

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Приложения законов термодинамики и методов ее исследования к химическим процессам изменения веществ рассматриваются с целью установления:

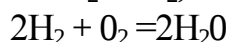
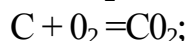
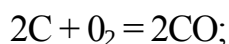
1. энергетического баланса химических реакций;
2. возможного направления развития химических реакций;
3. условий равновесия химических систем

Химической термодинамикой называется та часть, в которой изучаются превращения энергии в химических реакциях и исследуются возникающие при этом тепловые явления. Для химического процесса характерно разрушение старых и возникновение новых связей между атомами. Выделение или поглощение энергии происходит в результате действия сил связей. Отличительным признаком химической реакции является изменение состава системы в результате перераспределения массы между реагирующими веществами. Энергия, проявляющаяся только в результате химической реакции, называется химической энергией. Она является частью внутренней энергии системы, рассматриваемой в процессе химического превращения

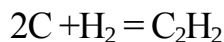
§ 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции обычно протекают с выделением или поглощением теплоты. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называются экзотермическими, а реакции, идущие с поглощением теплоты - эндотермическими.

В качестве примера экзотермической реакции можно привести процессы горения углерода и водорода

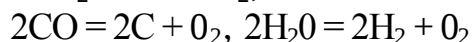
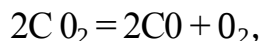


Примером эндотермической реакции может служить реакция образования ацетилена



В зависимости от внешних условий, в которых осуществляются реакции, различают изохорные - протекающие при постоянном объеме и изобарные - при постоянном давлении. Если в процессе таких реакций температура остается постоянной, то они соответственно будут называться изохорно-изотермическими и изобарно-изотермическими и изобарно-изотермическими.

Если при реакции молекула какого-либо вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции называются мономолекулярными или реакциями первого порядка. К таким реакциям относятся следующие реакции разложения

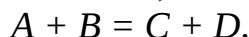
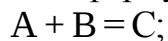


Общая формула таких реакций записывается в виде



Реакцию разложения называют также диссоциацией. Диссоциация вещества или мономолекулярная реакция обычно происходит при высоких температурах.

Реакции, в которых две молекулы различных веществ превращаются в одну или несколько молекул других веществ, называются бимолекулярными или реакциями второго порядка. Общие формулы таких реакций имеют вид



§ 1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Раздел химической термодинамики, в котором рассматривается применение первого закона термодинамики к химическим процессам, называется *термохимией*.

Как известно количество теплоты, подведенной к рабочему телу, затрачивается на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил, т.е.

$$dQ = dU + dL.$$

В данном случае считалось, что в рабочем теле не происходят химические превращения и изменяются лишь его параметры p, v, T . Протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов в молекулах реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявляться в виде теплоты или работы.

При написании уравнения первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям следует учесть следующие особенности.

Все уравнения, как правило, записываются не для 1 кг, а для 1 моля вещества. В величину работы реакции A наряду с работой расширения или сжатия входит также работа против электрических, световых, магнитных и других сил, проявляющихся в ходе химической реакции.

С учетом принятых особенностей уравнение первого закона термодинамики в применении к химическим реакциям будет

$$U_1 - U_2 = \Delta U = Q + A_t \quad (1.1)$$

где ΔU - убыль внутренней энергии системы; Q - теплота реакции. A - работа реакции.

В химической термодинамике принято считать уменьшение внутренней энергии и выделившуюся при этом теплоту экзотермической реакции положительными, а увеличение внутренней энергии и поглощение теплоты (эндотермическая реакция) - отрицательными.

В соответствии с принятыми допущениями уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$U_1 - U_2 = Q + A_r \quad (1.2)$$

или

$$dQ = dU + dA. \quad (1.3)$$

Работа реакции равна

$$A = L + A_x, \quad (1.4)$$

где L - работа расширения или сжатия

$$L = \int_1^2 p dV;$$

A_x - работа против электрических, световых, магнитных и других сил. Отсюда

$$A = \int_1^2 p dV + A_x$$

13.3. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Если в химической реакции кроме работы расширения или сжатия не совершаются другие виды работ ($A_x=0$), то уравнение (1.2) примет вид

$$U_1 - U_2 = Q + L \quad (1.5)$$

Уменьшение внутренней энергии $U_1 - U_2$ называется тепловым эффектом химической реакции, который складывается из теплоты реакции и внешней работы. Тепловой эффект, как и изменение внутренней энергии системы, не зависит от пути реакции и определяется лишь начальным и конечным ее состояниями.

