

А.Н.Огурцов

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 1

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

<http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm>

Физическая химия — наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при разных внешних условиях.

Физическая химия исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики.

Объектами ее являются любые системы, в которых могут протекать химические превращения.

Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения — тепловую, электрическую, световую и др.

Курс лекций рассчитан на два семестра и состоит из шести частей:

1 семестр: (1) Основы химической термодинамики, (2) Химическое равновесие, (3) Фазовое равновесие и растворы,

2 семестр: (4) Электрохимия, (5) Химическая кинетика, (6) Квантовые представления физической химии и физические методы исследования вещества.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Термодинамика — это наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию.

Химическая термодинамика — это раздел физической химии, в котором термодинамические методы (общей термодинамики) применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Химическая термодинамика использует для расчетов параметры, которые известны **из опыта** — данные о начальном и конечном состоянии системы и условия, в которых протекает химический процесс (температура, давление и т.д.).

Ограниченность термодинамического метода состоит в том, что, химическая термодинамика не позволяет делать какие-либо выводы о внутреннем строении вещества и механизме и скорости протекания процессов.

Объект изучения термодинамики — **термодинамические системы** (далее мы будем называть их просто **системами**).

Система — это совокупность макроскопических тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой, которую мы будем называть границей.

Взаимодействие системы с окружающей средой складывается из обмена энергией (механической, тепловой и др.) и веществом.

В зависимости от сочетания этих процессов системы подразделяются на открытые, закрытые и изолированные.

Открытой системой называется система, в которой существует обмен и энергией и веществом с окружающей средой (пример — живой организм).

Закрытой (или замкнутой) системой называется система, в которой существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом (пример — закрытый сосуд с веществом).

Изолированной системой называется система, в которой нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состоянием системы называется совокупность термодинамических (физических и химических) свойств, характеризующих эту систему.

Термодинамические свойства условно делят на термодинамические параметры и термодинамические функции.

Термодинамическими параметрами (или **параметрами состояния**)

где x, m, c — концентрация растворенного вещества, выраженная в мольных долях, моляльности (число молей вещества на 1 кг растворителя), и молярности (число молей вещества в 1 дм³ раствора).

Если концентрация выражена в мольных долях, то используется термин "**рациональный коэффициент активности**". Если концентрация выражена в моляльности или молярности, то употребляется термин "**практический коэффициент активности**".

Первое стандартное состояние раствора — для растворов двух взаимно растворимых жидкостей в качестве стандартного состояния выбирают чистую жидкость, в которой активность a_x и коэффициент активности γ_x принимаются равными единице [СС108]

$$x \rightarrow 1, a_x \rightarrow 1, \gamma_x \rightarrow 1$$

Для растворов газов и твердых веществ

а) для растворителя (1й компонент) выбирают первое стандартное состояние

$$x_1 \rightarrow 1, a_{x_1} \rightarrow 1, \gamma_{x_1} \rightarrow 1$$

б) для растворенного вещества выбирают **второе стандартное состояние** — гипотетический раствор с концентрацией, равной единице, но со свойствами предельно разбавленного раствора

$$m = 1, \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_m| \rightarrow 1, a_m = 1$$

$$c = 1, \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_c| \rightarrow 1, a_c = 1$$

$$x = 1, \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_x| \rightarrow 1, a_x = 1$$

ЛИТЕРАТУРА

- [СС] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Высшая школа, 1988.
 [Кр] Физическая химия под ред. Краснова. – Высшая школа, 2001.
 [ГК] Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – МГУ, 1986.
 [ЕКУ] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. – М.: Экзамен, 2003.
 [УУ] Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – Мир, 1976.
 [ДО] Даниэльс Ф., Олбери Р. Физическая химия. – Мир, 1978.
 [Ка] Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
 [ККК] Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – Высшая школа, 1976.

Растворенными веществами называют остальные компоненты, которые находятся в растворе в меньших количествах.

Различают идеальные, предельно разбавленные и неидеальные растворы.

Идеальным раствором называется раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов.

$$\Delta H = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{ид}$$

В идеальном растворе АВ энергия межмолекулярного взаимодействия E одинакова для любой пары молекул: $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB}$, а объемы всех молекул равны между собой.

Зависимость химического потенциала i -го компонента от **мольной доли**

$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ этого компонента в растворе имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad d\mu_i = RT d \ln x_i, \quad \mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,1}}{x_{i,2}}$$

где μ_i^* – химический потенциал чистого i -го компонента (при $x_i=1$), $\mu_{i,1}$ и $\mu_{i,2}$ — значения μ_i в 1-м и 2-м состояниях.

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества **бесконечно мала**.

Неидеальные растворы — это все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов.

