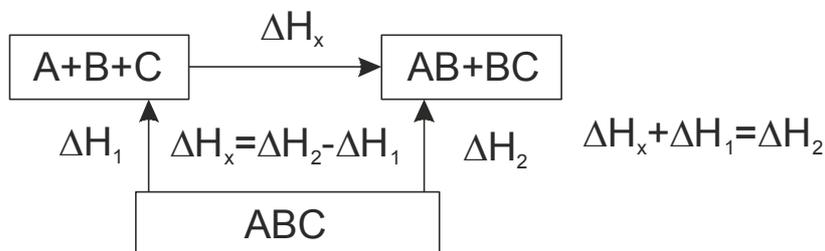


Рисунок 3 – Схема пути реакции

Можно показать, что для расчета теплового эффекта химической реакции вида



можно воспользоваться справочными данными по энтальпиям (теплотам) образования или сгорания веществ, участвующих в реакции.

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Согласно этому следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции (**) в стандартных условиях равен

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [c \cdot \Delta H_{f,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f,298,D}^{\circ}] - [a \cdot \Delta H_{f,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f,298,B}^{\circ}] \quad (1.32)$$

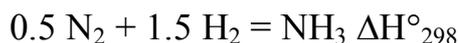
6. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Таким образом тепловой эффект химической реакции (**) можно рассчитать по энтальпиям сгорания исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [a \cdot \Delta H_{c,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{c,298,B}^{\circ}] - [c \cdot \Delta H_{c,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{c,298,D}^{\circ}] \quad (1.33)$$

Рассчитываемое значение теплового эффекта зависит от вида записи уравнения реакции:





а также от агрегатного (фазового) состояния веществ, участвующих в реакции.

1.6.3 Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа

Пользуясь законом Гесса и его следствиями можно вычислять тепловые эффекты при тех температурах, для которых известны энтальпии образования или сгорания для всех участвующих в реакции веществ. В справочниках эти величины обычно приводятся для $T = 298 \text{ K}$. Для того, чтобы рассчитать тепловой эффект при других значениях температуры, нужно знать вид зависимости $\Delta H = f(T)$. Рассмотрим реакцию вида: $\nu_1 \cdot A_1 + \nu_2 \cdot A_2 \rightarrow \nu_3 \cdot A_3$ (см. Рисунок 4), где ν_1, ν_2, ν_3 - стехиометрические коэффициенты, а ΔH_T и $[\Delta H_T + d(\Delta H_T)]$ тепловой эффект реакции при двух температурах T и $(T + dT)$, отличающихся на бесконечно малую величину dT , символами $C_p(A_i)$ обозначены истинные изобарные теплоёмкости реагирующих веществ.

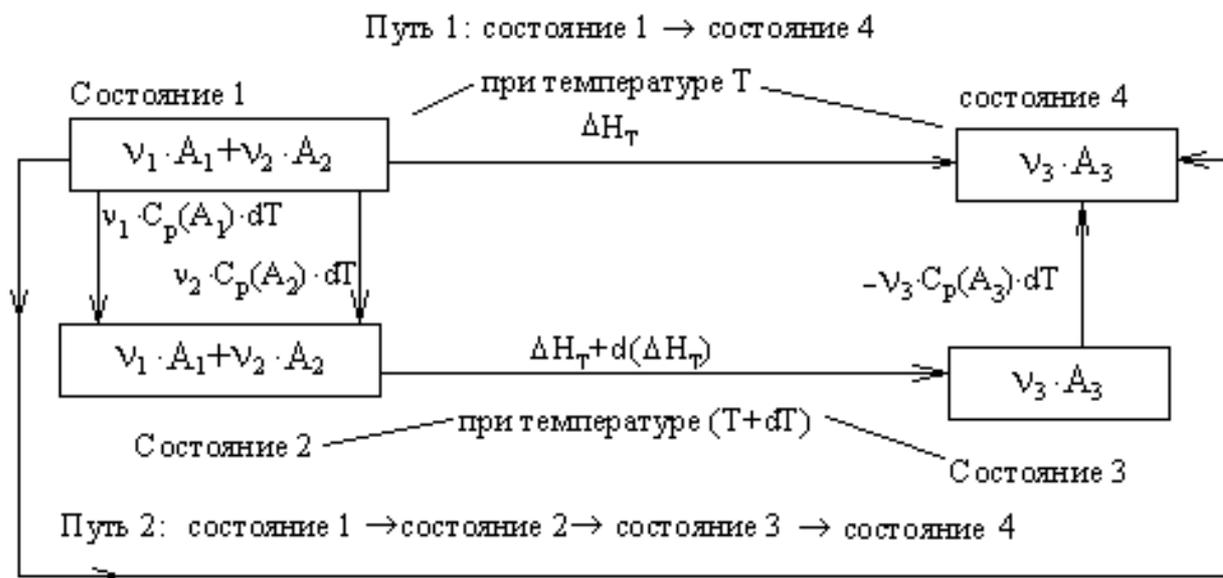


Рисунок 4 – Схема реакции $\nu_1 \cdot A_1 + \nu_2 \cdot A_2 \rightarrow \nu_3 \cdot A_3$

В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_T = \nu_1 \cdot C_p(A_1) \cdot dT + \nu_2 \cdot C_p(A_2) \cdot dT + \Delta H_T + d(\Delta H) - \nu_3 \cdot C_p(A_3) \cdot dT$$

$$d(\Delta H) = \nu_3 \cdot C_p(A_3) \cdot dT - [\nu_1 \cdot C_p(A_1) \cdot dT + \nu_2 \cdot C_p(A_2) \cdot dT]$$

$$d(\Delta H)/dT = \nu_3 \cdot C_p(A_3) - [\nu_1 \cdot C_p(A_1) + \nu_2 \cdot C_p(A_2)]$$

Полученное выражение показывает, что производная от теплового эффекта по температуре равна изменению теплоёмкости системы в результате химической реакции

$$\frac{d(\Delta H_T)}{dT} = \sum_{i=1}^N [v_i \cdot C_{P_i}]_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^M [v_j \cdot C_{P_j}]_{\text{исх.в-в}} = \Delta C_P \quad (1.34)$$

Как видно, изменение теплоёмкости в ходе реакции ΔC_P является температурным коэффициентом теплового эффекта

$$\boxed{\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P}, \quad (1.35)$$

который (согласно 1.34) равен разности сумм молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов из уравнения реакции). Уравнение (1.35) является математической формулировкой закона Кирхгофа (в дифференциальной форме) для изобарных условий проведения реакции.

Для реакции в изохорных условиях, учитывая что

$$\delta Q_V = dU = C_V dT \quad \frac{dU}{dT} = C_V \quad \frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V$$

$$\Delta C_V = \sum_{i=1}^N [v_i \cdot C_{V_i}]_{\text{прод.}} - \sum_{j=1}^M [v_j \cdot C_{V_j}]_{\text{исх.в-в}}$$

математическая формулировка закона Кирхгофа имеет вид:

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V \quad (1.36)$$

Из закона Кирхгофа следует, что температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению (в результате реакции) теплоемкости системы.

Проанализируем, как изменится тепловой эффект реакции с ростом температуры, учитывая, что большинство химических реакций осуществляется при постоянном давлении.

Характер зависимости теплового эффекта от температуры определяется знаком температурного коэффициента теплового эффекта (ΔC_P):

1. Если $\Delta C_P = 0$, то производная $d(\Delta H)/dT = 0$ и, следовательно, **тепловой эффект реакции не зависит от температуры** $\Delta H_T = \text{const} \neq f(T)$.

2. Если температурный коэффициент теплового эффекта реакции больше нуля ($\Delta C_p > 0$), то и производная $d(\Delta H)/dT > 0$ является положительной величиной. Следовательно, **тепловой эффект реакции с ростом температуры увеличивается** (см. Рисунок 5).

3. При отрицательном значении температурного коэффициента ($\Delta C_p < 0$) у производной такой же знак $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$, и, следовательно, **тепловой эффект реакции с ростом температуры уменьшается** (см. Рисунок 5).

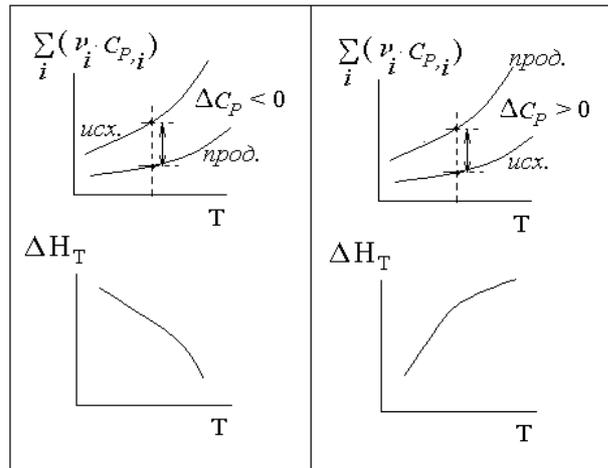


Рисунок 5 – Зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

4. Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции может иметь при различных температурах разные знаки, как это показано на рисунке 6. В этих случаях на зависимостях $\Delta H_T = f(T)$ появляются экстремумы.

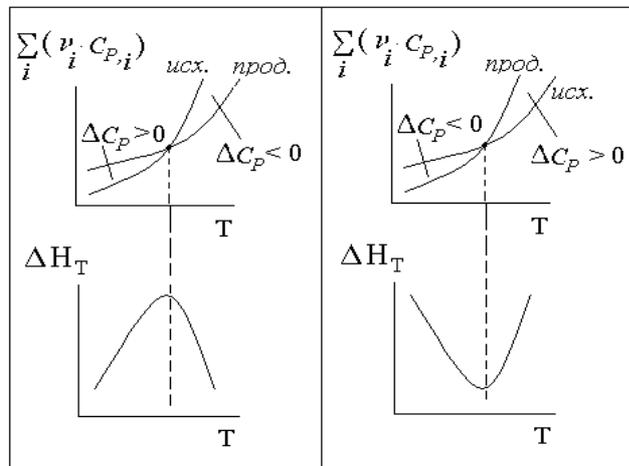


Рисунок 6 – Зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

5. Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции может иметь при различных температурах разные знаки, как это показано на рисунке 6. В этих случаях на зависимостях $\Delta H_T = f(T)$ появляются экстремумы.

Формулы для расчета изобарного теплового эффекта при любой заданной температуре T можно получить, проинтегрировав уравнение (1.35) в пределах от 298 до T :

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad (1.37)$$

На рисунке 7 показано, что интегрирование температурного коэффициента теплового эффекта химической реакции может быть интерпретировано как нахождение площади под кривой зависимости $\Delta C_p = f(T)$.

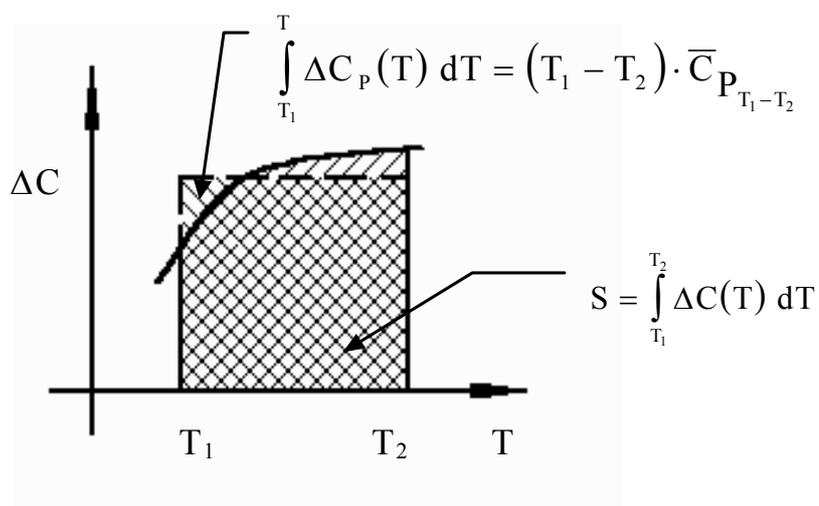


Рисунок 7 – Зависимость температурного коэффициента теплового эффекта химической реакции от температуры

Тогда

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT$$

В стандартных условиях ($P = 101325 \text{ Па}$)

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT$$

или

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) \cdot dT \quad (1.38)$$

Если в интервале от 298 до T происходят фазовые превращения, то следует учесть их теплоты

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} C'_p(T) \cdot dT + \sum \Delta H_{\text{ф.п.}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T C''_p(T) \cdot dT \quad (1.39)$$

Для реакции, протекающей при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры имеет вид

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V(T) \cdot dT \quad (1.40)$$

Зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 298 до 1000÷2000 К удовлетворительно описывается степенными рядами вида

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (1.41)$$

для неорганических веществ и

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.42)$$

для органических, где a , b , c и c' - коэффициенты, эмпирически подобранные для каждого вещества.

Расчеты с помощью истинных теплоемкостей относительно трудоемки, поэтому для приближенных вычислений часто пользуются величинами средних теплоемкостей. Средняя теплоемкость принимается величиной, не зависящей от температуры в интервале температур от T_1 до T_2 , т.е. постоянной величиной.

$$\bar{C}_{p, T_1-T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1}$$

В условном обозначении средней теплоёмкости указывают интервал температур, в котором её принимают не зависящей от температуры, например, $\bar{C}_{p, 298-T}$.

Интегральная форма уравнения Кирхгофа в этом случае принимает вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + (T - 298) \cdot \Delta \bar{C}_{p, 298-T} \quad (1.43)$$

где $\Delta \bar{C}_{P,298-T}$ - изменение средней (в интервале температур от 298 до T) изобарной теплоемкости в результате реакции. В этом случае в указанном температурном диапазоне $\Delta \bar{C}_{P,298-T} \neq f(T)$.

1.6.4 Тепловой эффект химической реакции в изохорных условиях

В особых условиях теплота приобретает свойства функции состояния : в изохорном процессе $\delta Q_V = dU$ ($Q_V = \Delta U$) и в изобарном $\delta Q_P = dH$ ($Q_P = \Delta H$), где $H = U + PV$.

Для идеальных газов $PV = n \cdot RT$ и $H = U + n \cdot RT$, где n - количество вещества газа. Тогда (при $T = \text{const}$) можно получить выражение, позволяющее производить расчет изохорного теплового эффекта при известном изобарном и наоборот:

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta n \cdot RT \quad (1.44)$$

Δn - разность сумм стехиометрических коэффициентов **газообразных** веществ, участвующих в химической реакции определяется как

$$\Delta n = \sum_{i=1}^N [\nu_i]_{\text{прод.}} - \sum_{j=1}^M [\nu_j]_{\text{исх.в-ва}} \quad (1.45)$$

2 ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Одной из важнейших задач химической термодинамики является выяснение принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного протекания химической реакции в рассматриваемом направлении. В тех случаях, когда становится ясно, что данное химическое взаимодействие происходить может, необходимо определить степень превращения исходных веществ и выход продуктов реакции, то есть полноту протекания реакции.