Если внешняя работа в реакции не совершается, то тепловой эффект будет равен теплоте реакции Q . Как известно, максимальная работа совершается в обратимых процессах. Такие реакции сопровождаются выделением минимального количества теплоты, и уравнение (1.5) для них будет

$$U_1 - U_2 = Q_{\min} + L_{\max}$$

В случае необратимых реакций, когда кроме работы расширения (сжатия) не производится никакой другой работы, будем иметь минимальную работу и максимальную теплоту, т.е.

$$U_1 - U_2 = Q_{\max} + L_{\min}$$

§ 1.4. ТЕПЛОТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В химических реакциях изменение состояния системы может характеризоваться не двумя (как в технической термодинамике), а тремя или более параметрами. При этом постоянными могут оставаться два параметра. Например, при постоянных объеме и температуре ($V, T = \text{const}$) будем иметь изохорно-изотермическую реакцию, а при постоянных давлении и температуре - изобарно-изотермическую. Для изохорно-изотермических реакций

$$L = L_{\min} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0; \quad (1.6)$$

$$\Delta U = -(U_2 - U_1) = Q_{\max}$$

где Q_{vmK} - теплота изохорно-изотермической реакции, которая равна изменению внутренней энергии.

Для реакции при $(p, T) = \text{const}$ $dp=0$ и

$$L_{\min} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p (V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_{p \max} + p(V_2 - V_1) \quad (1.7)$$

где $Q_{p \max}$ - теплота реакции при постоянном давлении. Теплота реакции при $p = \text{const}$ и при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения (сжатия), называется тепловым эффектом реакции.

Тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$ будет

$$Q_{p \max} = \Delta U - p(V_2 - V_1) = U_1 - U_2 - pV_2 + pV_1 = I_1 - I_2 \quad (1.8)$$

где $I_1 = U_1 + pV_1$; $I_2 = U_2 + pV_2$ - начальная и конечная энтальпии системы ($p_1 = p_2 = p$)

Подставляя значение $\Delta U = Q_{v\max}$ в формулу (1.8), получим

$$Q_{v\max} = Q_{p\max} + p(V_2 - V_1) \quad (13.9)$$

С учетом уравнения состояния идеального газа получим

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)R_u T = \Delta n R_u T \quad (1.10)$$

где Δn - изменение числа молей газа в реакции; $R_u = 8,3143$ кДж/(моль·К) - универсальная газовая постоянная. Подставляя (1.10) в (1.9), находим

$$Q_{v\max} = Q_{p\max} + 8,3143 \text{ кДж/(моль·К)} \Delta n \quad (1.11)$$

Последнее уравнение устанавливает зависимость между изохорно-изотермической и изобарно-изотермической теплотами реакций. Если число молей в реакции остается постоянным ($\Delta n = 0$), то $Q_{v\max} = Q_{p\max}$ (1.12)

1.5. ЗАКОН ГЕССА

Закон Гесса устанавливает постоянство тепловых сумм, т.е. теплота реакции не зависит от ее пути, а определяется лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ. Этот закон выполняется лишь для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических процессов, так как в этих случаях где $Q_{v\max} = -\Delta U$ и $Q_{p\max} = -\Delta I$, где U и I - функции состояния и их изменения поэтому не зависят от пути процесса.

Закон Гесса позволяет вычислить теплоты большого числа реакций, если известны теплоты образования исходных веществ. К тому же этот закон позволяет вычислить теплоты таких реакций, для которых они не могут быть измерены непосредственно.

1.6.. ЗАКОН КИРХГОФА

Температурная зависимость теплоты реакции определяется уравнением Кирхгофа. Для получения этой зависимости в случае изохорно- изотермической реакции продифференцируем по температуре выражение ($\max$, определяемое первым законом термодинамики

$$\left(\frac{\partial Q_{\max}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v = C_{v1} - C_{v2}$$

где C_{v1} и C_{v2} - суммарные изохорные теплоемкости исходных и полученных веществ.

Аналогично для изобарно-изотермических процессов получим

$$\left(\frac{\partial Q_{\max}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial I_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial I_2}{\partial T}\right)_p = C_{p1} - C_{p2}$$

где C_{p1} и C_{p2} - суммарные изобарные теплоемкости исходных и полученных веществ.

В обобщенном виде уравнение Кирхгофа имеет вид

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_1 - C_2 \quad (1.13)$$

Суммарные теплоемкости до и после реакции находятся по формулам

$$C_1 = \sum_{i=1}^{m1} n_{1i} c_{1i} \quad C_2 = \sum_{i=1}^{m2} n_{2i} c_{2i} \quad (1.14)$$

где n_1 и c_1 - числа молей и теплоемкости исходных веществ; n_2 , c_2 - числа молей и теплоемкости полученных веществ; m_1 m_2 - число компонентов исходных и полученных веществ.

С учетом (1.14) (1.13) примет вид

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 = \sum_{i=1}^{m1} n_{1i} c_{1i} - \sum_{i=1}^{m2} n_{2i} c_{2i} \quad (1.15)$$

Последнее соотношение является математическим выражением закон Кирхгофа, где производная dQ/dT называется температурным коэффициентом теплоты реакции.

Из уравнения (1.15) можно определить теплоту реакции в случае, если будет известна ее зависимость $Q = \int (T)$ от температуры.