Равновесные свойства неидеальных растворов определяют термодинамическим путем при помощи **эмпирического метода активности**, предложенного **Льюисом**. Для вычисления химического потенциала i -го компонента в неидеальном растворе вместо концентрации (молярной доли) подставляется активность a_i i -го компонента:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad d\mu_i = RT d \ln a_i, \quad \mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}}$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал при $T^0=298$ К и $p^0=1$ атм. В стандартном состоянии активность принимают равной единице $a_i^0=1$.

Активностью i -го компонента раствора называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала компонента в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала i -го компонента в неидеальном растворе.

Коэффициентом активности называется отношение активности компонента в растворе к его концентрации.

Таким образом, **коэффициенты активности**

$$\gamma_x = \frac{a_x}{x}, \quad \gamma_m = \frac{a_m}{m}, \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c}$$

или

$$a_x = \gamma_x x, \quad a_m = \gamma_m m, \quad a_c = \gamma_c c$$

называются некоторые (наименьшее число) термодинамические свойства системы, с помощью которых можно количественно описать состояние системы.

Параметры состояния системы связаны между собой соотношением, которое называется **уравнением состояния**.

Например, если система состоит из одного вещества и в качестве параметров состояния выбраны давление p , объем V и температура T , то уравнение состояния в общем виде можно записать как $f(p, V, T) = 0$.

Уравнение состояния идеального газа имеет вид $\frac{pV}{T} = const$.

Константа для одного моля идеального газа называется **универсальной**

газовой постоянной $R = \frac{pV_M}{T}$,

где V_M — объем одного моля идеального газа.

При **нормальных условиях**: $p=1$ атм= 101325 Па и $T=273,15$ К — молярный объем равен $V_M=22,4 \cdot 10^{-3}$ м³/моль= $22,4$ л/моль, откуда $R=8,31$ Дж/(К·моль)

Различают два типа параметров состояния — экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивными параметрами называются параметры состояния, которые прямо пропорциональны количеству вещества системы (например, объем, масса).

Интенсивными параметрами называются параметры состояния, которые не зависят от количества вещества (например, температура, давление, вязкость, концентрация).

Термодинамические функции разделяют на функции состояния и функции перехода.

Функциями состояния называются термодинамические функции, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено (пример — внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца A , энергия Гиббса G , энтропия S).

Функциями перехода называют термодинамические функции, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы (пример — теплота Q , работа W).

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- 1) бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом df ,
- 2) изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями, следовательно

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1$$

- 3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется, следовательно

$$\oint df = 0$$

Все термодинамические свойства систем строго определены **только в равновесных состояниях**.

Различают стационарное, равновесное и неравновесное состояния.

Стационарным состоянием называется состояние системы, при котором параметры системы постоянны в каждой данной точке, но в системе есть потоки (например, массы или энергии).

Равновесным состоянием называется состояние системы, при котором параметры системы постоянны и нет потоков.

Неравновесным (неустойчивым) состоянием называется состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы, которое не исчезает при устранении этого воздействия.

Термодинамическим процессом (в дальнейшем — **процессом**) называется всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров.

Частные **виды процессов**:

- 1) **изотермический** (при неизменной температуре в системе $T = const$),
- 2) **изобарный** (при неизменном давлении в системе $p = const$),
- 3) **изохорный** (при неизменном объеме системы $V = const$),
- 4) **адиабатический** (при отсутствии обмена теплотой между системой и окружением $Q = const$. Границу такой системы называют **адиабатической оболочкой**),
- 5) **круговой** процесс, или **цикл** (при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние; в этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю).

Двумя формами обмена энергией между системой и окружающей средой являются работа и теплота.

Работой процесса называется энергия, которой обмениваются система и окружающая среда при их взаимодействии, не зависящая от их температуры и не связанная с переносом вещества между системой и окружающей средой.

Положительной в термодинамике принято считать работу, производимую системой над окружающей средой (например, при расширении газа). В случаях, когда работа производится внешними силами (например, при сжатии газа), ее считают **отрицательной**.

Теплотой процесса называется энергия, которой обмениваются система и окружающая среда, зависящая только от температур системы и окружающей среды и не связанная с переносом вещества между системой и окружающей средой.

Положительной в термодинамике принято считать теплоту, подводимую к системе, а отданную ею теплоту считают **отрицательной**.

Так, тепловой эффект экзотермической химической реакции является отрицательным, а эндотермической — положительным.

Внутренней энергией системы называется сумма всех видов энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: атомов, ядер, электронов, молекул, за вычетом кинетической энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы как целого в поле внешних сил.

Энергия, теплота и работа измеряются в **Джоулях** (Дж).

2. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на трех основных постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах), которые являются обобщением экспериментальных данных и не могут быть выведены из более

подставить **относительные парциальные давления** $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_i^0}$ компонент

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

При изменении парциального давления i -го газа от $p_{i,1}$ до $p_{i,2}$ при постоянной температуре получаем

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT \ln \frac{\tilde{p}_{i,2}}{\tilde{p}_{i,1}} = RT \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}}$$

При переходе от идеальных газов к **реальным** используют подход, предложенный Льюисом. Вместо давления подставляют переменную — **фугитивность** f (от *fugacity* — летучесть).