Предложены два метода определения возможности и направления протекания самопроизвольных процессов: метод факторов интенсивности и метод термодинамических функций.

1. Метод факторов интенсивности. Согласно этому методу, самопроизвольно процессы могут протекать в направлении выравнивания факторов интенсивности (охлаждение - выравнивание температуры, диффузия газов - выравнивание давления или концентрации). Равновесию соответствует состояние в котором значения фактора интенсивности одинаковы для всех частей системы. Однако данный метод имеет ограничения, он неприменим к однородным системам.

2. Метод термодинамических функций. В соответствии с этим методом, самопроизвольно может протекать лишь тот процесс, в ходе которого определенная термодинамическая функция достигает своего экстремального значения (минимума или максимума). Причем экстремум характерен для состояния равновесия системы. Для каждого конкретного случая подбирается своя функция, которая в ходе самопроизвольного процесса либо растет, либо уменьшается, достигая своего экстремального значения к моменту достижения системой состояния равновесия. Этот метод является более общим подходом.

Термохимические исследования показывают, что большинство химических реакций сопровождается экзотермическим эффектом. Так, например, стандартная энтальпия образования более чем 90 % неорганических соединений имеет отрицательное значение ($\Delta H_f < 0$). Следовательно, большая часть химических соединений обладает меньшей энергией, чем суммарный запас энергии простых веществ, из которых получены сложные вещества. Основываясь на этом наблюдении, французский химик Бертло и датский ученый Томсен предположили, что реакция идет в том направлении, которое сопровождается выделением теплоты (принцип Бертло-Томсена). Однако существование эндотермических реакций указывает на то, что величина теплового

эффекта не может служить универсальным критерием для выбора направления самопроизвольного процесса. Более того, в рамках первого начала термодинамики дать ответы на все эти вопросы не представляется возможным.

Направление протекания самопроизвольного процесса можно определить на основе второго закона или начала термодинамики, сформулированного, например, в виде постулата Клаузиуса:

Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, то есть, невозможен такой процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Предложено множество формулировок второго начала термодинамики, которые эквивалентны друг другу, поскольку приводят к одинаковым выводам. Наиболее простая из них - формулировка Томсона - Планка:

Невозможен вечный двигатель второго рода, то есть невозможна, такая периодически действующая машина, которая бы позволяла получать работу только за счет охлаждения источника тепла.

В термодинамике используется понятие **обратимых (квазистатических)** процессов. Термодинамическое понятие обратимого процесса не связано с направлением реакции (процесса), оно лишь указывает на определенный способ проведения реакции (процесса).

Обратимым называется процесс, который осуществляется таким способом, что имеется возможность возвращения системы в исходное состояние через те же самые промежуточные квазиравновесные состояния, которые он проходил в прямом направлении, и при этом ни в самой системе, ни в окружающей среде не останется никаких стойких изменений.

Термодинамически обратимыми можно, например, считать процессы: сжатия или расширения идеального газа, когда внешнее давление ($P_{вн}$) лишь на бесконечно малую величину отличается от давления газа ($P_{газ}$), т.е.: $P_{вн} \approx P_{газ}$; нагревания или охлаждения системы, если температура источника тепла - нагревателя ($T_{н}$) отличается от температуры теплоприемника - холодильника ($T_{х}$) на бесконечно малую величину, то есть когда $T_{н} \approx T_{х}$.

Термодинамически обратимые процессы могут протекать лишь бесконечно медленно. Поскольку предполагается, что система в ходе таких процессов проходит через непрерывный, последовательный ряд равновесных состояний (равновесными являются исходное, конечное и

все промежуточные состояния системы), то при обратимом протекании процесса работа расширения газа является максимальной.

2.1.1 Аналитическое выражение второго начала термодинамики

Согласно формулировке Томсона - Планка в работу превращается только часть теплоты и коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины не может быть равным единице.

В рамках второго начала термодинамики рассматривается процесс передачи тепла от источника - нагревателя, имеющего температуру T_H , к холодильнику с температурой T_X в обратимом процессе. В этом случае условия самопроизвольной передачи тепла обеспечивают максимально возможную работу. Рабочее тело служит для передачи тепла от нагревателя к холодильнику.

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно (термодинамически обратимо, а значит обеспечивающей получение максимальной работы) будет равен

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} < 1 \quad (2.1)$$

где Q_H - теплота, передаваемая от источника тепла к так называемому рабочему телу; Q_X - теплота, получаемая холодильником от рабочего тела, W - работа, производимая рабочим телом.

Если уравнение (2.1) записать как

$$1 - \frac{T_X}{T_H} = 1 - \frac{Q_X}{Q_H}, \text{ откуда } \frac{T_X}{T_H} = \frac{Q_X}{Q_H},$$

то после преобразований

$$\frac{Q_X}{T_X} - \frac{Q_H}{T_H} = 0 \text{ и } \sum \frac{Q_{обр}}{T} = 0,$$

то есть для обратимого процесса алгебраическая сумма приведённых теплот равна нулю.

Любой произвольный цикл можно представить состоящим из бесконечного количества циклов Карно, тогда

$$\sum \sum \frac{\delta Q_{обр}}{T} = 0 \text{ или } \oint \frac{\delta Q_{обр}}{T} = 0$$

Из математики известно, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то под знаком интеграла стоит функция, обладающая свойством полного дифференциала, т.е. являющаяся функцией состояния.

Эта функция состояния введена в термодинамику в 1865 году Клаузиусом и названа **энтропией**. Итак

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр.}} \quad (2.2)$$

Формула (2.2) является аналитическим выражением второго начала термодинамики для обратимого процесса, так как в основе рассмотрения лежал обратимый цикл Карно.

Теперь рассмотрим необратимый процесс. Поскольку энтропия это функция состояния, то её изменение (dS) не зависит от того, как протекает процесс (обратимо или необратимо). Теплота процесса, равная, согласно первому началу термодинамики, $\delta Q = dU + \delta W$, в обратимом процессе будет больше, чем в необратимом, поскольку

$$\delta W_{\text{обр}} = \delta W_{\text{max}} > \delta W_{\text{необр}}$$

$$\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$$

и, следовательно, тогда

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}} \quad (2.3)$$

Формула (2.3), представляет собой аналитическое выражения **второго начала термодинамики** для необратимого процесса.

В общем виде для обратимых и необратимых процессов второе начало термодинамики представляют в виде

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \quad (2.4)$$

Таким образом, **изменение энтропии равно приведённой теплоте, сообщенной системе в обратимом процессе, но превышает эту теплоту, если она получена системой в ходе необратимого процесса.**

Выражения вводят величины абсолютной термодинамической температуры (школа Кельвина, 1848).

Для изолированной системы $\delta Q = 0$, поэтому $dS \geq 0$. Всякий реальный самопроизвольный процесс всегда является необратимым и для него

$$dS > 0.$$

Следовательно, энтропия может играть роль критерия для выбора направления протекания самопроизвольного (спонтанного) процесса. Если изменение энтропии для процесса в изолированной системе больше

нуля (энтропия возрастает), то такой процесс может протекать самопроизвольно. Самопроизвольный процесс приводит систему в состояние равновесия. Стало быть, когда изолированная система в ходе самопроизвольного процесса приходит в состояние равновесия, энтропия достигает своего максимального значения.

В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии, а в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.

Если рабочая система термически не изолирована ($Q \neq 0$), то в ней могут протекать самопроизвольные физико-химические с уменьшением энтропии (с уменьшением количества газа, кристаллизация и др.). Однако всякое уменьшение энтропии рабочей системы (на величину ΔS) должно сопровождаться увеличением энтропии тел, находящихся во внешней среде и взаимодействующих с системой, на величину $\Delta S_{\text{внешн}}$, равную или превосходящую [5] уменьшение энтропии системы:

$$\Delta S_{\text{внешн}} \geq -\Delta S$$

В состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна и никакие макроскопические процессы в такой системе невозможны. Однако это не означает неизбежность «тепловой смерти» Вселенной (ошибочный вывод Р.Клаузиуса в 1865г. для бесконечно большой неизолированной системы – Вселенной).

Энтропия является термодинамическим свойством системы, а потому для описания состояния идеального газа наряду с давлением, температурой и объёмом добавляется ещё один параметр - энтропия. Это свойство присуще не только идеальным газам, но и любой другой термодинамической системе.

2.1.2 Энтропия и термодинамическая вероятность

Значения всех термодинамических параметров (давления, температуры, концентрации, плотности и др.) являются усредненным результатом беспорядочного (хаотичного) движения бесконечно большого числа частиц, из которых образованы все тела. Эти параметры теряют смысл в применении к одной или нескольким частицам.

Термодинамическую систему можно рассматривать как с точки зрения ее макросостояния, характеризуемого значениями макропараметров (давление, температура, объём, концентрация). Одно и то же макросостояние можно реализовать различным набором микросостояний. В термодинамике используется понятие **термодинамической вероятности** (Ω), которая равна числу микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. В отличие от

математической вероятности, которая всегда меньше или равна единице, термодинамическая вероятность является целым числом и $\Omega \geq 1$. Статистическая природа второго начала термодинамики находит отражение в том, что наиболее вероятный путь самопроизвольного процесса сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$), которая в изолированной системе достигает своего максимального значения в состоянии равновесия.

Одинаковый характер изменения величин Ω и S привел Больцмана к выводу о том, что энтропия является функцией термодинамической вероятности $S = f(\Omega)$ системы, а именно:

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (2.5)$$

где коэффициент пропорциональности является константой Больцмана.

2.1.3 Расчет изменения энтропии в различных процессах

Запишем первое начало термодинамики для обратимого процесса

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + \delta W_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad \delta Q_{\text{обр}} = dU + P \cdot dV \quad (2.6)$$

Если система состоит из 1 моля идеального газа, то из уравнения Клапейрона - Менделеева следует, что $P = RT/V$, и тогда

$$\delta Q_{\text{обр}} = dU + RT \cdot \frac{dV}{V} \quad (2.7)$$

Изменение внутренней энергии можно выразить через изохорную теплоёмкость $dU = C_V \cdot dT$

Тогда, с учетом того, что $dV/V = d \ln V$, для (2.7) получим

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V \cdot dT + RT \cdot d \ln V$$

или после деления левой и правой частей на температуру

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = C_V \cdot d \ln T + R \cdot d \ln V \quad (2.8)$$

$$\text{т.е. } dS = C_V \cdot d \ln T + R \cdot d \ln V \quad (2.9)$$

- Изменение энтропии при нагревании в изохорных условиях

Из выражения (2.9) при $V = \text{const}$ следует

$$dS = C_V \cdot d \ln T,$$

поскольку произведение $R \, d \ln V = 0$. Тогда для расчета изменения энтропии при нагревании от T_1 до T_2 получим

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot d \ln T \quad (2.10)$$

Если принять, что в интервале температур $T_1 \div T_2$ теплоёмкость от температуры не зависит $C_V \neq f(T)$ т.е. $C_V = const = \bar{C}_{V, T_1 \div T_2}$,

то

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{V, T_1 \div T_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = \bar{C}_{V, T_1 \div T_2} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.11)$$

где $\bar{C}_{V, T_1 \div T_2}$ - средняя изохорная теплоёмкость, принятая не зависящей от температуры в интервале от T_1 до T_2 .

Как видно из выражения (2.11), при нагревании ($T_2 > T_1$) системы энтропия возрастает $\Delta S > 0$, а при охлаждении ($T_2 < T_1$) - уменьшается $\Delta S < 0$.

- Изменение энтропии при нагревании в изобарных условиях

В изобарных условиях ($P = const$) теплота процесса равна изменению энтальпии и тогда в соответствии с (2.1) получим

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{обр.} = \frac{dH}{T} = \frac{C_P \cdot dT}{T} = C_P \cdot d \ln T$$

Тогда формула для расчета изменения энтропии при нагревании от температуры T_1 до T_2 примет вид:

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) \cdot d \ln T$$

Если в рассматриваемом интервале температур $T_1 \div T_2$ изобарная теплоёмкость от температуры не зависит $C_P \neq f(T)$ т.е.

$$C_P = const = \bar{C}_{P, T_1 \div T_2},$$

то

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{P, T_1 \div T_2} \cdot \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = \bar{C}_{P, T_1 \div T_2} \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.12)$$

Согласно (2.12) при нагревании ($T_2 > T_1$) системы в изобарных условиях энтропия возрастает $\Delta S > 0$, а при охлаждении ($T_2 < T_1$) - уменьшается $\Delta S < 0$.

- Изменение энтропии в процессе изотермического расширения (сжатия) идеального газа

В изотермических условиях выражение (2.9) примет вид $dS = R \cdot d \ln V$

Поэтому

$$\Delta S = S(V_2) - S(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} R \cdot d \ln V = R \cdot \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Согласно закону Бойля - Мариотта при $T = const$ и неизменной массе газа $P_1 V_1 = P_2 V_2$, откуда $V_2 / V_1 = P_1 / P_2$ и тогда

$$\Delta S_{V_1 \rightarrow V_2} = R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = R \cdot \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2.13)$$

Из (2.13) следует, что в процессе изотермического сжатия ($P_1 < P_2$ и $V_1 > V_2$) энтропия идеального газа уменьшается $\Delta S < 0$, а при расширении ($P_1 > P_2$ и $V_1 < V_2$) энтропия идеального газа растёт $\Delta S > 0$.

- Изменение энтропии при фазовых превращениях

Обратимые фазовые превращения (плавление, испарение, возгонка и др.) происходят при неизменных температуре и давлении. Поэтому для расчета изменения энтропии воспользуемся формулами, полученными для изотермического процесса, протекающего в изобарных условиях. В общем виде изменение энтропии при фазовом превращении равно

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (2.14)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и $T_{\text{ф.п.}}$ - энтальпия и температура фазового превращения.

При **плавлении** твёрдых веществ (**твёрдое** → **жидкость**)

$$\Delta S_{\text{пл.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}}$$

а поскольку $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$ и $T_{\text{пл.}} > 0$, то, следовательно, $\Delta S_{\text{пл.}} > 0$.