§ 1.7. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Аналитическое выражение второго закона термодинамики для изолированной системы выше записывалось в виде

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

где знаки равенства и неравенства характеризуют соответственно обратимые и необратимые процессы. Для адиабатической системы $dQ = 0$, и поэтому неравенство принимает вид $dS \geq 0$. Отсюда следует, что энтропия изолированной системы остается постоянной при протекании в ней обратимых процессов и возрастает в случае необратимых процессов.

При протекании в системе неравновесных необратимых процессов после того, как она приходит в состояние равновесия, энтропия системы принимает максимальное значение $S = S_{max}$. Отсюда $dS = 0$ и $d^2S < 0$. Таким образом, энтропия является функцией, на основе которой можно находить направление процессов и условия их равновесия.

Однако для многих практических процессов оказалось более удобным вместо энтропии пользоваться другими величинами, также характеризующими необратимость процессов и равновесие системы. К числу таких величин относятся рассматриваемые ниже изохорно-изотермический F и изобарно-изотермический Z потенциалы.

1.8. ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ И ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛЫ

В химической термодинамике считается, что убыль внутренней энергии положительна, а теплота, сообщенная системе, отрицательна. Уравнения первого и второго законов термодинамики с учетом принятых знаков будут иметь вид

$$-dU = dQ + dA$$

$$dS \geq -\frac{dQ}{T}$$

Объединяя эти уравнения, получим

$$TdS \geq dU + dA. \quad (1.16)$$

Если учитывать только работу изменения объема, то $A = L = \int p dV$. Тогда соотношение (1.16) примет вид

$$TdS \geq dU + p dV. \quad (1.17)$$

Или в записи через энтальпию

$$TdS \geq dU - V dp. \quad (1.18)$$

Преобразуем уравнение (1.17) следующим образом

$$\begin{aligned} dU - TdS - SdT &\leq -p dV - SdT; \\ dU - d(TS) &\leq -p dV - SdT; \\ d(U - TS) &\leq -p dV - SdT \end{aligned} \quad (1.19)$$

где $U - TS = F$ является некоторой функцией состояния, которая была названа выше изохорно-изотермическим потенциалом.

Соотношение (1.19) перепишем в виде

$$dF + p dV + SdT \leq 0 \quad (1.20)$$

В изохорно-изотермических процессах $V = \text{const}$, $T = \text{const}$. Следовательно, $dv = 0$, $dT = 0$. Тогда (1.20) примет вид

$$dF \leq 0.$$

Отсюда следует, что в изолированных системах, находящихся при постоянной температуре и объеме, самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала F . При этом минимум $F = F^{\wedge}$ наблюдается в состоянии равновесия. При этом

$$dF = 0, \quad d^2 F > 0.$$

Если рассматривать функцию F как функцию независимых параметров T и V , то ее полный дифференциал будет

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

Сопоставляя это соотношение с соотношением (1.20), получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

Из этих равенств следует, что изменение F по температуре при постоянном объеме определяется величиной энтропии, а изменение F по объему при постоянной температуре - величиной давления. Таким образом, F является характеристической функцией, так как ее частные производные позволяют определить термодинамические свойства системы.

Подставляя величину энтропии из (1.21) в формулу $F = U - TS$, получим аналитическое выражение уравнения, связывающего изохорно-изотермический потенциал с внутренней энергией

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.22)$$

Если к обеим частям уравнения (1.22) прибавить соотношение $F = U - TS$, то после некоторых преобразований получим

$$d(U - TS + pV) \leq V dp - SdT. \quad (1.23)$$

Обозначим

$$U - TS + pV = Z. \quad (1.24)$$

Отсюда $Z = F + pV$ или $Z = I - TS$, так как $I = U + pV$.

Величина Z из уравнения (1.24) выше была названа изобарно-изотермическим потенциалом и является некоторой функцией состояния. Из (1.23) следует

$$dZ + SdT - Vdp < 0$$

Так как в изобарно-изотермических процессах $dT=0$, $dP=0$. то

$$dZ \leq 0.$$

Отсюда следует, что в изобарно-изотермических процессах в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением Z и в пределе (в состоянии равновесия) достигается некоторое минимальное значение этой величины, т.е.

$$Z = Z_{\min} \quad dZ = 0; \quad d^2Z > 0.$$

Как следует из (1.24), функция Z является характеристической функцией при независимых параметрах p и T . Ее полный дифференциал будет

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT$$

Сравнивая это уравнение с равенством (1.24), получим

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = V$$

Подставляя найденное значение энтропии в формулу $Z = I - TS$, получим уравнение, связывающее изобарно-изотермический потенциал с энтальпией

$$Z = I + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \quad (1.25)$$

Таким образом, в некоторых частных случаях в качестве критерия равновесия системы можно использовать изохорно- и изобарно-изотермический потенциалы. Условием равновесия процессов при $(V, T) = \text{const}$ и $(p, T) = \text{const}$ является минимум этих потенциалов. Функции F и Z характеризуют ту часть внутренней энергии или энтальпии, которая может переходить в полезную работу.