Фугитивностью называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала для реального газа.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}$$

где μ^0 — стандартный химический потенциал реального газа при стандартной фугитивности $f^0 = p^0$, которая считается равной стандартному давлению,

$\tilde{f} = \frac{f}{f^0}$ — **относительная фугитивность (безразмерная величина)**.

Если давление и фугитивность выражены в атмосферах, то $f^0 = p^0 = 1$ атм и величина относительной фугитивности равна ее абсолютному значению.

Фугитивность имеет такую же размерность, как и давление.

Коэффициентом фугитивности γ называется отношение фугитивности к давлению реального газа

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad \text{или} \quad f = \gamma \cdot p$$

Коэффициент фугитивности является **безразмерной** величиной.

Для смеси реальных газов справедливы все соотношения для смеси идеальных газов, если заменить давления на фугитивности.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{f}_i, \quad \Delta\mu_i = \mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT \ln \frac{\tilde{f}_{i,2}}{\tilde{f}_{i,1}} = RT \ln \frac{f_{i,2}}{f_{i,1}}$$

$$\tilde{f}_i = \frac{f_i}{f_i^0}, \quad \gamma_i = \frac{f_i}{p_i}, \quad f_i = \gamma_i p_i$$

24. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ.

Описанный выше подход используют для определения химического потенциала идеальных и реальных растворов. Подробно этот материал будет рассмотрен в разделе Фазовое равновесие и растворы.

По определению **истинным раствором** называется однофазная гомогенная система, образованная **не менее чем двумя** компонентами.

Растворителем называют жидкий компонент, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами.

сильнее тенденция к выходу этих частиц из данной фазы.

Равновесие нейтральных частиц в двух фазах (отсутствие перехода частиц из одной фазы в другую) характеризуется **равенством их химических потенциалов**. Если химические потенциалы μ_i^1 и μ_i^2 частиц в двух фазах не равны, то наблюдается переход частиц из одной фазы в другую, при этом работа переноса 1 моля соответствует разности химических потенциалов $\mu_i^2 - \mu_i^1$ нейтральных частиц в двух фазах.

23. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ.

Для идеального газа при $T = const$

$$dG = V dp - S dT = V dp = \frac{nRT}{p} dp$$

Интегрируя это выражение от некоторых начальных значений G^0 и p^0 до текущих G и p получаем

$$\int_{G_0}^G dG = \int_{p_0}^p \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln p$$

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{p}{p^0}$$

Выбирая в качестве p^0 стандартное значение давления равное одной атмосфере $p^0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, получим при $p = p^0 = 1 \text{ атм}$ $G = G^0$. Таким образом, G^0 — стандартная энергия Гиббса.

Используя обозначение $\tilde{p} = \frac{p}{p^0}$ — **относительное давление** (**безразмерная величина**) — давление, выраженное в единицах атмосферы, получим выражение для энергии Гиббса идеального газа

$$G = G^0 + nRT \ln \tilde{p}$$

Для одного моля идеального газа мольный изобарный потенциал это химический потенциал, следовательно

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}$$

где μ^0 — **стандартный химический потенциал** — химический потенциал при стандартном давлении $p = p^0 = 1 \text{ атм}$.

В смеси идеальных газов общее давление p складывается из парциальных давлений p_i отдельных газов, а общий объем газовой смеси при давлении p равен сумме объемов отдельных газов, взятых при том же давлении (**закон Дальтона**).

В смеси i -й идеальный газ ведет себя как чистый i -й идеальный газ.

Поэтому для химических потенциалов i -х компонент смеси верны все соотношения, только вместо общего относительного давления \tilde{p} нужно

общих аксиом.

Первый основной постулат термодинамики:

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Этот постулат ограничивает размер систем, подчиняющихся термодинамическим законам. Так, например, системы астрономического масштаба нельзя рассматривать как изолированные, они не подчиняются классической термодинамике, вследствие наличия дальнедействующего гравитационного взаимодействия. С другой стороны, микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называется флуктуациями. Нижний предел для частиц в термодинамической системе, выше которого наличием флуктуаций можно пренебречь — $\sim 10^{18}$ частиц.

Второй основной постулат термодинамики, который иногда называют **нулевым началом** (законом) **термодинамики**:

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Этот постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемого **температурой**. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон термодинамики — это постулат о существовании температуры.

Третий основной постулат термодинамики:

При заданных внешних переменных энергия равновесной системы является монотонной функцией её температуры.

3. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Первое начало (закон) термодинамики — это закон сохранения энергии в применении к тепловым процессам: **ЭНЕРГИЯ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОСТОЯННА.**

В неизолзированной системе внутренняя энергия увеличивается за счет теплоты подводимой к системе, и уменьшается за счет работы, производимой системой над окружающей средой.