В процессах **испарения** жидкости (**жидкость** → **газ**) и **возгонки** (**сублимации**) твёрдых веществ (**твёрдое** → **газ**)

$$\Delta S_{\text{исп.}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{кип.}}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{возг.}} = \frac{\Delta H_{\text{возг.}}}{T_{\text{возг.}}}$$

Так как и в данном случае, $\Delta H_{исп.} > 0$, $T_{исп.} > 0$, $\Delta H_{возг.} > 0$, $T_{возг.} > 0$, то в результате испарения и возгонки $\Delta S > 0$.

В изотермических процессах плавления, испарения и возгонки (сублимации) энтропия увеличивается.

Энтропии кипения и плавления простых веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра элемента. Энтропию плавления неорганических кристаллов можно представить в виде суммы вибрационной, позиционной и электронной составляющих, определяемой изменением структуры и природы химических связей при плавлении.

- Изменение энтропии при взаимной диффузии (смешении) двух газов в изотермических условиях

Представим себе, что два газа (Газ 1 и Газ 2) занимают пространства, имеющие объёмы V_1 и V_2 . Пространства разделены непроницаемой перегородкой. Если перегородку убрать, то оба газа, взаимно диффундируя (смешиваясь), займут объём V , равный сумме V_1 и V_2 .

Для каждого газа изменение энтропии, связанное с изменением объёма (расширением), будет равно

$$\Delta S_1 = n_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) = n_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_2 = n_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V}{V_2}\right) = n_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right)$$

Изменение энтропии при смешении двух газов равно сумме этих величин, т.е.

$$\Delta S_{смеш.} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \cdot \left[n_1 \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) + n_2 \cdot \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right) \right] \quad (2.15)$$

Если учесть, что состав газовой смеси в мольных долях выражается как

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{и} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

то при $n_1 + n_2 = 1$ моль для энтропии смешения идеальных газов получим следующую формулу:

$$\Delta S_{смеш.} = -R \cdot [X_1 \cdot \ln X_1 + X_2 \cdot \ln X_2] \quad (2.16)$$

определяющую также энтропию смешения при образовании идеального жидкого раствора.

2.2 ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

2.2.1 Расчет абсолютной энтропии вещества

В отличие от внутренней энергии и энтальпии определение абсолютного значения энтропии оказывается возможным, хотя это и не следует из второго начала термодинамики. Эта возможность вытекает из тепловой теоремы Нернста и постулата Планка (третьего начала или закона термодинамики, принципа недостижимости $T = 0$ К).

В 1905 году Нернст, обобщив имевшиеся экспериментальные данные, сформулировал следующую закономерность:

Вблизи температуры абсолютного нуля ($T \rightarrow 0$ К) все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым её изменением), т.е. $\Delta S \rightarrow 0$ (тепловая теорема Нернста).

Планк в 1912 году сформулировал постулат, носящий его имя, следующим образом: **Энтропия идеального кристалла (не имеющего дефектов) простого вещества или соединения при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) равна нулю.** Поэтому значение энтропии идеально построенного кристалла при температуре абсолютного нуля является точкой отсчета этой термодинамической функции состояния:

$$S_{T=0 \text{ К}} (\text{идеал. кристалла}) = 0. \quad (2.17)$$

Постулат Планка доказан методами квантовой статистики. Энтропия реальных кристаллов, стекол и твердых растворов при $T = 0$ К больше нуля. Таким образом, энтропия вещества при температуре T равна

$$S_T^\circ = S_{T=0 \text{ К}}^\circ + \Delta S_{\text{нагр.}} = \Delta S_{\text{нагр.}}$$

изменению энтропии в ходе обратимого изобарного процесса нагревания от 0 К до температуры T .

Когда с веществом не происходит фазовых или агрегатных превращений это изменение (для 1 моля вещества) определяется из выражения

$$\Delta S_{\text{нагр.}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \cdot dT}{T} \quad (2.18)$$

Если в интервале температур от 0 К до T с веществом происходят фазовые или агрегатные превращения, то для вычисления абсолютной энтропии вещества при температуре T нужно знать его теплоемкости в

различных агрегатных (фазовых) состояниях, температуры и теплоты (энтальпии) этих превращений:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_{P,мв.} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_{P,ж.} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_{P,газ} \cdot dT}{T} \quad (2.19)$$

Если воспользоваться справочными данными для энтропии веществ в стандартных условиях, то значения при заданной температуре можно рассчитать по формуле

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \Delta S_{нагр.}^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_P(T) \cdot dT}{T} \quad (2.20)$$

2.2.2 Изменение энтропии при химическом превращении

Для определения изменения энтропии в результате химического превращения при заданной температуре T сначала производится расчет при стандартных условиях. Поскольку энтропия является функцией состояния, то при известных значениях абсолютной молярной энтропии веществ, участвующих в реакции



получим

$$\Delta S_{298}^\circ = [c \cdot S_{298,C}^\circ + d \cdot S_{298,D}^\circ] - [a \cdot S_{298,A}^\circ + b \cdot S_{298,B}^\circ] \quad (2.22)$$

Если необходимо определить изменение энтропии при температуре T , то для расчетов можно воспользоваться значениями средних (в интервале температур от 298 К до T) молярных теплоёмкостей, и тогда получим простое выражение

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \bar{C}_{P,298 \div T} \cdot \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad (2.23)$$

где

$$\Delta \bar{C}_{P,298 \div T} = [c \cdot \bar{C}_{P,298 \div T,C} + d \cdot \bar{C}_{P,298 \div T,D}] - [a \cdot \bar{C}_{P,298 \div T,A} + b \cdot \bar{C}_{P,298 \div T,B}] \quad (2.24)$$

В заключении этого раздела напомним, что энтропия является функцией состояния, поэтому её изменение (ΔS) не зависит от способа осуществления процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Следовательно, приведённые уравнения можно использовать для расчета ΔS в любом реальном процессе.

2.3 ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Большинство процессов в химической технологии осуществляется в изобарно-изотермических условиях ($P = const$, $T = const$) в закрытых аппаратах, которые можно рассматривать как закрытые системы.

Для закрытой системы согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dU + \delta W$. Работу можно представить в виде суммы

$$\delta W = \delta W' + \delta W_{\text{мех.}}$$

где $\delta W'$ - так называемая **полезная работа**; $\delta W_{\text{мех.}} = P \cdot dV$ - механическая работа расширения (сжатия) газа.

В обратимом процессе общая работа является максимально возможной, поэтому

$$\delta W_{\text{max}} = \delta W'_{\text{max}} + \delta W_{\text{мех.}}$$

где $\delta W'_{\text{max}}$ - **максимальная полезная работа**.

В соответствии с первым и вторым началами термодинамики для обратимого процесса можем записать

$$T \cdot dS = \delta Q = dU + \delta W \quad (2.25)$$

или

$$T \cdot dS = dU + \delta W'_{\text{max}} + P \cdot dV \quad (2.26)$$

Выражение (2.26) называется объединённым уравнением первого и второго начал термодинамики, из которого следует, что максимальная полезная работа

$$-\delta W'_{\text{max}} = dU - T \cdot dS + P \cdot dV \quad (2.27)$$

$$-\delta W'_{\text{max}} = d(U - T \cdot S) + d(P \cdot V)$$

или при $p, T = const$

$$-\delta W'_{\text{max}} = d(U + P \cdot V - T \cdot S) = d(H - T \cdot S) = dG \quad (2.28)$$

равна изменению термодинамической функции, которая получила название **энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)** и условно обозначается буквой G .

Для изохорно-изотермических условий введено понятие **энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)**:

$$A = U - T \cdot S \quad (2.29)$$

Тогда, учитывая, что $H = U + P \cdot V$

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S = A + P \cdot V = H - T \cdot S \quad (2.30)$$

Максимальная полезная работа, совершаемая системой в ходе обратимого изобарно-изотермического процесса, равна убыли энергии Гиббса

$$\delta W'_{\max} = -dG \quad (2.31)$$

$$W'_{\max} = -\Delta G \quad (2.32)$$

Энергия Гиббса является функцией состояния. Изменение энергии Гиббса представляет собой ту свободную часть полной энергии системы, которую в принципе можно превратить в максимальную полезную работу и является суммарной движущей силой процесса в изобарно-изотермических условиях.

Дифференцируя (2.30)

$$dG = dU + d(P \cdot V) - d(T \cdot S),$$

получим для закрытой гомогенной системы

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (2.33)$$

Из выражения (2.25) для обратимого и необратимого процессов

$$T \cdot dS \geq dU + \delta W$$

следует

$$\begin{aligned} T \cdot dS &\geq dU + P \cdot dV + \delta W'_{\max} \\ -P \cdot dV - \delta W'_{\max} &\geq dU - T \cdot dS \\ -P \cdot dV - \delta W'_{\max} &\geq dU - T \cdot dS \end{aligned} \quad (2.34)$$

Сравним полученное выражение с (2.33)

$$\begin{aligned} dG &= dU - T \cdot dS - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (*) \\ -P \cdot dV - \delta W' &\geq dU - T \cdot dS \quad (**) \end{aligned}$$

Если в уравнении (*) выражение, заключенное в рамку, заменим на бóльшую величину из левой части (**), то получим неравенство

$$dG \leq -P \cdot dV - \delta W' - S \cdot dT + P \cdot dV + V \cdot dP, \quad (2.35)$$

которое после сокращения примет вид

$$dG \leq -\delta W' - S \cdot dT + V \cdot dP \quad (2.36)$$

Обычно в химических процессах полезная работа не совершается $\delta W' = 0$, тогда для (2.36) получим

$$dG \leq -S \cdot dT + V \cdot dP \quad (2.37)$$

Когда температура и давление не изменяются ($P = \text{const}$, а, следовательно, $dP = 0$, $T = \text{const}$ и $dT = 0$)

$$dG \leq 0 \quad (2.38a)$$

$$\Delta G \leq 0 \quad (2.38a)$$

Полученные неравенства позволяют сделать выводы:

В изобарно-изотермических условиях при необратимом процессе энергия Гиббса уменьшается, а в случае термодинамически обратимого процесса - остаётся постоянной.

Состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса

$$dG_{p,T} = 0 \quad (2.38б)$$

$$\Delta G_{p,T} = 0 \quad (2.38б)$$

Следовательно, в закрытых системах самопроизвольно могут происходить только те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т.е. при $W'=0$, T и $P=\text{const}$ и неизменном состоянии каждого вещества.

$$\Delta G < 0 \quad (2.39)$$

Для закрытых систем направление протекания самопроизвольного процесса в изобарных условиях однозначно определяется знаком изменения энергии Гиббса. Несамопроизвольные изобарные процессы с увеличением энергии Гиббса могут происходить лишь при получении энергии извне (электролиз, фотосинтез).

Согласно соотношению $-\Delta G = W'_{\text{max}} = n F \Delta E$ окислительно-восстановительные процессы протекают при

$$\Delta E > 0 \quad (2.39')$$

где ΔE – э.д.с. гальванического элемента, n – общее число электронов, участвующих в токообразующей реакции, F – константа Фарадея.

2.3.1 Направление химических процессов

В химических процессах одновременно действуют две противоположные тенденции: стремление частиц объединяться с образованием прочных связей и с уменьшением энтальпии системы ($\Delta H < 0$), стремление частиц разъединяться с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$).

Суммарный эффект действия энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$) факторов в изобарно-изотермических процессах отражает изменение энергии Гиббса ΔG .

Согласно (2.30) энергия Гиббса и её изменение (ΔG) связаны с энтальпией (H), энтропией (S) и их изменениями (ΔH и ΔS) следующими выражениями

$$G = H - T \cdot S$$
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.40).$$

Величина изменения энергии Гиббса (ΔG) учитывает изменения запаса энтальпии реакционной системы (ΔH), степени беспорядка ($T \cdot \Delta S$) в ней, происходящие в результате химической реакции и служит критерием для определения принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного (спонтанного) протекания процесса в закрытой системе при изобарно-изотермических условиях.

Рассмотрим несколько случаев использования этого критерия для определения направления протекания самопроизвольного процесса в закрытой системе.

1. **Изоэнтропийные процессы** ($\Delta S = 0$, $S = const$) самопроизвольно могут протекать только в сторону уменьшения энтальпии, т.к. именно при $\Delta H < 0$, изменение энергии Гиббса приобретает отрицательное значение $\Delta G < 0$.

2. Процессы, в результате которых энтальпия системы уменьшается, а энтропия растёт, могут самопроизвольно протекать при любых температурах.

Следовательно, экзотермические реакции, для которых изменение энтропии равно нулю или больше ($\Delta S \geq 0$), могут протекать самопроизвольно при любых температурах.

3. Процесс, в ходе которого энтальпия системы остаётся неизменной ($\Delta H = 0$), самопроизвольно может протекать только в сторону увеличения энтропии ($\Delta S > 0$).

4. Процесс, в ходе которого энтальпия системы увеличивается ($\Delta H > 0$), а энтропия уменьшается, не может протекать самопроизвольно ни при каких условиях.

Следовательно, эндотермические реакции, для которых изменение энтропии меньше нуля ($\Delta S < 0$), нельзя осуществить ни при каких условиях.

5. Процессы, для которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, могут самопроизвольно протекать, если $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, так как $\Delta G < 0$.

6. Процессы, для которых $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, могут самопроизвольно протекать, если $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, так как $\Delta G < 0$.

Принцип Бергло-Томсона (1867), согласно которому самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) строго применим лишь при $T = 0$ К (А.Л. Потылицин, 1880) и приближенно применим при низких температурах (фактор $T \cdot \Delta S_{\max}$), при высоких давлениях, для реакции в твердофазных системах и без изменения числа молей газа ($\Delta S_{\text{мало}}$).

2.3.2 Характеристические функции. Уравнения Гиббса-Гельмгольца

Термодинамическая функция называется характеристической, если при помощи её самой или её производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы (P, V, T, S и др.).

Рассмотрим с этих позиций энергию Гиббса. Если в закрытой системе происходит изменение и температуры и давления, то изменение энергии Гиббса, как функции состояния, можно представить в виде суммы двух величин, представляющих собой произведения 1) частной производной от энергии Гиббса по температуре при неизменном давлении на дифференциал температуры и 2) частной производной от энергии Гиббса по давлению при неизменной температуре на дифференциал давления, а именно:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (2.41)$$

Каждое из этих слагаемых равно изменению энергии Гиббса, обусловленному изменением одного из параметров состояния при неизменном втором.

В соответствии с выражением (2.36) для обратимого процесса

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP$$

Сравнив эти два выражения, видим, что частная производная от энергии Гиббса по температуре при неизменном давлении равна энтропии, взятой со знаком минус, а частная производная от энергии Гиббса по давлению при неизменной температуре равна объёму:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

т.е. энергия Гиббса является характеристической функцией.