1.9. МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА РЕАКЦИИ

Работа, которую можно получить в химической реакции в предположении, что все идущие в ней процессы обратимы, называется максимальной работой реакции $A_{\max}$. Эта работа является суммой работы расширения $dL = pdV$ и работы против электрических, магнитных, световых и прочих

сил ($dA = dA_x$). Это имеет место в том случае, если в реакции выделяется минимальное количество тепла, не превращенного в работу, т.е.

$$\Delta U = Q_{\min} + A_{\max}$$

Для реакции при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$dL = pdV = 0; \quad dA = dA_x = dA_v$$

Из соотношения (1.16) следует

$$dA_v \leq TdS - dU.$$

Интегрируя это уравнение применительно к изохорно-изотермической реакции, будем иметь

$$A_v \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

Учитывая, что $F = U - TS$, получим

$$A_{v\max} = F_1 - F_2$$

$$A_v < F_1 - F_2$$

Таким образом, в изотермической системе при $V = \text{const}$ в обратимых процессах максимальная работа определяется разностью изохорно-изотермических потенциалов. Работа, получаемая в необратимых процессах, для одной и той же системы меньше работы в обратимых процессах, а затрачиваемая работа будет большей.

Для реакций, осуществляемых при постоянных температуре и давлении.

$$dA_p = dA_x = dA - dL$$

Из соотношения (13.16) следует

$$dA_p = dA_x = dA - dL$$

Интегрируя последнее соотношение при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, получим

$$A_p < T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1),$$

Или

$$A_p \leq (U_1 + pV_1 - TS_1) - (U_2 + pV_2 - TS_2)$$

Так как $U + pV = I$, получим

$$A_p \leq (I_1 - TS_1) - (I_2 - TS_2)$$

С учетом формулы для изобарно-изотермического потенциала $Z = I - TS$, будем иметь

$$A_{p\max} = Z_1 - Z_2 \quad A_p \leq Z_1 - Z_2$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении максимальная работа в обратимых процессах равна разности изобарно-изотермических потенциалов. В необратимых процессах получаемая работа меньше разности $Z_1 - Z_2$. Максимальная работа в данном случае находится как разность общей работы системы и работы расширения при постоянном давлении.

1.10. УРАВНЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ (УРАВНЕНИЯ ГИББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА)

Записывая уравнение (1.22) для начального и конечного состояний, получим

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v \quad F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v$$

$$\text{Так как } A_{v\max} = F_1 - F_2 + T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_v$$

Учитывая, что $Q_{v\max} = Q_{v\max} = U_1 - U_2$, будем иметь

$$A_{v\max} = Q_{v\max} + T\left(\frac{\partial A_{v\max}}{\partial T}\right)_v \quad (1.26)$$

Аналогично, записывая уравнение (1.25) для начального и конечного состояния. Получим

$$Z_1 = I_1 + T \left(\frac{\partial Z_1}{\partial T} \right)_p \quad Z_2 = I_2 + T \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T} \right)_p$$

Так как $A_{\text{pmax}} = Z_1 - Z_2$, то

$$A_{\text{pmax}} = I_1 - I_2 + T \left(\frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T} \right)_p$$

Учитывая, что $Q_{\text{pmax}} = I_1 - I_2$, будем иметь

$$A_{\text{pmax}} = Q_{\text{pmax}} + T \left(\frac{\partial A_{\text{pmax}}}{\partial T} \right)_p \quad (1.27)$$

Уравнения (1.26), (1.27) называются уравнениями максимальной работы или уравнениями Гиббса-Гельмгольца. Общий вид этих уравнений будет

$$A_{\text{max}} = Q_{\text{max}} + T \frac{\partial A_{\text{max}}}{\partial T}$$

1.11. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В химических реакциях, в отличие от термодинамических процессов, массы отдельных компонентов изменяются. В этом случае любое из свойств системы может быть представлено как функция количества вещества m и любых двух переменных p, V, T, U, S, F и других. Дифференцируя выражение

$$U = mu,$$

где u - внутренняя энергия количественной единицы вещества, получим

$$dU = mdu + udm. \quad (1.28)$$

Известно, что $du = Tds - pdv$. Отсюда (1.28) примет вид

$$dU = m(Tds - pdv) + udm$$

Так как

$$mds - d(ms) - sdm = dS - sdm,$$

$$mdv = dV - vdm,$$

то

$$dU = TdS - pdV + (u - sT + pv)dm. \quad (1.29)$$

Величина $\varphi = u - sT + pv = i - sT$ называется химическим потенциалом.

Уравнение (1.29) принимает вид

$$dU = TdS - pdV + \varphi dm.$$

По аналогии можно записать

$$dI = TdS + Vdp + \varphi dm;$$

$$dF = -SdT - pdV + \varphi dm;$$

$$dZ = -SdT + Vdp + \varphi dm.$$

Вычислив соответствующие производные, получим

$$\varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial I}{\partial m}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{T,p} \quad 1.30$$

Таким образом, химический потенциал является частной производной одной из термодинамических функций по массе при постоянных значениях соответствующих независимых переменных.