Таким образом, наиболее распространенная формулировка второго начала термодинамики:

Полученная системой извне теплота Q расходуется на приращение внутренней энергии ΔU и работу W , совершаемую системой

$$Q = \Delta U + W$$

или, иначе,

$$\Delta U = Q - W$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Работа и теплота не являются функциями состояния, а зависят от пути процесса (являются функциями процесса).

Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, **математическую запись первого начала термодинамики дают в дифференциальной форме** следующим образом:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

где δQ — бесконечно малое количество теплоты, dU — полный дифференциал внутренней энергии системы (как функции состояния), δW —

бесконечно малая работа.

Если можно пренебречь всеми другими видами работы, кроме работы расширения, тогда

$$\delta W = p dV \quad \text{и} \quad W = \int_1^2 p dV$$

Проинтегрируем соотношение $\delta Q = dU + \delta W$ (первое начало) в двух важных частных случаях: для изохорного и изобарного процессов.

Изохорный процесс: $V = const, dV = 0$

$$Q_V = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 p dV = U_2 - U_1 + 0 = \Delta U$$

Изобарный процесс: $p = const$

$$Q_p = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 p dV = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Если определить термодинамическую функцию состояния — **энтальпию**
 $H = U + pV$

то и для изохорного и для изобарного процесса теплота процесса равна приращению функции состояния системы:

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta H$$

Для бесконечно малого изменения теплоты в изохорном и изобарном процессах можно написать

$$\delta Q_V = dU$$

$$\delta Q_p = dH$$

Таким образом, для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — теплота процесса **приобретает свойства функции состояния**. Это следствие первого начала термодинамики составляет теоретическую основу термохимии и называется законом Гесса.

4. ЗАКОН ГЕССА.

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции при соблюдении следующих условий:

- 1) объем или давление постоянны ($p = const$ или $V = const$),
- 2) не совершается никакой работы, кроме работы расширения,
- 3) температура исходных веществ и продуктов одинакова ($T_1 = T_2$).

Закон Гесса.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Тепловой эффект изохорной реакции равен приращению внутренней

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

Обозначим частные производные энергии Гиббса при dn_i

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i$$

тогда

$$dG = V dp - S dT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

Химическим потенциалом μ_i i -го компонента называется приращение энергии Гиббса системы при добавлении **одного моля** этого компонента к **большому** объему системы при постоянных температуре и давлении.

"**Большой объем**" подразумевает, что состав системы после добавления одного моля компонента изменяется настолько мало, что этим изменением можно пренебречь.

Химический потенциал чистого вещества равен энергии Гиббса одного моля этого вещества

$$\mu_i = G_i$$

так как при изменении количества чистого вещества на один моль энергия Гиббса изменяется на величину, равную энергии Гиббса одного моля вещества.

Самопроизвольные процессы при $p, T = const$ **направлены** в сторону **уменьшения** энергии Гиббса (критерий направленности процесса)

$$dG_{p,T} \leq 0$$

Это эквивалентно

$$\left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T} \leq 0,$$

причем, как можно показать, это справедливо и для открытых систем (т.е. систем с переменным числом частиц).

Условие равновесия в системе с переменным количеством компонентов при $p, T = const$:

$$\left(\sum \mu_i dn_i\right)_{p,T} = 0$$

Для термодинамических потенциалов U, H, A в системе с переменным количеством вещества можно написать аналогичные соотношения относительно соответствующих естественных переменных и количества компонентов в системе.

При этом производная от термодинамического потенциала по числу молей компонента также называется химическим потенциалом этого компонента — он является **парциальным молярным значением термодинамического потенциала** [Ka116]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} \quad (j \neq i)$$

Величина μ_i в отличие от U, H, A, G точно отвечает понятию потенциала, так как по своему смыслу потенциал не зависит от количества вещества, в то время как U, H, A, G являются экстенсивными свойствами.

Чем выше химический потенциал μ_i i -го сорта частиц в данной фазе, тем

при данной температуре T образуется из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях при той же температуре.

$\Delta G_{f,T}^0$ **простых веществ** полагается равным **нулю**.

Поскольку энергия Гиббса G — функция состояния, то **изменение энергии Гиббса в результате химической реакции**

$$\sum_i v_i A_i \rightarrow \sum_j v'_j A'_j$$

равно разности энергий Гиббса продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j (v'_j \Delta G_{f,T}^0(A'_j))_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (v_i \Delta G_{f,T}^0(A_i))_{\text{исходные вещества}}$$

В таблицах основных термодинамических свойств химических веществ и соединений приведены значения для $T = 298$ К.

Расчет ΔG_T^0 **при другой температуре** проводится следующим образом.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

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

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

$$\Delta C_p^0 = \sum_j (v'_j C_{p,j}^0)_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (v_i C_{p,i}^0)_{\text{исходные вещества}} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

22. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ.