Отсюда следует, что изменение энтропии системы можно связать с изменением энергии Гиббса

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (2.42)$$

С учетом (2.42) выражение (2.41) примет вид:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (2.43)$$

Аналогичным образом можно выразить и энергию Гельмгольца

$$\Delta A = \Delta U + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V \quad (2.44)$$

Выражения (2.43) и (2.44) называют **уравнениями Гиббса-Гельмгольца**.

Для термодинамически обратимых процессов с максимальной полезной работой W'_{\max} уравнения 2.43 и 2.44 принимают вид

$$W'_{\max} = -\Delta H + T \left(\frac{\partial W'_{\max}}{\partial T}\right)_P \quad (2.43)$$

$$W'_{\max} = -\Delta U + T \left(\frac{\partial W'_{\max}}{\partial T}\right)_V \quad (2.44)$$

тогда при p и $T = \text{const}$

$$W'_{\max} = -\Delta H + T \Delta S,$$

где ΔH определяет теплоту необратимого процесса ($W'=0$), $T \cdot \Delta S$ – теплота обратимого процесса ($W' = W'_{\max}$). Например, в обратимо работающем гальваническом элементе. Однако химические реакции, являясь в принципе **химически обратимыми** (двусторонними), протекают, как правило, **термодинамически необратимо** ($W' < W'_{\max}$).

2.3.3 Зависимость энергии Гиббса от состава системы

Для индивидуального вещества энергия Гиббса зависит только от температуры и давления $G = f(T, P)$, но сама по себе эта функция является величиной экстенсивной. При изменении количества вещества в системе изменяется и энергия Гиббса.

В закрытой системе при отсутствии превращений веществ $G = f(T, P)$, поэтому связь изменения энергии Гиббса с изменением температуры и давления описывается выражением (2.41), где в правой части первое слагаемое представляет собой изменение энергии Гиббса,

связанное с изменением давления в изотермических условиях (при неизменной температуре), а второе слагаемое - изменение энергии Гиббса, связанное с изменением температуры в изобарных условиях (при неизменном давлении).

Для **открытой системы** энергию Гиббса следует рассматривать как величину, зависящую ещё и от количества вещества (n)

$$G = f(T, P, n_1, n_2, n_3 \dots n_i),$$

где $n_1, n_2, n_3 \dots, n_i$ - число молей каждого вещества (компонента), входящего в состав системы. Тогда выражение (2.40) примет вид

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, n_3, \dots, n_i} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1, n_3, \dots, n_i} \cdot dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3} \right)_{P, T, n_1, n_2, n_4, \dots, n_i} \cdot dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{i-1}} \cdot dn_i \quad (2.45)$$

где третье и последующие слагаемые (произведения частной производной энергии Гиббса по числу молей каждого i -го вещества при неизменных параметрах, указанных в качестве подстрочных символов) представляют собой изменения энергии Гиббса, связанные с изменением числа молей одного из веществ при условии, что давление, температура и число молей других веществ остаются неизменными. Данное выражение можно записать более компактно, используя условное обозначение операции суммирования:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i} \cdot dT + \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_2, n_3, \dots, n_j} \cdot dn_i \right] \quad (2.46)$$

В полученном выражении третье слагаемое [сумма произведений частных производных от энергии Гиббса по количеству вещества каждого i -го компонента системы на дифференциал (изменение) количества вещества этого компонента] учитывает изменение энергии Гиббса при изменении состава системы (количества вещества в системе).

2.4 ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Химический потенциал условно обозначается строчной греческой буквой μ . Химический потенциал i -го вещества, входящего в состав системы, равен изменению энергии Гиббса, происходящему при добавлении (в изобарно-изотермических условиях) 1 моля этого вещества к настолько большому количеству вещества в системе, что состав её практически не меняется:

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.47)$$

где $j \neq i$.

Химический потенциал называют также парциальной мольной энергией Гиббса т.е. энергия Гиббса 1 моля i -го вещества, но не в свободном виде, а в том состоянии, в котором оно находится в системе (растворе).

Таким образом, используя химические потенциалы, в случае открытой системы для изменения энергии Гиббса в равновесном процессе при наличии только работы расширения получим следующее выражение:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 + \dots + \mu_i \cdot dn_i \quad (2.48)$$

или в общем виде

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i), \quad (2.49)$$

где $\sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i)$ - представляет собой сумму изменений энергии Гиббса при изменении состава системы.

В изобарно-изотермических условиях $dP = 0$ и $dT = 0$ (поскольку $P = const$ и $T = const$), следовательно

$$dG = \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i). \quad (2.50)$$

В состоянии равновесия $dG = 0$, поэтому для открытой системы при $P = const$ и $T = const$ условием состояния равновесия является выполнение равенства нулю суммы произведений химического потенциала на бесконечно малое изменение количества вещества всех i -тых компонентов, входящих в состав системы:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot dn_i) = 0 \quad (2.51)$$

2.4.1 Химический потенциал идеального газа

Проанализируем зависимость энергии Гиббса от давления при неизменной температуре, которая в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Представим себе, что вещество находится в состоянии идеального газа, и из уравнения Менделеева-Клапейрона ($pV = nRT$) выразим объём через остальные параметры состояния:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

В изотермических условиях изменение энергии Гиббса можно представить в виде произведения объёма на дифференциал давления и тогда

$$dG = V \cdot dP = \frac{nRT}{P} \cdot dP = nRT \cdot d \ln P \quad (2.52)$$

Проинтегрируем (2.52) в пределах от стандартного давления $P_{cm.}^\circ$ до P

$$\int_{G_{P_{cm.}^\circ}}^{G_P} dG = \int_{P_{cm.}^\circ}^P nRT \cdot d \ln P$$

где G_P и $G_{P_{cm.}^\circ}$ - энергия Гиббса при заданном P и стандартном $P_{cm.}^\circ$ давлениях. Стандартное давление обычно принимают равным 1 атмосфере ($P_{cm.}^\circ = 1$ атм).

В результате интегрирования получим:

$$G_P - G_{P_{cm.}^\circ} = nRT \cdot \ln P - nRT \cdot \ln P_{cm.}^\circ \quad (2.53)$$

или после преобразований

$$G_P = G_{P_{cm.}^\circ} + nRT \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{cm.}^\circ} \right)$$

$$G_P = G_{P_{cm.}^\circ} + nRT \cdot \ln P \quad (2.54)$$

В правой части формулы (2.54) под знаком логарифма стоит безразмерная величина давления

$$P = \left(\frac{P}{P_{cm.}^{\circ}} \right), \text{ поскольку } P_{cm.}^{\circ} = 1 \text{ атм.}$$

Запишем (2.54) для 1 моля идеального газа

$$G_{m,P} = G_{m,P_{cm.}^{\circ}} + RT \cdot \ln P = G_m^{\circ} + RT \cdot \ln P. \quad (2.55)$$

Тогда, поскольку молярные величины энергии Гиббса $G_{m,P}$ и $G_{m,P_{cm.}^{\circ}}$ при давлениях P и $P_{cm.}^{\circ}$ равны химическим потенциалам для этих условий, имеем

$$G_{m,P} = \mu_P \quad \text{и} \quad G_{m,P_{cm.}^{\circ}} = G_m^{\circ} = \mu^{\circ}$$

Откуда следует, что химический потенциал идеального газа описывается выражением

$$\mu_P = \mu^{\circ}(T) + RT \cdot \ln P \quad (2.56).$$

2.4.2 Химический потенциал реального газа

Для определения химического потенциала реального газа Льюис (1907 г.) предложил использовать выражение, полученное для идеального газа, заменив в нём давление газа на его фугитивность (f):

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \cdot \ln f \quad (2.57)$$

Фугитивность (летучесть) представляет собой термодинамическую функцию, подстановка которой вместо давления в уравнения, описывающие свойства идеальных газов, делает эти уравнения справедливыми и для реальных газовых систем. Её величина определяется как произведение коэффициента фугитивности (γ) на давление реального газа

$$f = \gamma \cdot P \quad (2.58).$$

Коэффициент фугитивности равен отношению

$$\gamma = \frac{P}{P_{идеал.}}, \quad (2.59)$$

где $P_{идеал.}$ - давление, которое оказывал бы реальный газ, если бы он находился в идеальном состоянии.

С учетом сказанного для реального газа получим

$$G_m = G_m^\circ + RT \cdot \ln \frac{f}{f_{cm.}}, \quad (2.60)$$

где $f_{cm.}$ - стандартное значение фугитивности ($f_{cm.} = 1 \text{ атм.}$). Величина, стоящая в формуле (2.60) под знаком логарифма, называется активностью реального газа

$$a = \frac{f}{f_{cm.}}, \quad (2.61)$$

поэтому (2.60) часто записывают в виде:

$$G_m = G_m^\circ + RT \cdot \ln a \quad (2.62)$$

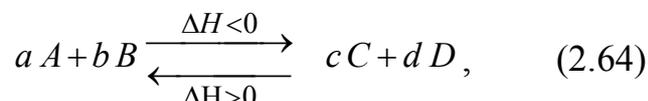
или для химического потенциала

$$\mu = \mu^\circ T + RT \cdot \ln f = \mu^\circ T + RT \cdot \ln a \quad (2.63)$$

Химический потенциал реального газа является функцией фугитивности, а идеального - давления.

2.5 ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим гомогенную реакцию



протекающую в изобарно-изотермических условиях, в результате которой исходные газы A и B превращаются в газообразные продукты C и D . Строчными латинскими буквами в уравнении химической реакции (2.64) обозначены стехиометрические коэффициенты. Комбинация символов \rightleftharpoons используется для обозначения состояния химического равновесия.

Изменение энергии Гиббса в результате химического превращения для бесконечно малых величин определяется уравнением (2.50) и

$$\Delta G = \sum_{i=1}^N (\mu_i \cdot \Delta n_i) \quad (2.65)$$

в случае конечных величин.

Отметим особо, что в ходе реакции изменяются концентрации и соотношение числа молей компонентов. Поэтому считать $\mu_i = \text{const}$ можно лишь при неизменности состава в достаточно большой системе ($\sim 10^5$ молей).

Для каждого из участвующих в реакции газов, изменение количества вещества найдём как разность между количеством в конечном (n_i) и начальном ($n_{o,i}$) состояниях

$$\Delta n_i = n_i - n_{o,i}.$$

Тогда, если принять, что исходные вещества полностью превратились в продукты реакции, то

$$\Delta n_A = n_A - n_{o,A} = 0 - a = -a$$

$$\Delta n_B = n_B - n_{o,B} = 0 - b = -b$$

$$\Delta n_C = n_C - n_{o,C} = c - 0 = c$$

$$\Delta n_D = n_D - n_{o,D} = d - 0 = d$$

Химический потенциал для каждого из участвующих в реакции газов равен, соответственно:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \cdot \ln f_A \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \cdot \ln f_B$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \cdot \ln f_C \quad \mu_D = \mu_D^\circ + RT \cdot \ln f_D$$

Откуда в соответствии с (2.65) для изменения энергии Гиббса в результате химической реакции (2.64) получим

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_A \cdot \Delta n_A + \mu_B \cdot \Delta n_B + \mu_C \cdot \Delta n_C + \mu_D \cdot \Delta n_D = \\ &= -a \cdot (\mu_A^\circ + RT \cdot \ln f_A) - b \cdot (\mu_B^\circ + RT \cdot \ln f_B) + \\ &+ c \cdot (\mu_C^\circ + RT \cdot \ln f_C) + d \cdot (\mu_D^\circ + RT \cdot \ln f_D) \end{aligned}$$

Раскроем скобки

$$\begin{aligned} \Delta G &= -a \cdot \mu_A^\circ - RT \cdot \ln f_A^a - b \cdot \mu_B^\circ - RT \cdot \ln f_B^b + \\ &+ c \cdot \mu_C^\circ + RT \cdot \ln f_C^c + d \cdot \mu_D^\circ + RT \cdot \ln f_D^d \end{aligned}$$

и тогда, учитывая что

$$\Delta G_T^\circ = -a \cdot \mu_A^\circ - b \cdot \mu_B^\circ + c \cdot \mu_C^\circ + d \cdot \mu_D^\circ,$$

после преобразований придём к выражению

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^\circ + RT \cdot \ln \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{неравн.}} \quad (2.66)$$

В состоянии химического равновесия $\Delta G_{P,T} = 0$, а фугитивности газов, участвующих в реакции, достигают своих равновесных значений, следовательно

$$\Delta G_T^\circ + RT \cdot \ln \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн.}} = 0$$

и тогда выражение (2.66) примет вид

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_{f,T} \quad (2.67)$$

где величина, стоящая под знаком логарифма, называется термодинамической константой равновесия

$$K_{f,T} = \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн.}} \quad (2.68a)$$

Как и значения μ_i° и ΔG° , термодинамическая константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от давления $K_{f,T} \neq f(P)$, поскольку $\Delta G_T^\circ \neq f(P)$.

В том случае, когда в реакции участвуют газы, находящиеся в идеальном газообразном состоянии, коэффициенты фугитивности близки к единице ($\gamma \rightarrow 1$), а фугитивности газов практически равны их парциальным давлениям ($f \rightarrow P$), поэтому

$$K_{f,T} = \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \prod_{i,j} f_{i,j}^{\pm \nu_{i,j}} = \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \prod_{i,j} P_{i,j}^{\pm \nu_{i,j}} = K_{P,T} \quad (2.68б)$$

где величина, обозначенная как $K_{P,T}$, называется практической константой равновесия, которая выражается через равновесные парциальные давления реагирующих газов.

Химическое равновесие в реальных растворах характеризуется термодинамической константой при постоянной температуре

$$K_a = \prod_{i,j} a_{i,j}^{\pm \nu_{i,j}} \quad (2.68в)$$

а в очень разбавленных и идеальных растворах практическими константами

$$K_c = \prod_{i,j} C_{i,j}^{\pm \nu_{i,j}} \quad (2.68г)$$

$$K_x = \prod_{i,j} x_{i,j}^{\pm \nu_{i,j}}, \text{равн}, \quad (2.68д)$$

где $a_{i,j}$, $C_{i,j}$, $x_{i,j}$ – соответственно активность, молярная концентрация и молярная доля i,j -го компонента. Показатель степени $\nu_{i,j}$ равен стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции ($\nu_{i,j} < 0$ для исходных веществ, $\nu_{i,j} > 0$ для продуктов реакции (для простоты выражения далее знак показателя степени не указывается), Π - оператор произведения)

Выражения (2.68а – 2.68д) и (2.67) устанавливают связь между равновесными активными массами реагентов и называются законом действия действующих масс по аналогии с уравнениями, выведенными К. Гульдбергом и П.Вааге (1864-1867гг.) кинетическим способом. Строгий термодинамический вывод закона действия масс дан Гиббсом (1875-1878гг.). Закон действия масс является следствием общего условия химического равновесия (2.51) и широко используется в расчетах равновесного состава и степени превращения (см. примеры расчетов в конце пособия).