Так как все рассмотренные выше термодинамические функции (U, I, S, F, Z) имеют размерность энергии, то, как это следует из формулы (1.30), химический потенциал характеризует изменение энергии при изменении массы данного вещества на единицу. Химический потенциал имеет важное значение в термодинамике фазовых превращений и в химической термодинамике.

Это связано с тем, что здесь рассматриваются процессы, протекающие с перераспределением массы системы.

§ 1.12. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ИЗОЛИРОВАННЫХ ОДНОРОДНЫХ (ГОМОГЕННЫХ) СИСТЕМАХ

Рассмотрим изолированную однородную систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, и условия, при которых между ними будет равновесное состояние. Как известно из второго закона термодинамики, критерием равновесия является отсутствие изменения энтропии системы, т.е. $dS_{сист} = 0$. Ввиду аддитивности энтропии можно записать

$$dS_{\text{сист}} = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (1.31)$$

Термодинамическое тождество

$$TdS = dU + pdV$$

можно переписать в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) для первой и второй подсистем можно записать соответственно в виде

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

Подставляя dS_1 и dS_2 в (1.31), получим

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV_1 = 0$$

Если внутренняя энергия

$$U_{\text{сист}} = U_1 + U_2 = \text{const}$$

и объем

$$V_{\text{сист}} = V_1 + V_2 = \text{const}$$

независимы друг от друга, то, следовательно, дифференциалы dU_1 , dV_1 , dU_2 , dV_2 также независимы. Тогда для выполнения соотношения (1.33) достаточно потребовать равенства нулю выражений, находящихся внутри скобок,

т.е.

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0$$

Последние соотношения выполняются в случае, если $T_1 = T_2$ и $p_1 = p_2$. Отсюда следует, что в состоянии равновесия в изолированной системе температура и давление во всех ее частях одинаковы.

1.13. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ В ИЗОЛИРОВАННЫХ НЕОДНОРОДНЫХ (ГЕТЕРОГЕННЫХ) СИСТЕМАХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Допустим, что в изолированной термодинамической системе, состоящей из двух подсистем, вещество находится в двух различных фазах, причем количество вещества в подсистемах изменяется при неизменном общем количестве вещества в системе, т.е.

$$m = m_1 + m_2 = \text{const} \quad (1.34)$$

При постоянных температуре $T_1 = T_2 = T$ и давлении изобарно-изотермический потенциал в условиях равновесия должен иметь МИНИМУМ, т.е.

$$dZ = 0. \quad (1.35)$$

Ввиду аддитивности изобарно-изотермического потенциала

$$dZ_{\text{сист}} = dZ_1 + dZ_2. \quad (1.36)$$

На основе соотношения (1.30) для 1-ой и 2-ой подсистем справедливы следующие равенства

$$dZ_1 = \varphi_1 dm_1 \quad dZ_2 = \varphi_2 dm_2 \quad (1.37)$$

Подставляя (1.37) в (1.36) и учитывая, что в состоянии равновесия $dZ_{\text{сист}} = 0$, получим

$$\varphi_1 dm_1 + \varphi_2 dm_2 = 0$$

С учетом (1.34) $dm_1 = -dm_2$. Отсюда $\varphi_1 = \varphi_2$

Таким образом, условия равновесия гетерогенной системы будут выполнены, если кроме равенства температур и давлений будет также выполнено условие равенства химических потенциалов фаз. А это означает, что в условиях равновесия удельные энергии в фазах равны.

Если число фаз больше двух, то в условиях равновесия при $(p, T) = \text{const}$

$$\varphi_1 dm_1 + \varphi_2 dm_2 + \varphi_3 dm_3 + \dots = 0$$

или

$$\sum \varphi_i dm_i = 0 \quad (1.38)$$

При равновесии в химических реакциях введение некоторого количества dn_i молей i -го компонента при сохранении постоянного количества молей всех других компонентов будет изменять значение изобарно-изотермического потенциала на величину

$$\frac{\partial Z}{\partial n_i} dn_i = \varphi_i dn_i$$

Отсюда уравнение

$$dZ = -SdT + Vdp + \varphi dm$$

можно переписать в виде

$$dZ = -SdT + Vdp + \varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \dots + \varphi_k dn_k$$

или

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \varphi_i dn_i$$

В условиях равновесия для химически реагирующих газов при $(p, T) = \text{const}$

$$dZ = \sum_{i=1}^k \varphi_i dn_i = 0 \quad (1.39)$$

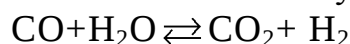
Формула химического потенциала i -го компонента при условии, что он является идеальным газом, записывается в виде

$$\varphi_i = \frac{Z_i}{m_i} = \varphi_{i0} + RT \ln p_i \quad (1.40)$$

где Z , - парциальное значение изобарно-изотермического потенциала i -го компонента в смеси; φ - значение химического потенциала i -го компонента, не изменяющегося при постоянной температуре; p , - парциальное давление i -го компонента.