Если в ходе химического превращения **изменяется состав системы** (изменяется число молей компонентов во время процесса), то термодинамические потенциалы будут функциями не только естественных переменных, но и **количества** n_1, n_2, \dots, n_i **компонентов в системе**:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

$$A = A(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i),$$

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

Поскольку процессы, связанные с изменением состава системы (химические реакции, процессы в растворах), изучаются большей частью при $p, T = \text{const}$, рассмотрим изменение энергии Гиббса (полный дифференциал):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots$$

где n_i — постоянное количество всех компонентов, n_j — постоянное количество всех компонентов, кроме одного — того компонента, изменение которого рассматривается ($j \neq i$).

Первые две частные производные уже были рассмотрены:

энергии системы

$$Q_V = \Delta U$$

Тепловой эффект изобарной реакции равен приращению энтальпии системы

$$Q_p = \Delta H$$

В соответствии с общим правилом знаков (положительной считается теплота подводимая к системе) **положительным будет тепловой эффект эндотермической реакции** (протекающей с поглощением теплоты), а **отрицательным будет тепловой эффект экзотермической реакции** (протекающей с выделением теплоты).

Часто тепловой эффект изохорной реакции обозначают ΔU , а изобарной реакции — ΔH . При этом, поскольку при $p = \text{const}$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V,$$

то, зная изохорный тепловой эффект ΔU и воспользовавшись уравнением Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$, можно вычислить изобарный тепловой эффект

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT,$$

где Δn — приращение числа молей **газообразных** веществ в результате протекания химической реакции.

Таким образом, если реакция идет **без изменения числа молей газообразных веществ**, то различием между ΔU и ΔH **можно пренебречь**.

Если реакция протекает в **конденсированных фазах** (жидкой или твердой), то **различием** между ΔU и ΔH также **можно пренебречь**, поскольку изменения объема системы, состоящей из жидких и твердых фаз, в ходе реакции практически не происходит.

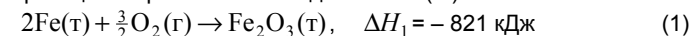
Поэтому, при написании термохимических уравнений реакций принято указывать тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов: (т) — твердый, (ж) — жидкий, (г) — газообразный реагенты и (aq) — водный раствор.

Значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет теоретически, не прибегая к эксперименту, рассчитывать значения тепловых эффектов химических реакций

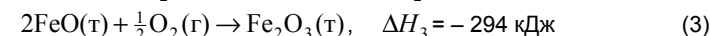
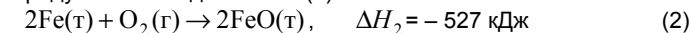
- 1) методом термохимических схем,
- 2) по теплотам образования реагентов (следствие №1 закона Гесса),
- 3) по теплотам сгорания реагентов (следствие №2 закона Гесса),
- 4) по разности энергий разрываемых и образующихся химических связей (следствие №3 закона Гесса).

5. МЕТОД ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СХЕМ.

Рассмотрим реакцию образования оксида железа (III).



Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта — оксида железа (II).



Все эти реакции протекают при постоянном давлении. Начальные и конечные температуры для всех трех реакций одинаковы.

Закон Гесса позволяет определить тепловой эффект любой из этих реакций, если известны тепловые эффекты других двух реакций.

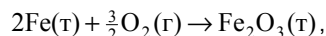
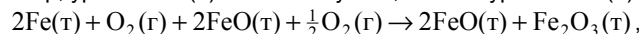
Методом термохимических схем называется определение теплового эффекта химической реакции по известным тепловым эффектам других реакций

Для этого используют **два приема**.

1. Алгебраическое сложение термохимических уравнений.

С термохимическими уравнениями можно производить любые алгебраические действия, как с обычными алгебраическими уравнениями — умножать или делить все члены уравнения на какое-либо число, почленно складывать друг с другом или вычитать друг из друга различные термохимические уравнения.

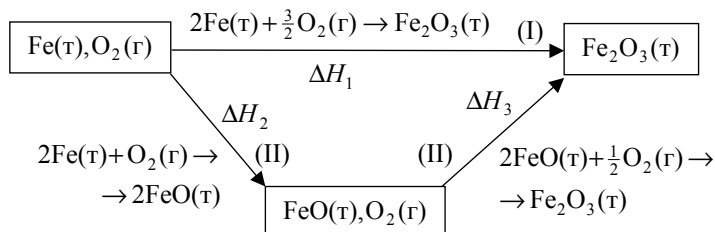
Например, уравнение (1) можно получить, сложив уравнения (2) и (3)



$$\Delta H_2 + \Delta H_3 = -527 + (-294) = -821 \text{ кДж}$$

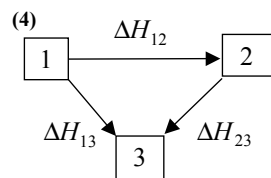
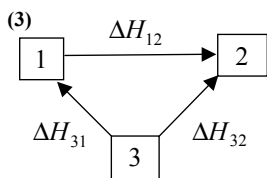
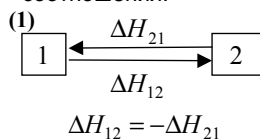
2. Графическое составление термохимических схем.