Состояние химического равновесия при $T = \text{const}$ устанавливается при различных равновесных активностях реагентов, но их соотношение при равновесии (например, 2.68б) постоянно и не зависит от направления перехода к равновесию.

Важно отметить, что вид выражения для константы равновесия и ее численные значения зависят от того, в каком направлении и для каких количеств написано стехиометрическое уравнение реакции. Например, для синтеза аммиака в газовой фазе имеем:



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} \right)_{\text{равн}}$$

или



$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} P_{\text{N}_2}^{1/2}} \right)_{\text{равн}} = \sqrt{K_p} \quad (2.68е)$$

Связь констант K_p , K_c и K_x для равновесий с изменением числа молекул в газовой фазе нетрудно установить, используя уравнение Менделеева-Клапейрона (1.21) для идеальной газовой смеси

$$P_{i,j} = C_{i,j}RT = x_{i,j}P_{общ.}$$

и выражения типа (2.68) для констант равновесия

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} = K_x P_{общ.}^{\Delta v} \quad (2.69)$$

где Δv - изменение числа молекул газа в уравнении реакции. Так, для синтеза аммиака в расчете на 1 моль NH_3 ($\Delta v_{\text{газа}} = -1$) имеем

$$K_p = K_c (RT)^{-1}, \quad K_x = K_p P_{общ.}$$

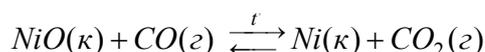
и, следовательно, при повышении общего давления газовой смеси равновесная молярная доля x_{NH_3} (выход аммиака) возрастает. Если $\Delta v_{\text{газ}} = 0$, то

$$K_p = K_c = K_x = \text{const}(T) \quad (2.69a)$$

например, для равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ (см. примеры расчета равновесий).

2.6 ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Особенностью гетерогенных равновесий является отсутствие в выражении константы равновесия активных масс конденсированных фаз постоянного состава (индивидуальных жидких и твердых веществ, не образующих растворов при условиях реакции). Это вызвано тем, что в изотермических условиях ($T = \text{const}$) парциальное давление каждого такого конденсированного компонента является величиной постоянной, равной давлению насыщенного пара независимо от реакции и количества чистой фазы постоянного состава. Указанные давления пара одинаковы до и после достижения химического равновесия и потому сокращаются в уравнении изотермы реакции, вследствие чего в выражении K_p остаются только парциальные давления газообразных реагентов. Так, константа гетерогенного равновесия в трехфазной системе

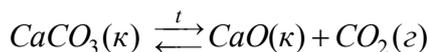


имеет вид

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)_{\text{равн.}}, \quad K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}, \quad K_x = \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} \right)_{\text{равн.}}$$

причем $K_p = K_c = K_x = \text{const}(T)$, так как $\Delta v_{\text{газа}} = 0$.

Еще более простые соотношения имеют место для гетерогенных равновесий с участием однокомпонентной газовой фазы. Например, для термической диссоциации карбоната кальция в закрытой трехфазной системе



имеем

$$K_p = (P_{CO_2})_{равн.} = const(T).$$

Важное значение в таких процессах имеет температура, при которой равновесное давление диссоциации (P_{CO_2}) достигает атмосферного давления.

2.7 УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Изменение изобарно-изотермического потенциала системы, в которой протекает химическая реакция, определяется уравнением

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Однако изменения числа молей реагентов dn_i не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями. Если массы компонентов химической реакции

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i = v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots + v'_i A'_i$$

выражены в молях, то их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции, взятым с соответствующим знаком (минус – для исходных веществ A_i , плюс – для продуктов реакции A'_i):

$$\frac{dn_1}{-v_1} = \frac{dn_2}{-v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\xi, \quad (2.70)$$

где ξ - химическая переменная «кси» (степень полноты реакции, число пробегов реакции).

Таким образом,

$$dn_i = v_i d\xi$$

и при $\xi = 1$

$$|\Delta n_i| = v_i.$$

Уравнение (2.50) для одного пробега реакции при $\mu_i = const$ в достаточно большой системе принимает вид

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \quad (2.50a)$$

Раскрывая значения химических потенциалов μ_i в выражении согласно (2.57) и (2.63) получим

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^\circ(T) + \sum RT v_i \ln f_i, \quad (2.65a)$$

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^\circ(T, P) + \sum RT v_i \ln a_i, \quad (2.65б)$$

для реакций в реальных газах и реальных растворах, соответственно.

При достижении химического равновесия

$$(\Delta G)_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum v_i \mu_i = 0$$

с учетом выражений (2.68a) и (2.68в) имеем

$$\sum v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_f \quad (2.67a)$$

для реакции в газовой смеси при $T = \text{const}$ и

$$\sum v_i \mu_i^\circ = -RT \ln K_a \quad (2.67б)$$

для реакции в растворах при T и $P = \text{const}$, где K_f и K_a - термодинамические константы равновесия, выраженные через фугитивности и активности компонентов.

Учитывая равенства (2.67a) и (2.67б), уравнения (2.65a) и (2.65б) можно представить в виде

$$(\Delta G)_{P,T} = RT \ln \prod f_i^{v_i} - RT \ln K_f, \quad (2.66a)$$

$$(\Delta G)_{P,T} = RT \ln \prod a_i^{v_i} - RT \ln K_a, \quad (2.66б)$$

Выведенные соотношения называются уравнениями изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)

Для идеальных газов, идеальных и очень разбавленных растворов уравнения изотермы химической реакции в неизолированной системе при P и $T = \text{const}$ имеют вид:

$$\Delta G = RT (\ln \prod_{i,j} p_{i,j}^{v_{i,j}} - \ln K_p) \quad (2.66в)$$

$$\Delta G = RT (\ln \prod x_i^{v_i} - \ln K_x) \quad (2.66г)$$

$$\Delta G = RT (\ln \prod c_i^{v_i} - \ln K_c), \quad (2.66д)$$

где K_p , K_x и K_c - константы химического равновесия. ΔG - изменение энергии Гиббса.

Аналогично получают уравнение изотермы реакции при V и $T = \text{const}$:

$$\Delta A = RT(\ln \Pi c_i^{\nu_i} - \ln K_C) \quad (2.66.e)$$

Для одного пробега реакции ($\xi = 1$) в бесконечно большой системе ($\mu_i = \text{const}$) выполняется равенство

$$(\Delta G)_{P,T} = (\Delta A)_{V,T},$$

где ΔA – изменение энергии Гельмгольца. Важно также отметить, что активные массы в первом слагаемом уравнений изотермы задаются произвольно в отличие от равновесных величин, соотношение между которыми определяет константу равновесия и задается природой системы и температурой.

2.8 ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО. СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА

В соответствии с уравнениями (2.39), (2.40) и (2.65) величина ΔG при P и $T = \text{const}$ определяет принципиальную возможность протекания химических реакций в неизолированной системе ($\Delta G < 0$), состояние химического равновесия ($\Delta G = 0$) и является мерой **химического сродства**. Этим не вполне удачным термином выражают способность данных веществ к химическому взаимодействию между собой.

Основы термодинамической теории химического сродства заложили Гиббс (1876), Гельмгольц (1884) и Вант -Гофф (1885).

Рассмотрим, как влияет на величину ΔG соотношение реагентов в ходе газовой реакции (2.64). Если в первый момент реакции имеются только исходные вещества А и В, то уравнение изотермы принимает вид

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{0}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) - RT \ln K_p,$$

$$\Delta G = -\infty,$$

т.е. тенденция к протеканию прямой реакции бесконечно велика. В общем случае это не означает большую скорость реакции, весьма чувствительную к пути реакции в отличие от функции состояния системы ΔG .

Когда продукты реакции С и D присутствуют в неравновесной смеси, но

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} < K_p,$$

то $\Delta G < 0$ и прямая реакция (2.64) идет самопроизвольно.

Если все реагенты взяты в их равновесном соотношении, то $\Delta G = 0$.

При

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \prod_{i,j} P_{i,j}^{v_{i,j}} > K_P$$

из уравнения изотермы (2.66в) следует $\Delta G > 0$ (самопроизвольно идет обратная реакция). Наконец, если в исходной смеси присутствуют только вещества С и D, то $\Delta G = +\infty$ и бесконечно велика тенденция к протеканию обратной реакции.

Таким образом, при изменении соотношения реагентов величина ΔG изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, и при произвольном исходном составе реакционной смеси невозможно сравнивать химическое средство различных реакций.

С целью сравнения ΔG_T реакций и для последующих расчетов констант равновесия введена величина ΔG_T° – стандартное химическое средство (обычно $T=298,15\text{K}$).

Величина ΔG_T° соответствует условию, что один пробег ($\xi=1$) реакция совершает в достаточно большой системе, в которой исходные вещества и продукты находятся в стандартных состояниях ($\mu = \mu_i^\circ$).

В качестве стандартных наиболее целесообразно выбирать такие состояния, в которых fugitivности f_i в газах или активности a_i в растворах для всех компонентов равны единице.

Тогда из уравнений изотермы (2.66а) и (2.66б) следуют соотношения

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{f,T} \quad (2.67а)$$

и

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{a,T} \quad (2.67б).$$

Для газовых смесей при невысоких давлениях (идеализированный газ) в качестве стандартного принимается состояние, в котором парциальные давления каждого компонента равны 1 атм. (101325Па), а общее давление газовой смеси в атм. Равно числу газообразных компонентов.

Тогда изотерма (2.66в) принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{p,T} \quad (2.67в)$$

Для компонентов в растворах неэлектролитов и для растворителя электролитов в качестве стандартного состояния выбирают состояние чистых веществ ($a = 1, x = 1$) обычно при стандартных условиях, а для растворенного вещества – электролита принимают состояние предельного разбавления ($\gamma_{\pm}=1, a \rightarrow c$) или при молярности 1 моль/1 кг растворителя.

Стандартное химическое сродство ΔG_{298}° зависит от природы реагентов и является функцией состояния системы. Независимыми переменными состояния являются температура, давление и числа молей всех реагентов (метод Гиббса-Гельмгольца) или химическая переменная (метод де Донде-Пригожина).

Значения ΔG_{298}° вычисляются для реакции

$$\sum v_i A_i = \sum v'_i A'_i,$$

по формуле

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum v'_i \Delta G_{f,298,A'_i}^{\circ} - \sum v_i \Delta G_{f,298,A_i}^{\circ}, \quad (2.71)$$

где $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ - стандартная энергия Гиббса при образовании 1 моль вещества из простых веществ, наиболее устойчивых в стандартных условиях (для них $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 0$, как и $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 0$).

Значения $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ для многих веществ табулированы, что с использованием уравнений (2.71),

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ} \quad (2.72)$$

и стехиометрического уравнения позволяет находить стандартные изменения энергии Гиббса $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ и ΔG_T° при химических реакциях. Такое единообразие с введением стандартных состояний и сродства ΔG_T° , отражающего только специфику реагентов, весьма полезно, но приводит к некоторым усложнениям, связанным с различием физического смысла величин ΔG_T и ΔG_T° , неравенств $\Delta G_T < 0$ и $\Delta G_T^{\circ} < 0$, равенств $\Delta G = 0$ и $\Delta G_T^{\circ} = 0$.

Смысл величин ΔG_T° и $\Delta G_T = (\partial G / \partial \xi)_{P,T}$ можно уяснить с помощью схемы, представленной на рисунке 8 и иллюстрирующей в общей форме зависимость величины G от степени полноты газовой реакции ξ при изотермическом переходе от чистых веществ (G_1) при $p_i = 1$ атм к чистым продуктам реакции (G_2) при $p'_i = 1$ атм. В каждой точке кривой $G-\xi$ наклон касательной определяет $(\partial G / \partial \xi)_{P,T} = \Delta G_T$ для реакционной смеси данного состава.

Величина ΔG_T изменяется от $-\infty$ ($p'_i = 0$) через нуль (химическое равновесие) до $+\infty$ ($p_i = 0$).

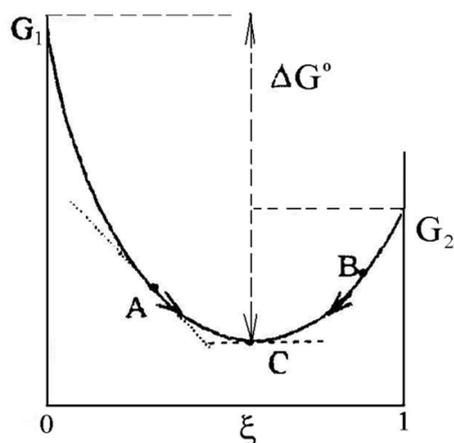


Рисунок 8 – Зависимость энергии Гиббса от степени полноты газовой реакции ξ

Из рисунка 8 видно, что реакция в любой смеси (например, в смеси А или В), отличающейся по составу от равновесной (С), сопровождается убылью энергии Гиббса. **Стандартное изменение $\Delta G^\circ_T = G^\circ_2 - G^\circ_1$ определяет меру термодинамической удаленности исходных веществ в стандартном состоянии от продуктов реакции также в стандартном состоянии.**

Наличие в уравнениях изотермы реакции слагаемого, содержащего логарифм константы равновесия, связано только со способом вычисления ΔG°_T и совсем не означает, что ΔG_T определяет изменение энергии Гиббса при изотермическом переходе от неравновесной к равновесной смеси. В действительности ΔG_T характеризует непосредственно нереализуемый процесс перехода от набора чистых исходных веществ, имеющих заданные неравновесные давления p_i (фугитивности f_i , активности a_i) к набору чистых продуктов реакции с заданными неравновесными $p'_i(f'_i, a'_i)$. Это следует из общей постановки задачи, но указанная ошибка при толковании смысла изотермы реакции встречается нередко.