1.14. РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Всякая химическая реакция обратима и может идти в двух направлениях - прямом и обратном, что обычно в химических уравнениях обозначается стрелками, т.е.



Если в реакции количество реагирующих между собой молекул CO и H_2O больше количества реагирующих молекул CO_2 и H_2 , то реакция идет слева направо, т.е. в сторону образования продуктов реакции. В случае большего количества реагирующих молекул CO_2 и H_2 реакция идет справа налево - в сторону образования исходных веществ.

Таким образом, направление реакции зависит от концентрации исходных веществ. Концентрацию вещества оценивают количеством молей в 1 м^3 , т.е.

$$C_i = \frac{n_i}{V},$$

где C_i , - концентрация i -го вещества; n_i - число молей i -го вещества; V - объем.

В ходе реакции концентрация исходных веществ уменьшается, и скорость реакции можно определить по уменьшению концентрации того или иного исходного вещества в единицу времени. Скорость реакции определяется количеством молей вещества, прореагировавших в 1 м^3 за 1 сек, т.е.

$$W = \frac{dC}{d\tau}$$

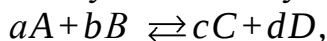
Концентрация газообразных продуктов реакции выражается через их парциальные давления. Из уравнения состояния идеального газа следует

$$C_i = \frac{p_i}{RT} \quad (1.41)$$

Химические реакции протекают до определенного состояния, называемого химическим равновесием, когда наряду с прямой реакцией образования ее продуктов идет обратная реакция образования исходных веществ. Важной практической задачей является определение параметров химического равновесия, что позволяет определить, в какую сторону оно сдвинуто, каков будет состав продуктов реакции и проч.

§ 1.15. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Соотношения (1.22), (1.25), (1.39), выведенные на основе второго закона термодинамики, позволяют установить условия химического равновесия. Рассмотрим газовую химическую реакцию для гомогенной системы



где a, b, c, d - числа молей (стехиометрические коэффициенты) соответственно веществ A, B, C, D . Соотношение (1.39) можно записать в виде

$$dZ = \sum_{i=1}^k \varphi_i dn_i = c\varphi_c + d\varphi_d - a\varphi_a - b\varphi_b = 0 \quad (1.42)$$

где $\varphi_c, \varphi_d, \varphi_a, \varphi_b$ - химические потенциалы веществ A, B, C, D при равновесии.

В случае идеальных газов значение химического потенциала компонентов определяется по формуле (1.40). На основе этой формулы можно записать

$$(c\varphi_{0c} + d\varphi_{0d} - a\varphi_{0a} - b\varphi_{0b}) + RT(c \ln p_c + d \ln p_d - a \ln p_a - b \ln p_b) = 0$$

Отсюда

$$\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} = \frac{1}{RT} (c\varphi_{0c} + d\varphi_{0d} - a\varphi_{0a} - b\varphi_{0b}) \quad 1.43$$

Ввиду постоянства правой части при определенной температуре левая часть также должна быть постоянной. Тогда, обозначая левую часть через $\ln K_p$, получим

$$K_p = \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} \quad (1.44)$$

где K_p - константа равновесия химической реакции по парциальным давлениям.

Соотношение (1.44) является математическим выражением закона действующих масс. Подставляя (1.41) в (1.44), получим выражение константы химической реакции по концентрациям

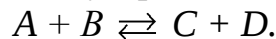
$$\frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} (RT)^{-(c+d-a-b)} = K_p$$

Или

$$K_c = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} = K_p (RT)^{\Delta n} \quad (1.45)$$

$$\Delta n = c + d - a - b$$

Для реакций, в которых не происходит изменение числа молей, $K_c = K_p$ так как $\Delta n = 0$. Рассмотрим химическую реакцию вида



Выше было показано, что при определенных условиях скорость химической реакции определяется концентрациями реагирующих веществ. Скорости прямой и обратной реакций будут

$$W_1 = k_1 C_A C_B \quad W_2 = k_2 C_C C_D.$$

Где k_1 и k_2 - константы скорости прямой и обратной реакций; C_A , C_B , C_C , C_D - концентрации веществ в данный момент времени.

Рассмотрим более сложную реакцию, в которую входит равное количество молей веществ

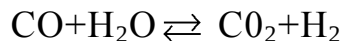


и обратной реакции будут

$$W_1 = k_1 C_A^a C_B^b \dots C_C^c C_D^d = k_1 C_A^a C_B^b$$

$$W_2 = k_2 C_C^c C_D^d$$

Например, для реакции вида



можно записать

$$W_1 = k_1 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad W_2 = k_2 C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}$$

В процессе реакции скорость прямой реакции вследствие уменьшения концентрации исходных веществ будет уменьшаться, а скорость обратной - возрастать. В какой-то момент скорости будут равны $W_1 = W_2$, и наступает химическое равновесие, являющееся динамическим, так как и прямая, и обратная реакции продолжают идти, но с равными скоростями. Приравняв значения скоростей реакций получим

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$$

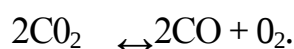
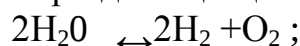
Отсюда

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} = k_c$$

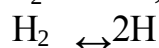
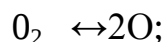
Закон действующих масс (см. уравнения (1.44), (1.45), полученный для смеси идеальных газов, применим и к процессам диссоциации (разложения сложных веществ на более простые).