Например, термохимическая схема для данного случая имеет вид



Тепловой эффект реакции (1) по первому пути (I) равен сумме тепловых эффектов реакций (2) и (3) по второму пути (II).

При построении термохимических схем используют очевидные соотношения:



$$\begin{aligned} \Delta H_{12} &= \Delta H_{13} + \Delta H_{32} = \\ &= (-\Delta H_{31}) + \Delta H_{32} = \\ &= \Delta H_{32} - \Delta H_{31} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{12} &= \Delta H_{13} + \Delta H_{32} = \\ &= \Delta H_{13} - \Delta H_{23} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{13} + \Delta H_{32}$$

Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также и других термодинамических функций вводится представление о **"стандартном состоянии"** вещества.

Для твердых и жидких веществ в качестве **стандартных** принимаются

процессе) не может быть превращена в работу, а выделяется или поглощается в виде теплоты.

Первое слагаемое ΔA — изменение энергии Гельмгольца — называют **свободной энергией**, оно представляет ту часть внутренней энергии, которая может быть превращена в максимальную полезную работу.

20. УРАВНЕНИЯ ГИББСА-ГЕЛЬМГОЛЬЦА.

Используя частные производные $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$, запишем

соотношения $G = H - TS$ и $A = U - TS$ в виде

$$G_{p,T} = H_{p,T} + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$A_{V,T} = U_{V,T} + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

и, соответственно, для приращений ΔG и ΔA

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

и

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V$$

Эти уравнения называются **уравнениями Гиббса-Гельмгольца**.

Уравнения Гиббса-Гельмгольца связывают максимальную полезную работу, т.е. работу равновесного перехода из состояния 1 в состояние 2 ($-\Delta G_{p,T} = W'_{\max}$ и $-\Delta A_{V,T} = W'_{\max}$ в соответствующих процессах) с тепловым эффектом перехода между этими состояниями без совершения полезной работы ($\Delta H = Q_p$ и $\Delta U = Q_V$) (т.е. при предельно необратимом переходе).

Вторые слагаемые представляют собой теплоту обратимого (равновесного) процесса $Q_{\text{обр}} = T\Delta S = -T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V$.

$$W'_{\max,p,T} = -Q_p + Q_{p,\text{обр}}$$

$$W'_{\max,V,T} = -Q_V + Q_{V,\text{обр}}$$

Таким образом, теплота, выделяемая при необратимом протекании процесса (например, $-Q_V$), т.е. энергия, теряемая при этом системой, **не обязательно полностью используется** для совершения работы при обратимом проведении процесса.

21. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА.

Изменение энергии Гиббса рассчитывают используя изобарные потенциалы образования, приведенные в таблицах.

Изобарным потенциалом образования $\Delta G_{f,T}^0$ называют изменение энергии Гиббса для реакции, по которой вещество в стандартном состоянии

для $V, T = const$: $\delta W' \leq -dA_{V,T}$ или $dA_{V,T} \leq -\delta W'$.

При протекании химической реакции единственным видом работы во многих случаях является работа расширения, т.е. $\delta W' = 0$, следовательно

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad \Delta G_{p,T} \leq 0$$

$$dA_{V,T} \leq 0 \quad \Delta A_{V,T} \leq 0$$

Таким образом, энергия Гиббса G системы при постоянных p и T (равно как и энергия Гельмгольца A системы при постоянных V и T) уменьшается при неравновесных процессах и остается постоянной при обратимых процессах.

Равновесное состояние системы при $p, T = const$ соответствует минимуму энергии Гиббса G , а при $V, T = const$ — минимуму энергии Гельмгольца A .

Условия равновесия, соответственно:

$$dG_{p,T} = 0$$

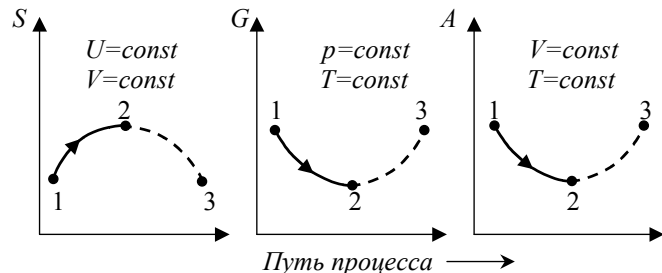
и

$$dA_{V,T} = 0$$

Таким образом, у нас уже есть **три критерия направленности процесса и равновесия в системе**

$$dS_{U,V} \geq 0, \quad dG_{p,T} \leq 0 \quad \text{и} \quad dA_{V,T} \leq 0$$

На рисунке представлено изменение трех критериев в зависимости от изменения некоторой величины, которая меняется в ходе процесса и доступна экспериментальному определению (например, изменение концентрации одного из реагентов в ходе реакции).