Имея значения ΔG°_T вместо ΔG_T , строго говоря, нельзя пользоваться критериями (2.38) и (2.39) для суждения о направлении химических процессов в заданных нестандартных состояниях и условиях. Неравенство $\Delta G^\circ_T < 0$ согласно (2.67а, б, в) означает, что константа равновесия при данной температуре больше единицы. Конечно, если все реагенты находятся в стандартном состоянии ($a_i = a'_i = 1$) прямая реакция является самопроизвольной. При $\Delta G^\circ_T < 0$ реакцию можно направить и в обратную сторону, если изменить соответствующим образом исходные активные массы реагентов. Действительно, в соответствии с уравнением изотермы реакции (2.66б) при достаточно низких неравновесных исходных веществ a_i получим неравенства

$$Pa_i^v / Pa_i^y > K_a, \Delta G_T > 0$$

при $\Delta G_T^\circ < 0$. Для обеспечения неравенства $\Delta G_T^\circ < 0$ в нестандартном состоянии должно иметь место $\Delta G_T^\circ \ll 0$ ($K_a \gg 1$, в равновесной системе преобладают продукты реакции). Напротив, при $\Delta G_T^\circ \gg 0$ и $K_a \ll 1$ в равновесной системе преобладают исходные вещества (равновесие смещено влево).

Равенство $\Delta G_T^\circ = 0$ ($K_a = 1$) не является в отличие от $\Delta G_T = 0$ критерием химического равновесия в заданных условиях. Однако температура T^* , при которой $\Delta G_T^\circ = 0$ (изменяет знак), является характерным параметром данной реакции. При $T = T^*$ и для стандартного состояния всех компонентов реакции ($a_i = a_i = 1$) разность энергий Гиббса продуктов и исходных веществ равна нулю, т.е. $G_2^\circ - G_1^\circ = 0$ (см. Рисунок 8).

Температуру T^* можно оценить, используя приближенное соотношение

$$\Delta G_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ, \quad (2.72a)$$

получаемое из (2.72) при допущении постоянства ΔH° и ΔS° в интервале температур 298...Т. Принимая $\Delta G_T^\circ = 0$ в (2.72a), находим

$$T^* \cong \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} \quad (2.72b)$$

где ΔH_{298}° – стандартное изменение энтальпии (Дж), ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии (Дж/К) для одного пробега реакции.

Если сопоставить выражение

$$K_p = \sum P_{i, \text{равн}}^{v_i}$$

(например, 2.68e) с уравнением (2.67в), представленным в виде

$$K_{p,T} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right),$$

может возникнуть следующий вопрос. Практическая константа K_p , определяемая по закону действия масс соотношением равновесных парциальных давлений газовых компонентов, является размерной величиной, когда в результате реакции изменяется число молекул газа ($\Delta v_{\text{газ}} \neq 0$), а $\Delta G_T^\circ/RT$ – величина безразмерная. Противоречия здесь нет, так как уравнение изотермы реакции (2.66в) можно представить в виде

$$\frac{K_p}{\prod p_i^{\nu_i}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

с безразмерными обеими частями.

С учетом соотношений (2.72) и (2.67в) после преобразований получим уравнение

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

отражающее противоположное влияние на константу равновесия энтальпийного и энтропийного эффектов.

Первый показатель степеней в отличие от второго сильно зависит от температуры, и соответственно при низких температурах решающее значение имеет ΔH° , при высоких – ΔS° . Из последнего уравнения следует, что константа химического равновесия зависит от природы реагентов (ΔH° и ΔS°) и весьма чувствительна к изменению температуры (при $\Delta H^\circ \neq 0$). От давления величина K_p приближенно не зависит при $P < 30$ атм.

2.9 СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТАЛЬЕ

В отличие от заторможенных (ложных) равновесий устойчивые (истинные) равновесия имеют следующие обязательные признаки:

- 1) Состояние системы неизменно во времени при отсутствии внешних воздействий;
- 2) Система следует за изменением внешнего воздействия, сколь угодно малым (количественная связь);
- 3) Состояние системы не зависит от направления прихода к равновесию.

Термодинамически равновесие определяется как наиболее вероятное (предельное) в данных условиях состояние закрытой системы ($G_{p,T} = G_{min}$ или $A_{V,T} = A_{min}$): в изолированной системе при равновесии $S = S_{max}$.

Кинетически равновесие определяется как состояние, в котором скорости прямой и обратной реакций равны.

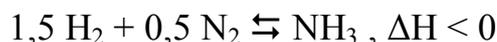
Равновесное состояние характеризуется постоянством состава системы и подвижностью равновесия при внешнем воздействии. Влияние параметров состояния на химическое равновесие в качественной форме описывается принципом Ле Шателье (1884):

Если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывается внешнее воздействие (изменение температуры, давления, концентрации веществ и.т.п.), то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.

Противодействуя изменению условий, система переходит из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорости двух противоположных процессов.

Принцип Ле Шателье применим к химическим и фазовым равновесиям, кроме кажущихся (ложных) равновесий.

Рассмотрим качественно влияние основных факторов на химическое равновесие, используя в качестве примера обратимую газовую реакцию



- Влияние давления

Сжатие смещает равновесия в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема системы (синтеза аммиака, так как $\Delta V_{\text{газ}} < 0$); понижение давления вызывает сдвиг равновесия в направлении процесса с увеличением объема системы (разложения аммиака, $\Delta V_{\text{газ}} > 0$). Соответственно изменяется константа химического равновесия K_x (2.69) и равновесные молярные доли x_i компонентов газовой смеси. Чем меньше абсолютное значение ΔV , тем меньше влияние давления на равновесие.

При $\Delta V_{\text{газ}} = 0$ (например, в газофазной системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$) давление не влияет на положение равновесия.

- Влияние концентрации

Введение в равновесную систему дополнительного количества реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, в котором его концентрация уменьшается. Добавление исходных веществ H_2 (N_2) усиливает прямую реакцию (синтез аммиака), добавление продукта реакции NH_3 смещает равновесие в обратном направлении (разложение аммиака). Новое состояние химического равновесия устанавливается при других значениях равновесных концентраций, но соотношение между ними, определяющее константу равновесия, остается неизменным при постоянной температуре для данной реакции.

Степень смещения равновесия при добавлении реагента зависит от величины его стехиометрического коэффициента в уравнении реакции.

Смещение равновесия вправо можно осуществить также удалением продуктов из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества.

- Влияние температуры

В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в направлении эндотермической $\Delta H > 0$ реакции (разложение аммиака).

Охлаждение смещает равновесие в направлении экзотермического процесса $\Delta H < 0$, сопровождающегося выделением теплоты (синтез аммиака). Соответственно изменяется константа равновесия (см. ниже). Степень смещения равновесия зависит от величины $|\Delta H|$.

2.10 УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Количественно состояние химического равновесия характеризуется термодинамической константой равновесия. Для обратимой газофазной химической реакции воспроизведём рядом друг с другом изотерму Вант-Гоффа и уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_{f,T} \quad (*)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ + T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_T^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (**)$$

Заменим в (**) энергию Гиббса на её значение из (*)

$$-RT \cdot \ln K_{f,T} = \Delta H_T^\circ + T \cdot \left[\frac{\partial (-RT \cdot \ln K_{f,T})}{\partial T} \right]_P,$$

и возьмём частную производную от произведения под знаком дифференциала:

$$-RT \cdot \ln K_{f,T} = \Delta H_T^\circ + T \cdot \left[-R \cdot \ln K_{f,T} - RT \cdot \left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P \right]$$

раскроем скобки

$$-RT \cdot \ln K_{f,T} = \Delta H_T^\circ - RT \cdot \ln K_{f,T} - RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P$$

и после приведения подобных получим

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (2.73)$$

уравнение изобары химической реакции (изобара Вант-Гоффа). Аналогично выводится уравнение изохоры химической реакции (изохора Вант-Гоффа):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{C,T}}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U_T^\circ}{RT^2} ,$$

где $K_{C,T}$ – константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации реагентов в растворе.

Проанализируем уравнение (2.73) с позиций его соответствия принципу Ле Шателье. Допустим, что для равновесия (2.64) прямая реакция сопровождается выделением тепла, то есть она является экзотермической ($\Delta H < 0$), а обратная – эндотермической ($\Delta H > 0$). Тогда на основании (2.73) можно сделать следующие выводы:

1. в случае экзотермического процесса производная от логарифма константы равновесия по температуре при неизменном давлении будет отрицательной

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P < 0 .$$

Следовательно с ростом температуры константа равновесия будет уменьшаться.

2. для обратной эндотермической реакции производная от логарифма константы равновесия по температуре при неизменном давлении будет положительной

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f,T}}{\partial T} \right)_P > 0 .$$

Следовательно, с ростом температуры константа равновесия будет увеличиваться.

Как видно, результаты анализа уравнения изобары Вант-Гоффа находятся в согласии с выводами, которые независимо от опыта на качественном уровне можно сделать исходя из принципа Ле Шателье.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда в рассматриваемом интервале температур тепловой эффект химической реакции от температуры не зависит $\Delta H \neq f(T)$. Тогда, разделив в уравнении (2.73) переменные

$$\int d \ln K_{f,T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \int \frac{1}{T^2} \cdot dT \quad ,$$

после интегрирования получим

$$\ln K_{f,T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + const \quad (2.74)$$

Выражение (2.74) часто представляют в виде

$$\ln K_{f,T} = A - \frac{B}{T} \quad (2.75)$$

где $A = const$ (постоянная интегрирования), а $B = \Delta H_T^\circ / R$.

График уравнения (2.75) в координатах $\ln K_{f,T} = f(1/T)$ представляет собой прямую линию (см. Рисунок 9) с тангенсом угла наклона к оси абсцисс равным B .

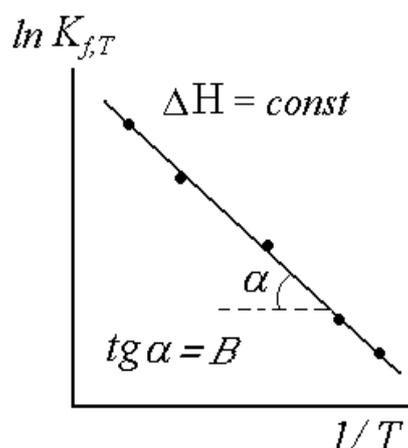


Рисунок 9 – Зависимость константы равновесия от температуры реакции
Величину коэффициента A можно связать с изменением энтропии

$$\ln K_{f,T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + A \quad .$$

Из уравнения (2.67) следует, что

$$\ln K_{f,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT},$$

тогда
$$-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = A - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}$$

откуда

$$A = \frac{-\Delta G_T^\circ + \Delta H_T^\circ}{RT} = \frac{-(\Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ) + \Delta H_T^\circ}{RT},$$

раскрыв скобки, после преобразований получим

$$A = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (2.76).$$

Для небольшого интервала температур ($T_2 - T_1 \leq 100\text{K}$) выполняется уравнение

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (2.74a)$$

являющееся определенным интегралом уравнения изобары (2.73).

2.11 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАВНОВЕСИЕ

Для гомогенной реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, где A, B, C и D - газы, находящиеся в идеальном состоянии, а a, b, c и d - стехиометрические коэффициенты, выразим парциальные давления газов (P_i) через их мольные доли (X_i) и общее давление ($P_{\text{общ.}}$).

Мольная доля равна отношению количества вещества данного компонента смеси к сумме количеств вещества всех компонентов смеси или для газовой смеси - это отношение парциального давления газа к общему давлению газовой смеси:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} = \frac{P_i}{P_{\text{общ.}}} = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^N P_i}$$

Тогда, поскольку

$$P_A = X_A \cdot P_{\text{общ.}} \quad P_B = X_B \cdot P_{\text{общ.}}$$

$$P_C = X_C \cdot P_{\text{общ.}} \quad P_D = X_D \cdot P_{\text{общ.}}$$

для равновесного парциального давления i -го компонента (A, B, C, D) газовой смеси получим

$$P_i = \left[n_i P_{\text{общ.}} \left(\sum_{i=1}^N n_i \right)^{-1} \right]_{\text{равн.}}$$

После преобразований выражение для практической термодинамической константы равновесия примет вид

$$K_{P,T} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ.}}}{N \sum_i n_i} \right)^{\Delta v} = K_{n,T} \cdot \left(\frac{P_{\text{общ.}}}{N \sum_i n_i} \right)^{\Delta v}, \quad (2.77)$$

где $\Delta v = (c + d) - (a + b)$,

$$\sum_i n_i = n_A + n_B + n_C + n_D$$

и

$$K_{n,T} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (2.78).$$

Из формулы (2.77) видно, что в изотермических условиях ($T = \text{const}$) изменение давления не оказывает влияния на состав реакционной газовой смеси, если реакция протекает без изменения объёма газов ($\Delta v = 0$). Но если реакция сопровождается увеличением объёма газов ($\Delta v > 0$), то при $T = \text{const}$ увеличение давления приводит к уменьшению $K_{n,T}$ и росту содержания в равновесной газовой смеси исходных веществ, то есть равновесие смещается влево. А если объём газов в результате реакции уменьшается ($\Delta v < 0$), то при $T = \text{const}$ увеличение давления приводит к росту содержания в равновесной газовой смеси продуктов реакции, то есть равновесие смещается вправо.

В общем случае зависимость константы равновесия K_a от давления выражается соотношением

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\Delta V^\circ / RT,$$

где ΔV° - стандартное изменение объёма системы при данной реакции.

2.12 РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА И ВЫХОДА РЕАКЦИИ

Для определения состава равновесной газовой смеси надо решить уравнение вида (2.77) относительно величин n_A , n_B , n_C и n_D . Однако на этой стадии расчета в (2.77) известными величинами являются только $K_{P,T}$, $P_{\text{общ.}}$ и Δv . С целью уменьшения числа неизвестных и решения уравнения используется химическая переменная.