§ 13.16. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ

Термической диссоциацией называется разложение сложных веществ на более простые. Приведем примеры диссоциации водяного пара и углекислоты

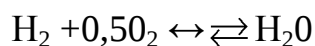


При температурах 2500 °С и более двухатомные газы разлагаются на одноатомные. например,



Диссоциация - это эндотермическая реакция, т.е. для ее осуществления необходимы затраты энергии извне.

Доля моля конечного вещества реакции, превратившегося к моменту равновесия в исходные продукты, называется степенью диссоциации α . Например, при горении водорода



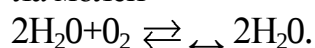
при полном сгорании одного моля водорода с участием половины моля кислорода получается один моль водяного пара. Однако в результате диссоциации к моменту равновесия в смеси будет не 1 моль водяного пара, а $(1-\alpha)$ молей. В смеси будут присутствовать продукты диссоциации (водород и кислород), причем молей водорода будет вдвое больше, чем кислорода, ввиду того, что при разложении водяного пара образуется одна молекула водорода и половина молекулы кислорода

Степень диссоциации позволяет определить состав смеси реагирующих веществ в момент равновесия. Ввиду того, что константы равновесия также позволяют определить этот состав, то они должны быть связаны между собой зависимостями вида

$$k_p = f_1(\alpha) \text{ и } k_c = f_2(\alpha)$$

§ 1.17. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ И СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИАЦИИ

Рассмотрим реакцию горения водорода, сопровождающуюся уменьшением числа молей



Состав продуктов сгорания к моменту равновесия будет следующий: $2a$ молей водорода, a молей кислорода и $2(1-a)$ молей водяного пара. Используя известные формулы газовых смесей, находим парциальные давления компонентов

$$p_{O_2} = p \frac{a}{2+a} \quad p_{H_2} = p \frac{2a}{2+a} \quad p_{H_2O} = p \frac{2(1-a)}{2+a}$$

Отсюда по формуле (1.44) находим

$$k_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = p \frac{a^3}{(2+a)(1-a)^2}$$

Из последней формулы следует, что степень диссоциации определяется давлением, при котором происходит диссоциация. Анализ формул зависимостей константы равновесия и степени диссоциации позволяет заключить, что константа равновесия представляет более удобную расчетную величину, чем степень диссоциации. Поэтому при расчетах состава продуктов сгорания обычно используют константу равновесия и для нее приводятся зависимости от температуры для различных реакций.

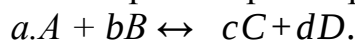
§ 1.18. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ И МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТОЙ. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость и полнота химической реакции определяются химическим сродством реагирующих веществ. Степень химического сродства зависит от величины максимальной работы, которая для изохорно-изотермической реакции определяется разностью изохорных потенциалов ($F_1 - F_2$) для изобарно-изотермической - разностью изобарных потенциалов ($Z_x - Z_2$). Чем большее значение имеет максимальная работа реакции, тем больше химическое сродство реагентов. Тем полнее в этом случае проходит реакция и тем меньше остается к моменту равновесия исходных веществ и тем больше продуктов реакции.

Из анализа формулы (1.44) можно заключить, что константа равновесия с увеличением полноты реакции уменьшается. Отсюда следует, что константа равновесия связана с максимальной работой определенной зависимостью.

Уравнение, связывающее две эти величины, называется уравнением изотермы химической реакции.

Для вывода этого уравнения рассмотрим обратимую реакцию вида



В состоянии равновесия парциальные давления являются равновесными и равными $p_a p_b p_c p_d$. Изменение изобарно-изотермического потенциала находится по формуле (1.42). Подставляя в эту формулу значения химических потенциалов, определяемых уравнением (1.40), получим

$$\Delta Z = (c\varphi_{0C} + d\varphi_{0D} - a\varphi_{0A} - b\varphi_{0B}) + RT(c \ln p_c + d \ln p_D - a \ln p_a - b \ln p_b)$$

Учитывая (13.43), найдем

$$\Delta Z = RT(c \ln p_c + d \ln p_D - a \ln p_a - b \ln p_b) + RT \ln k_p$$

Так как $A_{max} = \Delta Z = Z_1 - Z_2$, то

$$A_{max} = RT \left(\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} - \ln k_p \right) \quad (1.46)$$

Полученное уравнение называется уравнением изотермы химической реакции. Его вывод как для изобарно-изотермических, так и для изохорно- изотермических реакций одинаков. Анализ этого уравнения позволяет сделать следующие выводы:

1. Если $A_{\max} = 0$, то система находится в равновесии.
2. Если $A_{\max} > 0$, то $\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} > \ln k_p$ Реакция в данном случае может идти только слева направо, т.е. с образованием веществ С и D.
3. Если $A_{\max} < 0$, то реакция может идти только справа налево, т.е. с образованием веществ А и В.