Здесь 1→2 — необратимый самопроизвольный процесс, 2→3 — необратимый несамопроизвольный процесс, 2 — равновесное состояние.

В состоянии равновесия все три функции достигают экстремального значения: энтропия — максимума, а энергии Гиббса и Гельмгольца — минимума.

В изохорно-изотермических условиях $V, T = const$ $p\Delta V = 0$, $W_{\max} = p\Delta V + W'_{\max} = W'_{\max}$, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ и первое начало термодинамики $Q_{\text{обр}} = \Delta U - W_{\max}$ примет вид

$$\Delta U = -W'_{\max} + Q_{\text{обр}} = \Delta A + T\Delta S.$$

Таким образом, при $V, T = const$ изменение внутренней энергии для обратимого процесса складывается **из двух слагаемых**.

Второе слагаемое $T\Delta S$ называют **связанной энергией**, оно представляет ту часть внутренней энергии, которая (даже в обратимом изотермическом

их устойчивые состояния при стандартных условиях.

Стандартными условиями называются: давление 1 атмосфера (1 бар=101325 Па); температура $T=25^\circ\text{C}=298,15\text{ K}$.

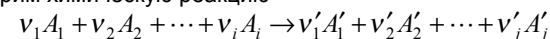
Для газов в качестве **стандартного** принимается **гипотетическое** состояние — состояние идеального газа при **давлении 1 атмосфера**. Зачастую это состояние весьма далеко от реального. Например, для воды при 25°C стандартное состояние H_2O (пар) является гипотетическим, поскольку давление насыщенного пара при 25°C равно 0,0312 бар и сжать его до $p=1$ бар при этой температуре невозможно.

Принято обозначать величины, относящиеся к стандартным состояниям надстрочным индексом 0 .

Тепловой эффект реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают $\Delta_r H_T^0$ (r означает "reaction").

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПО СТАНДАРТНЫМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТАМ ОБРАЗОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ (СЛЕДСТВИЕ №1 ЗАКОНА ГЕССА).

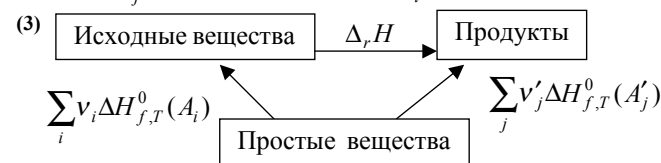
Рассмотрим химическую реакцию



или в общем виде $\sum_i (v_i A_i)_{\text{исходные вещества}} \rightarrow \sum_j (v'_j A'_j)_{\text{продукты реакции}}$

Стандартный тепловой эффект этой реакции равен **разности стандартных теплот образования** (из простых веществ) **продуктов** реакции и **исходных веществ** (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j (v'_j \Delta H_{f,T}^0(A'_j))_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (v_i \Delta H_{f,T}^0(A_i))_{\text{исходные вещества}}$$



Стандартной теплотой (энтальпией) образования вещества $\Delta H_{f,T}^0$ (f означает "formation") при заданной температуре T называют **тепловой эффект реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ** (или **элементов**), взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях (обычно при $T=25^\circ\text{C}=298,15\text{ K}$ и $p=1\text{ бар}=101325\text{ Па}$).

Тепловые эффекты образования соединений из простых веществ приведены в справочниках.

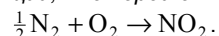
Например, в "Кратком справочнике физико-химических величин" под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой (М.: Химия, 1983) в таблице "Термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах и в жидком аммиаке" приведены значения $\Delta H_{f,298}^0$ для

- (1) простых веществ,
- (2) неорганических соединений,
- (3) органических соединений: углеводородов, кислородосодержащих соединений, галогеносодержащих соединений, азотосодержащих соединений, и
- (4) ионов в водных растворах и в жидком аммиаке.

Пример: стандартная теплота образования NO_2 :

$$\Delta H_{f,298}^0 = 34,19 \text{ кДж/моль.}$$

Уравнение химической реакции, к которой относится этот эффект:



Следует обращать внимание на то **в каком агрегатном состоянии** или **в какой кристаллической модификации** находится необходимое вещество.

Так, например, тепловой эффект образования **углерода** различен для графита: $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}(\text{графит})) = 0 \text{ кДж/моль}$,

и алмаза $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}(\text{алмаз})) = 1,897 \text{ кДж/моль}$.

Тепловой эффект образования молекулы **воды** H_2O различен для водяного пара, жидкости и льда:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,84 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,84 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{кр})) = -291,85 \text{ кДж/моль.}$$

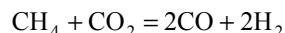
Теплота образования простых веществ в термодинамически устойчивом состоянии при стандартных условиях **принимается равной нулю**.

Так, например, $\Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2(\text{г})) = 0$, в то время как,

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{O}(\text{г})) = 249,18 \text{ кДж/моль, } \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_3(\text{г})) = 142,3 \text{ кДж/моль.}$$

ПРИМЕР [Кр225].