Химическая переменная или глубина превращения ξ равна отношению изменения количества вещества данного реагента к величине его стехиометрического коэффициента в уравнении химической реакции:

$$\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (2.79)$$

откуда для равновесного количества вещества i -го участника реакции получаем

$$n_i = n_{0,i} \pm \Delta n_i = n_{0,i} \pm \xi \cdot \nu_i \quad (2.80)$$

В формулах (2.79) и (2.80) знак «-» следует ставить для исходных веществ, а «+» для продуктов реакции (см. таблицу 2.1). Тогда, заменив в уравнении (2.77) количество вещества участников реакции, получим:

$$K_{P,T} = \frac{[n_{o,C} + \xi \cdot c]^c \cdot [n_{o,D} + \xi \cdot d]^d}{[n_{o,A} - \xi \cdot a]^a \cdot [n_{o,B} - \xi \cdot b]^b} \cdot \left(\frac{P}{\sum_i n_i} \right)^{\Delta \nu} \quad (2.81)$$

где

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= n_{o,A} - \xi \cdot a + n_{o,B} - \xi \cdot b + n_{o,C} + \xi \cdot c + n_{o,D} + \xi \cdot d = \\ &= n_{o,A} + n_{o,B} + n_{o,C} + n_{o,D} + \xi \cdot (c + d - a - b) = \\ &= n_{o,A} + n_{o,B} + n_{o,C} + n_{o,D} + \xi \cdot \Delta \nu \end{aligned} \quad (2.82)$$

Если в исходной смеси продукты отсутствовали, т.е. при

$$n_{o,C} = n_{o,D} = 0$$

выражение (2.82) примет вид :

$$\sum_i n_i = n_{o,A} + n_{o,B} + \xi \cdot \Delta \nu \quad (2.83)$$

Таблица 2.1

Количество вещества	$a A +$	$b B \rightarrow \leftarrow$	$c C +$	$d D$
Исходных веществ, $n_{o,i}$, моль	$n_{o,A}$	$n_{o,B}$	$n_{o,C}$	$n_{o,D}$
Изменение к моменту наступления равновесия Δn_i , моль	$-\xi a$	$-\xi b$	$+\xi c$	$+\xi d$
В равновесной газовой смеси n_i , моль	$n_{o,A} - \xi a$	$n_{o,B} - \xi b$	$n_{o,C} + \xi c$	$n_{o,D} + \xi d$

Решив уравнение (2.81) относительно переменной ξ , можно рассчитать: равновесные количества вещества каждого участника реакции, равновесные концентрации реагентов, степень превращения (степень диссоциации) исходных веществ и выход продуктов реакции.

2.13 РАСЧЕТ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Константы равновесия зависят от природы реагентов и температуры, а величина константы K_x

$$K_x = K_p / p^{\Delta \nu},$$

где x - молярная доля, зависит также от общего давления при $\Delta v_{газ} \neq 0$.

С помощью соотношения

$$-R \ln K_T = \frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{T} - \Delta S_T^\circ \quad (2.84)$$

можно найти константы равновесия K_T при температурах, для которых известны стандартные энтропии и энтальпии образования реагентов. Рассмотрим кратко основные методы расчета констант равновесия при разных температурах.

1. Расчет констант $K(T)$ с использованием уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \sum v_i(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i - T \sum v_i(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i \quad (2.85)$$

по справочным табличным данным для $\Delta H_{f,298,i}^\circ$, $S_{f,298,i}^\circ$, $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i$ и $(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_i$ реагентов. Здесь, как и ранее, $v_i > 0$ для продуктов, $v_i < 0$ для исходных веществ.

2. Расчет $K_p(T)$ с использованием известных зависимостей $C_{p,i}(T)$ всех реагентов и уравнений

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (2.86)$$

где $\Delta C_p(T) = \sum v_i C_{p,i}$ - изменение теплоемкости системы для одного пробега реакции без фазовых переходов в интервале температур 298...Т. Допуская $\Delta G_p = 0$, получаем первое приближение Улиха:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T \cong \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \quad (2.87)$$

3. Расчет $K_p(T)$ для газовых реакций по уравнению

$$R \ln K_T = \Delta \Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \quad (2.88)$$

где приведенный изобарно-изотермический потенциал (Φ^* -потенциал),

$$\Phi^* = - \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) \text{ и } \Delta \Phi^* = \sum v_i \Phi_i^*$$

ΔH_0° - изменение энтальпии для реакции при $p_i = 1 \text{ атм}$ и $T = 0 \text{ К}$.

4. Расчет $K(T)$ по известным значениям $K_{f,i}$ компонентов реакции по уравнению

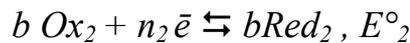
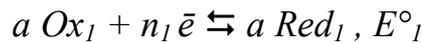
$$K = \prod K_{f,i}^{v_i}, \ln K = \sum (v_i \cdot \ln K_{f,i}) \quad (2.89)$$

где $K_{f,i}$ – константа равновесия реакции образования i -го химического соединения из простых веществ [15,17].

5. Расчет констант термодинамически обратимой окислительно-восстановительной реакции



состоящей из процессов (полуреакций)



по уравнениям

$$\ln K_T = \frac{n F \Delta E^{\circ}_T}{R T}$$

или

$$\lg K_{298} = \frac{n F \Delta E^{\circ}_{298}}{0,059} \quad (2.90)$$

где $n = n_1 \cdot n_2$, $F = 96485$ Кл/моль, $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = -\Delta G^{\circ}/nF$ - разность стандартных потенциалов полуреакций (В), Ox и Red – окисленная и восстановленная формы реагентов.

Для окислительно-восстановительных процессов с участием ионов H^+ (OH^-) обычно пользуются значениями реального стандартного потенциала $E^{o,r}$ и реальной константы равновесия K^r (при постоянных рН и ионной силе раствора)

Влияние температуры на константу окислительно-восстановительного равновесия можно определить, измерив э.д.с

$$nF \left(\frac{\partial \Delta E^{\circ}}{\partial T} \right)_P = \Delta S^{\circ} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P \quad (2.91)$$

При оценке влияния погрешностей определения $\Delta H^{\circ}/T$ и ΔS° на величину рассчитываемой константы равновесия K_T следует учитывать, что это влияние характеризуется не относительными (в процентах), а абсолютными погрешностями. Определенной разности значений $\Delta H^{\circ}/T$ или ΔS° соответствует определенная величина отношения констант равновесия:

$$\left(\Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2 \right) / T = R (\ln K_1 - \ln K_2)$$

или

$$\Delta S_1^\circ - \Delta S_2^\circ = R(\ln K_1 - \ln K_2) \quad (2.92)$$

Из (2.92) следует, что погрешность величины $\Delta H^\circ/T$ или ΔS° на 1Дж/К изменяет искомую константу равновесия в 1.13 раза, а погрешность на 20Дж/К – в 11.1 раза.

3 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

3.1 КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 1.1. РАСЧЁТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции А (табл.3.4) ΔH_{298}° (кДж) при условии, что всё вещество, участвующее в реакции, находятся в идеальном газе состоянии, используя справочные данные из краткого справочника физико-химических величин (КС).
2. Определите изменение энтропии (Дж/К) в ходе химической реакции А, протекающей в идеальном газе состоянии при стандартном давлении и $T=298\text{ K}$, используя справочные данные КС.
3. Определите изменение средней теплоёмкости для реакции А в интервале температур 298-Т (см. задание) $\Delta \bar{C}_{p,298-T}^{\circ}$ (Дж/К), используя справочные данные КС.
4. Определите тепловой эффект реакции А при температуре Т и стандартном давлении ΔH_T° (кДж). Проведите анализ влияния Т на ΔH_T° .
5. Определите изменение энтропии ΔS_T° (Дж/К) для реакции А при температуре Т и стандартном давлении.
6. Определите изменение стандартной энергии Гиббса при 298К (ΔG_{298}°) и температуре Т (ΔG_T°) для химической реакции А.
7. Рассчитайте константу равновесия K_a реакции А при температурах 298 К и Т. Выразите в общем виде константы равновесия K_p и K_c реакции А через химическую переменную (глубину превращения) ξ , если исходные вещества В и С взяты в стехиометрических количествах при общем давлении Р и температуре Т. Все вещества, участвующие в химической реакции А, находятся в идеальном газообразном состоянии.
8. Напишите уравнение, связывающее константу равновесия K_p реакции А с химической переменной ξ (глубиной превращения).
9. Определите глубину превращения ξ для реакции А при атмосферном давлении, температурах 298 К и Т при условии, что исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.
10. Определите глубину превращения ξ для реакции А при атмосферном давлении, температурах 298 К и Т при условии, что исходные вещества взяты в соотношениях, указанных в таблице 3.4
11. Определите степень превращения исходных веществ при температуре Т и стехиометрической и нестехиометрическом соотношении.

12. Определите выход продуктов реакции А при температуре Т и стехиометрической и нестехиометрическом соотношении.

13. Определите состав равновесной смеси (мольн. %) для химической реакции А при температурах 298 К и Т.

14. Проведите анализ влияния изменения давления, температуры и добавки инертного компонента на равновесие для химической реакции А. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями.

ПРИМЕР. Рассчитать состав равновесной смеси, получившейся из стехиометрического и нестехиометрического соотношения исходных веществ по реакции А:



при Т=900 К и р=1 атм.

РЕШЕНИЕ:

1. Рассчитаем тепловой эффект реакции А при Т=298 К (по закону Гесса:

Для расчета теплового эффекта используем справочные данные [КС]. Рекомендуется свести справочные данные в таблицу следующего вида [см. таблицу 3.1]

Таблица 3.1 - Справочные данные по стандартным теплотам образования, энтропии для веществ, участвующих в реакции

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
v _i , моль	1	3	1	1
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	-110,53	0	-74,85	-241,81
S_{298}° Дж/моль·К	197,55	130,52	186,27	188,72
$\bar{c}_{p,298-900}^{\circ}$ Дж/моль·К	30,69	29,42	52,08	36,54

В данной таблице приведены справочные данные по стандартным теплотам образования, энтропии для веществ, участвующих в реакции. Данные взяты из табл. 44 [КС].

Значения средней теплоемкости в интервале температур берутся из табл. 40 [КС].

Тепловой эффект при 298 К:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = [(-241.81) + (-74.85)] - [(3 \cdot 0) + (-110.53)] = -206.13 \text{ кДж}$$

2. Определим изменение энтропии в ходе химической реакции при 298 К. Используем данные, внесенные в таблицу 3.1.

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (188.72 + 186.27) - (197.55 + 3 \cdot 130.52) = -214.12 \text{ Дж/К}$$

3. Определим изменение средней теплоемкости для нашей реакции в интервале температур 298÷900 К. Для этого используем данные, внесенные в табл. 3.1.

$$\Delta_r \bar{C}_p^0_{298 \div T} = \sum_i (v_i \cdot \bar{C}_p^0_{298 \div T})_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot \bar{C}_p^0_{298 \div T})_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta_r \bar{C}_p^0_{298 \div 900} = (52.08 + 36.54) - (30.69 + 3 \cdot 29.42) = -30.33 \text{ Дж/К}$$

4. Определим тепловой эффект при заданной температуре T=900 К для нашей реакции.

Тепловой эффект при заданной температуре находится по интегральной форме уравнения Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

При использовании средних теплоемкостей, интеграл легко берется т.к. $\Delta_r \bar{C}_p^0_{298 \div T}$ не зависит от температуры. Выражение для теплового эффекта при заданной температуре:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_p^0_{298 \div T} \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r H_{900}^0 = -206130 + (-30.33) \cdot (900 - 298) = -224389 \text{ Дж}$$

Следует обратить внимание на размерность величин, используемых при расчете и рекомендуется перевести значение $\Delta H_{r,298}^0$, полученное в п. 1 из кДж в Дж.

Проведем анализ влияния температуры на константу равновесия. При T=298 К и T= 900 К реакция экзотермическая. Для анализа используем дифференциальную форму уравнения изобары химической реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$$

которая является производной функции $\ln K_a = f(T)$ при постоянном давлении и меньше нуля, это является признаком убывания функции. Таким образом, с ростом температуры константа равновесия уменьшается.

5. Определим изменение энтропии для нашей реакции при T= 900 К.

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_p^0_{298 \div T} \cdot \ln \left(\frac{T}{298} \right)$$

$$\Delta_r S_{900}^0 = -214.12 + (-30.33) \cdot \ln\left(\frac{900}{298}\right) = -247.64 \text{ Дж/К}$$

6. Определим изменение энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ и $T = 900 \text{ К}$ и давлении $p=1 \text{ атм}$.

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 \\ \Delta_r G_{298}^0 &= -206130 - 298 \cdot (-214.12) = -142322 \text{ Дж} \\ \Delta_r G_{900}^0 &= -224389 - 900 \cdot (-247.64) = -1509 \text{ Дж}\end{aligned}$$

7. Рассчитаем константу равновесия K_a для нашей реакции при $T= 298 \text{ К}$ и $T= 900 \text{ К}$:

$$\begin{aligned}K_{a,T} &= \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \\ K_{a,298} &= \exp\left(\frac{142322}{8.314 \cdot 298}\right) = 8.86 \cdot 10^{24} \\ K_{a,900} &= \exp\left(\frac{1509}{8.314 \cdot 900}\right) = 1.22\end{aligned}$$

8. Для выражения константы равновесия через химическую переменную ξ составим следующую таблицу (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Выражение количества вещества через химическую переменную ξ

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
$n_{i\text{исходн.}}$	1	3	0	0
$n_{i\text{равновесия}}$	1 - ξ	3 - 3 · ξ	ξ	ξ

Величина ξ связана с $n_{i\text{равновесия}}$ уравнением :

$$\xi = \frac{\pm(n_{i\text{равновесия}} - n_{i\text{исходн.}})}{\nu_i}$$

Знак «+» используется для продуктов реакции, «-» – для исходных веществ .

Связь между константами K_a , K_p и K_n выглядит следующим образом:

$$K_a = K_p = K_n \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_{i\text{равновесия}}}\right)^{\Delta\nu}$$

Тогда для нашей реакции выражение константы равновесия имеет вид:

$$K_n = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3} = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi) \cdot (3 - 3\xi)^3} = \frac{\xi^2}{27(1 - \xi)^4}$$

Суммарное число моль:

$$\sum n_i = (1 - \xi) + (3 - 3\xi) + \xi + \xi = 4 - 2\xi$$

Изменение стехиометрических коэффициентов в процессе реакции:

$$\Delta\nu = (1 + 1) - (1 + 3) = -2$$

Необходимо учитывать, что значение ξ лежит в пределах от 0 до 1.

$$\begin{aligned}K_p &= K_n \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_{i\text{равновесия}}}\right)^{\Delta\nu} \\ K_p &= \frac{\xi^2}{27(1 - \xi)^4} \cdot \left(\frac{1}{4 - 2\xi}\right)^{-2} = \frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4}\end{aligned}$$

9. Определим глубину превращения для реакции А при стехиометрическом соотношении исходных веществ, атмосферном давлении и $T = 298 \text{ K}$ и $T = 900 \text{ K}$:

а) $T = 298 \text{ K}$ $K_p = 8.86 \cdot 10^{24}$

$$\frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4} = 8.86 \cdot 10^{24}$$

$\xi_{1,2} \approx 1$

б) $T = 900 \text{ K}$ $K_p = 1.22$

$$\frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4} = 1.22$$

$\xi_1 = 0.49$ $\xi_2 = 1.51$ (не имеет смысла)

10. Определим глубину превращения ξ при $T = 298 \text{ K}$ и $T = 900 \text{ K}$ для реакции А

($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) при $p = 1 \text{ атм.}$ и нестехиометрическом соотношении исходных веществ.