Уравнению изотермы химической реакции можно придать более простой вид, если отношение парциальных давлений принять равным единице, т.е.

$$\frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} = 1$$

Тогда из (1.46) следует

$$A_{\max} = RT \ln k_p \quad (1.47)$$

Или, учитывая, что $R = -8,3143$ кДж/(моль·К) и переходя к десятичным логарифмам, получим

$$A_{\max} = -19.15 T \lg k_p \quad (1.48)$$

1.19. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКЦИИ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Для определения влияния температуры реакции на положение химического равновесия воспользуемся уравнением максимальной работы

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{dA_{\max}}{dT} \quad (1.49)$$

И уравнением (1.46). В уравнении (1.46) найдём производную

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = R \left(\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} - \ln k_p \right) - RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}$$

Подставляя полученное соотношение в (1.49), найдем

$$A_{\max} = Q_{\max} + RT \left(\ln \frac{p_A^a p_B^b}{p_C^c p_D^d} - \ln k_p \right) - RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}$$

Или

$$A_{\max} = Q_{\max} + A_{\max} - RT^2 \frac{d \ln k_p}{dT}$$

Отсюда

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{Q_{\max}}{RT^2} \quad (1.50)$$

Уравнение (1.50) одинаково для изохорной и изобарной реакции. Оно позволяет проследить влияние температуры на химическое равновесие. В частности, для более полного протекания экзотермической реакции необходимы более низкие температуры. И наоборот, для более полного протекания эндотермической реакции необходимо повышение температуры.

Все это находится в полном соответствии с принципом Ле-Шателье, согласно которому изменение внешних условий, определяющих равновесие химической системы, приводит к такой прямой или обратной реакции, развитие которой уменьшает влияние произведенного воздействия.

1.20. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Интегрируя соотношение (1.50), получим

$$\ln k = \int \frac{Q_{\max}}{RT^2} dT + C \quad (1.51)$$

где C - константа интегрирования. Ее значение можно определить в случае, если для какой-либо температуры экспериментально найдены величины k и $Q_{\max}$. После подстановки найденного значения C в формулу (1.51) она может быть использована для определения константы равновесия k при любой температуре.

Другой метод определения k основан на тепловой теореме Нернста, лежащей в основе третьего закона термодинамики. Используя экспериментальные данные о состоянии конденсированных (твердых и жидких) веществ, Нернст обнаружил, что разность $A_{\max} - Q_{\max}$ является малой величиной и с приближением температуры к абсолютному нулю уменьшается быстрее, чем по линейному закону. Тогда из уравнения

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{dA_{\max}}{dT}$$

следует, что при $T \rightarrow 0$ $A_{\max} \rightarrow Q_{\max}$. Следовательно

$$A_{\max} = Q_{\max} + T \frac{dA_{\max}}{dT} \rightarrow 0$$

Отсюда

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ_{\max}}{dT} \right) \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dA_{\max}}{dT} \right) \rightarrow 0 \quad (1.52)$$

Соотношения (1.52) являются математическим выражением тепловой теоремы Нернста. Эти соотношения позволяют исключить константу интегрирования C и получить зависимость $A_{\max} = f(T)$ аналитическим путем.

На основе этой теоремы можно заключить, что в уравнении Кирхгофа

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2$$

При $T \rightarrow 0$ K разность теплоемкостей в правой части стремится к нулю. Отсюда следует, что и сами теплоемкости также стремятся к нулю

§ 1.21. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ В ФОРМУЛИРОВКЕ ПЛАНКА (ПОСТУЛАТ ПЛАНКА)

Ранее было получено, что (§ 1.9). Отсюда следует

$$\frac{dA_{\max}}{dT} = \frac{d(\Delta Z)}{dT}$$

Известно, что (§ 1.8)

$$\left(\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right)_p = -S$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right) = -\Delta S \quad \frac{dA_{\max}}{dT} = -\Delta S \rightarrow 0 \quad (1.53)$$

Из (1.53) следует, что с приближением температуры к 0 К все реакции протекают без изменения энтропии, а при $T = 0$ К энтропия конденсированных систем равна нулю. т.е. $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

Это происходит потому, что при приближении к абсолютному нулю температур образуется периодическая пространственная решетка, в которой каждая молекула неподвижна. Т.е. происходит упорядочение взаимного расположения молекул и уменьшение термодинамической вероятности w . И при абсолютном нуле температур $w = 1$. Отсюда по формуле Больцмана

$$S = k \ln w$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/(моль*К) - константа Больцмана, получаем, что при $T = 0, S = 0$. Это положение представляет собой третье начало термодинамики в формулировке Планка.

Третье начало термодинамики позволяет определить значение константы интегрирования в формуле (1.51) и, следовательно, абсолютное значение энтропии. При использовании дифференциальных уравнений термодинамики можно также определить абсолютные значения основных термодинамических функций F , Z и др.