По заданию в-во В – CO , в-во С – H_2 . Соотношение $n_b : n_c$ составляет 1:2. Это означает, что количества исходных веществ $n_{\text{CO}} = 1,0$ моль, $n_{\text{H}_2} = 2,0$ моль.

Для нахождения ξ составим таблицу 3

Таблица 3.3 - Выражение количества вещества через химическую переменную ξ

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O _(газ)
n_0 , ИСХ.	1	2	0	0
n_i , равнов.	1- ξ	2-3 ξ	ξ	ξ

Выражение для константы равновесия K_n

$$K_n = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3} = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi) \cdot (2 - 3\xi)^3}$$

Суммарное число моль в момент равновесия:

$$\sum n_{i,\text{равн}} = (1 - \xi) + (2 - 3\xi) + \xi + \xi = 3 - 2\xi$$

Выражение для константы равновесия при $p = 1 \text{ атм.}$:

$$K_p = K_n \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_{i,\text{равн}}} \right)^{\Delta v}$$

$$K_p = \frac{\xi^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} \cdot \left(\frac{1}{3 - 2\xi} \right)^{-2} = \frac{\xi^2 (3 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3}$$

а) $T = 298 \text{ K}$

$$K_p = \frac{\xi^2 (3 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} = 8,86 \cdot 10^{24} \quad \xi = 0.666(6)$$

б) $T = 900 \text{ K}$

$$K_p = 1,22 \quad \xi = 0,1325$$

11. Расчет степени превращения исходных веществ

$$\beta_i = \frac{n_i}{n_{0,i}} \cdot 100\%$$

12. Расчёт равновесного выхода продуктов реакции

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_{\text{теор},i}} \cdot 100\%$$

13. Определим равновесный состав (в мольных долях) при $T = 298 \text{ K}$ и $T = 900 \text{ K}$ при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении реагентов.

1) $T = 298 \text{ K}$

а) Стехиометрическое соотношение

$$X_i = \frac{n_{i,\text{равн}}}{\sum n_i}$$
$$X_{CO} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} = \frac{1 - 0.9999996}{4 - 2 \cdot 0.9999996} = 2 \cdot 10^{-7}$$
$$X_{H_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} = 6 \cdot 10^{-7}$$

$$X_{CH_4} = \frac{\xi}{4 - 2\xi} = 0,499 \dots$$

$$X_{H_2O} = \frac{\xi}{4 - 2\xi} = 0,499 \dots$$

б) Нестехиометрическое соотношение

$$X_{CO} = \frac{1 - \xi}{3 - 2\xi} = \frac{1 - 0.666(6)}{3 - 2 \cdot 0.666(6)} = 0,2$$

$$X_{H_2} = \frac{2 - 3\xi}{3 - 2\xi} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

$$X_{CH_4} = \frac{\xi}{3 - 2\xi} = 0,4$$

$$X_{H_2O} = \frac{\xi}{3 - 2\xi} = 0,4$$

2) $T = 900 \text{ K}$

а) Стехиометрическое соотношение

$$X_{CO} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} = \frac{1 - 0.49}{4 - 2 \cdot 0.49} = 0,17$$

$$X_{H_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} = 0,51$$

$$X_{CH_4} = \frac{\xi}{4 - 2\xi} = 0,16$$

$$X_{H_2O} = \frac{\xi}{4 - 2\xi} = 0,16$$

б) Нестехиометрическое соотношение

$$X_{CO} = \frac{1 - \xi}{3 - 2\xi} = \frac{1 - 0.1325}{3 - 2 \cdot 0.1325} = 0,3172$$

$$X_{H_2} = \frac{2 - 3\xi}{3 - 2\xi} = 0,5859$$

$$X_{CH_4} = \frac{\xi}{3 - 2\xi} = 0,0484$$

$$X_{H_2O} = \frac{\xi}{3 - 2\xi} = 0,0484$$

Не стоит забывать, что сумма мольных долей должна быть равна 1 (или 100%).

14. Проведём анализ влияния добавления инертного компонента и давления на равновесие.

1) Влияние добавки инертного компонента.

Введение инертного компонента увеличивает суммарное число моль вещества в системе.

Запишем выражение для константы равновесия:

В нашей реакции величина _____, следовательно изменение суммарного количества приведёт к смещению равновесия в сторону исходных веществ.

2) Влияние давления.

При увеличении давления, равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

3.2 КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 1.2. ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ

1. Определите тепловой эффект реакции X (табл. 3.5) при температуре 298 К и стандартном давлении.

2. Определите изменение энтропии ΔS_{298}^0 для химической реакции X при температуре 298 К и стандартном давлении.

3. Определите изменение стандартной энергии Гиббса при температуре 298 К для реакции X.

4. Определите константу равновесия K_a реакции X при температуре $T = 298\text{K}$.

5. Определите парциальное давление газообразных веществ, участвующих в реакции X при температуре $T = 298\text{ K}$ и атмосферном давлении.

ПРИМЕР: Определить парциальное давление газообразных веществ, участвующих в реакции X



При $T = 298\text{ K}$ и общем давлении $p = 1\text{ атм}$.

РЕШЕНИЕ:

1. Рассчитаем тепловой эффект реакции X при температуре 298 К. Данные для расчета возьмем в [КС] табл.44:

	<i>Fe</i>	<i>CO₂</i>	<i>FeO</i>	<i>CO</i>
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	0	-393,51	-264,85	-100,53

2. Рассчитаем изменение энтропии при $T = 298$ К. Данные для расчета из КС

3. Определим изменение стандартной энергии Гиббса при $T = 298$ К

4. Определим константу равновесия

5. Определим парциальное давление газообразных компонентов при общем давлении $p = 1$ атм.

3.3 ЗАДАНИЕ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ 1.1

Варианты смотреть по первой букве фамилии и последним цифрам зачётки.

Таблица 3.4 - Температура и соотношение исходных веществ

Реакция А					1, 6 T=500K	2, 7 T=600K	3, 8 T=700K	4, 9 T=800K	5, 0 T=900K	
Вариант	Вещество В		Вещество С		$n_B:n_C$	$n_B:n_C$	$n_B:n_C$	$n_B:n_C$	$n_B:n_C$	
А	N_2	+	O_2	=	$2NO$	1,0:2,0	1,2:1,9	0,7:1,7	2,0:1,0	1,5:0,9
Б	CCl_4	+	$4H_2$	=	$CH_4 + 4HCl$	2,0:0,8	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
В	H_2	+	Br_2	=	$2HBr$	1,0:2,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Г	H_2	+	I_2	=	$2HI$	1,2:3,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Д	N_2	+	$3H_2$	=	$2NH_3$	1,1:2,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Е, Ё	Cl_2	+	CO	=	$COCl_2$	0,9:1,5	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ж	CH_4	+	$2S_{2(r)}$	=	$CS_2 + 2H_2S$	1,0:1,5	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
З	CH_3I	+	HI	=	$CH_4 + I_2$	1,0:1,5	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
И, Й	CH_4	+	Br_2	=	$CH_3Br + HBr$	2,0:1,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
К	CH_3Cl	+	HCl	=	$CH_4 + Cl_2$	1,1:2,2	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Л	$2H_2$	+	O_2	=	$2H_2O_{(r)}$	1,4:1,6	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
М	$2CO$	+	$2H_2$	=	$CH_4 + CO_2$	1,1:1,3	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Н	$2SO_2$	+	O_2	=	$2SO_3$	1,5:1,7	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
О	O_2	+	$2NO$	=	$2NO_2$	1,1:2,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
П	CO	+	$2H_2$	=	$CH_3OH_{(r)}$	1,3:1,4	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Р	$2H_2$	+	$S_{2(r)}$	=	$2H_2S$	1,0:2,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
С	C_2H_2	+	$3H_2$	=	$2CH_4$	1,1:2,1	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Т	H_2	+	F_2	=	$2HF$	1,0:1,5	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
У	$2CO$	+	S_2	=	$2COS$	1,4:1,8	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ф	CO_2	+	H_2	=	$CO + 2H_2O$	0,8:2,0	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Х	C_2H_2	+	N_2	=	$2HCN$	1,3:1,9	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ц	C_2H_4	+	H_2	=	C_2H_6	2,0:2,6	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ч	$2CO$	+	O_2	=	$2CO_2$	1,0:0,9	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ш, Щ	$4HCl$	+	O_2	=	$2H_2O_{(r)} + 2Cl_2$	2,1:1,3	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Э	$2SO_2$	+	O_2	=	$2SO_3$	2,0:1,4	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Ю	C_4H_8 (буте н-1)	+	H_2	=	C_4H_{10}	2,0:1,5	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9
Я	SO_2	+	Cl_2	=	SO_2Cl_2	1,7:1,1	1,3:0,7	0,7:1,7	1,4:2,0	1,5:0,9

3.4 ЗАДАНИЕ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ 1.2

Варианты смотреть по первой букве фамилии.

Таблица 3.5 – Участники реакции X

Реакция X					
Вариант	Вещество В		Вещество С		
<i>А</i>	PbO_2	+	Cl_2	=	$PbCl_2$ кр + O_2
<i>Б</i>	$2PbO_2$	+	$2CO_2$	=	$2PbCO_3 + O_2$
<i>В</i>	$2PbO_2$	+	$2SO_2$	=	$3O_2 + 2PbS$
<i>Г</i>	Fe_2O_3	+	$3CO$	=	$3CO_2 + 2Fe$
<i>Д</i>	Fe_2O_3	+	$3H_2$	=	$3H_2O + 2Fe$
<i>Е, Ё</i>	FeO	+	H_2	=	$H_2O + Fe$
<i>Ж</i>	Fe_3O_4	+	$4H_2$	=	$4H_2O + 3Fe$
<i>З</i>	$2CuO$	+	$S_{2(г)}$	=	$2CuS + O_2$
<i>И, Ы</i>	CuS	+	H_2O	=	$CuO + H_2S$
<i>К</i>	$2CuS$	+	O_2	=	$2CuO + S_{2(г)}$
<i>Л</i>	$2Cr_2O_3$	+	$6Cl$	=	$4CrCl_3 + 3O_2$
<i>М</i>	WO_3	+	$3H_2$	=	$3H_2O + W$
<i>Н</i>	$2WO_3$	+	S_2	=	$2SO_3 + 2W$
<i>О</i>	WS_2	+	$2O_2$	=	$2SO_2 + W$
<i>П</i>	$2ZnO$	+	$2SO_2$	=	$2ZnS + 3O_2$
<i>Р</i>	PbO_2	+	CO	=	$CO_2 + PbO$ (жс)
<i>С</i>	PbS	+	$2O_2$	=	$SO_2 + PbO_2$
<i>Т</i>	Sb_2O_3	+	$3H_2$	=	$3H_2O + 2Sb$
<i>У</i>	MnS	+	$H_2O_{(г)}$	=	$MnO + H_2S$
<i>Ф</i>	SnO	+	H_2S	=	$SnS + H_2O$
<i>Х</i>	$C_{(ТВ)}$	+	O_2	=	CO_2
<i>Ц</i>	$3MnO$	+	CO_2	=	$CO + Mn_3O_4$

<i>Ч</i>	$PbCl_2$	+	SO_2	=	$Pb + SO_2Cl_2$
<i>Ш, Щ</i>	$2Sb_2O_3$	+	$3S_{2(r)}$	=	$2Sb_2S_3 + 3O_2$
<i>Э, Ю</i>	CdO	+	H_2S	=	$CdS + H_2O$
<i>Я</i>	ThS_2	+	$H_2O_{(r)}$	=	$ThO_2 + H_2S$

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А.Г, Семченко, Д.П. Физическая химия./Под ред.А.Г.Стромберга. Учеб пособие для ВУЗов. - М.: Высш.шк., 1973. – 480 с.
2. Нараев В.Н. Физическая химия : учебное пособие для заочной формы обучения инженерных специальностей / В. Н. Нараев; СПбГТИ(ТУ). - СПб., 2007. - 259 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое/Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.— СПб.: Специальная Литература, 1998.—232 с.
4. Основы химической термодинамики, термохимия: конспект лекций / В. Н. Нараев [и др.] ; СПбГТИ(ТУ). Каф. физ. химии. – СПб., 1998. - 40 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ.....	6
1.1 РАВНОВЕСНЫЙ И ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕССЫ.....	9
1.2 ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА	10
1.3 ТЕПЛОЕМКОСТЬ	12
1.4 НУЛЕВОЙ ЗАКОН И ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....	13
1.5 ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ.....	16
1.5.1 Изотермическое обратимое расширение идеального газа	16
1.5.2 Изохорный процесс.....	16
1.5.3 Изобарный процесс	17
1.5.4 Изобарно-изотермический процесс	18
1.6 ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ.....	19
1.6.1 Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики	20
1.6.2 Выводы и следствия из закона Гесса	22
1.6.3 Зависимость тепловых эффектов от температуры. Закон Кирхгофа.....	24
1.6.4 Тепловой эффект химической реакции в изохорных условиях	29
2 ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ	30
2.1 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	30
2.1.1 Аналитическое выражение второго начала термодинамики.....	32
2.1.2 Энтропия и термодинамическая вероятность	34
2.1.3 Расчет изменения энтропии в различных процессах	35
2.2 ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	39
2.2.1 Расчет абсолютной энтропии вещества.....	39
2.2.2 Изменение энтропии при химическом превращении	40
2.3 ЭНЕРГИЯ ГИББСА	41
2.3.1 Направление химических процессов	43
2.3.2 Характеристические функции. Уравнения Гиббса-Гельмгольца... ..	45
2.3.3 Зависимость энергии Гиббса от состава системы.....	46
2.4 ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ.....	48
2.4.1 Химический потенциал идеального газа	49
2.4.2 Химический потенциал реального газа	50

2.5 ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ	51
2.6 ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ.....	55
2.7 УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	56
2.8 ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО. СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА.....	58
2.9 СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТАЛЬЕ	63
2.10 УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	65
2.11 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАВНОВЕСИЕ	68
2.12 РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА И ВЫХОДА РЕАКЦИИ....	69
2.13 РАСЧЕТ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	70
3 ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.....	74
3.1 КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 1.1. РАСЧЁТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ	74
3.2 КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА 1.2. ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ	80
3.3 ЗАДАНИЕ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ 1.1	82
3.4 ЗАДАНИЕ НА КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ 1.2.....	83
ЛИТЕРАТУРА	85

Кафедра технологии
электрохимических производств

Учебное пособие
для студентов заочной формы обучения
инженерных направлений

Основы химической термодинамики

*Вячеслав Николаевич Нараев
Наталья Владимировна Евреинова
Мария Андреевна Микрюкова
Александр Николаевич Храмов*

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16
Печ. л. 1,6. Тираж 10 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Типография издательства СПбГТИ(ТУ) т. 49-49-365