Определить стандартный (следовательно, при $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ бар} = 101325 \text{ Па}$) тепловой эффект реакции



Из суммы стандартных теплот образования продуктов реакции вычитаем сумму стандартных теплот образования исходных веществ:

$$\{2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2)\}_{\text{продукты реакции}} - \{\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) + \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2)\}_{\text{исходные вещества}}$$

$$\text{Для } \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) = -110,5; \quad \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) = 0; \quad \Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) = -74,85;$$

$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ стандартный тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta_r H^0 = \{2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0\} - \{(-74,85) + (-393,51)\} = 274,36 \text{ кДж/моль,}$$

следовательно, рассматриваемая реакция эндотермическая, т.е. протекает с поглощением теплоты.

Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования **в другом агрегатном состоянии**.

энтальпия — новая функция состояния — изобарно-изотермический потенциал (чаще используют название **изобарный** потенциал).

Изменение изобарного потенциала $dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp$.

С другой стороны, **при отсутствии немеханической работы** ($\delta W' = 0$) $\delta W'_{\text{max}} = -dU + T dS - p dV = 0$, а значит

$$dG = -S dT + V dp$$

Следовательно,

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

Таким образом, и энергия Гельмгольца, и энергия Гиббса являются характеристическими функциями и через их производные выражаются термодинамические свойства системы.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается **основным уравнением термодинамики**, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = T dS - p dV,$$

$$dH = T dS + V dp,$$

$$dA = -p dV - S dT,$$

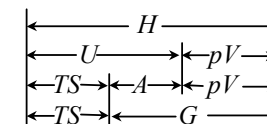
$$dG = V dp - S dT$$

(только для **закрытых** систем, в которых совершается **только механическая работа расширения**).

Связь между термодинамическими потенциалами

$$G = U - TS + pV = H - TS = A + pV$$

наглядно можно представить в виде схемы.



19. ЭНЕРГИИ ГИББСА И ГЕЛЬМГОЛЬЦА КАК КРИТЕРИИ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОЦЕССА.

Использование внутренней энергии и энтальпии как потенциалов требует выполнения условия $S = const$, что на практике трудноосуществимо.

В практических задачах удобнее использовать энергии Гиббса и Гельмгольца.

В обратимом процессе полезная работа имеет максимальное значение

$$-dU + T dS - p dV = \delta W'_{\text{max}}$$

$$\text{Для } p, T = const: \quad -dG_{p,T} = \delta W'_{\text{max}}, \quad -\Delta G_{p,T} = W'_{\text{max}}$$

Уменьшение энергии Гиббса для обратимого процесса при $p, T = const$ **равно максимальной полезной работе**.

$$\text{Для } V, T = const: \quad -dA_{V,T} = \delta W'_{\text{max}}, \quad -\Delta A_{V,T} = W'_{\text{max}}$$

Уменьшение энергии Гельмгольца для обратимого процесса при $V, T = const$ **равно максимальной полезной работе**.

В общем случае необратимых процессов $\delta W' \leq -dU + T dS - p dV$

для $p, T = const: \quad \delta W' \leq -dG_{p,T}$ или $dG_{p,T} \leq -\delta W'$.

Аналогично

соответствующим переменным, могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы (p, V, T, S, \dots).

Естественными переменными называются термодинамические параметры, при **постоянстве пары** которых **убыль** термодинамического потенциала в обратимом процессе равна **максимальной** работе.

В зависимости от условий протекания процесса различают **четыре термодинамических потенциала**.

1) Внутренняя энергия

При $V, S = const$ уравнение $\delta W'_{max} = -dU + T dS - p dV$ переходит в

$$\delta W'_{max} = -dU_{V,S} \quad \text{или} \quad -\Delta U_{V,S} = W'_{max}$$

Для систем, в которых совершается **только механическая работа** ($\delta W' = 0$)

$$dU = T dS - p dV$$

2) Энтальпия

При $p, S = const$ уравнение $\delta W'_{max} = -dU + T dS - p dV$ примет вид

$$\delta W'_{max} = -d(U + pV) = -dH_{p,S} \quad \text{или} \quad -\Delta H_{p,S} = W'_{max}$$

Для систем, в которых совершается **только механическая работа** ($\delta W' = 0$) $-dU + T dS - p dV = 0$, $dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$

$$dH = T dS + V dp$$

По общему признаку $S = const$ функции U и S называют **изоэнтропийными потенциалами**.

Следует **отличать тепловые эффекты** $\Delta U_{V,T}$ и $\Delta H_{p,T}$, равные выделяющейся или поглощаемой теплоте при равенстве температур исходных веществ и продуктов реакции и отсутствии полезной работы, **от термодинамических потенциалов** $\Delta U_{V,S}$ и $\Delta H_{p,S}$, равных максимально полезной работе (с обратным знаком).

3) Энергия Гельмгольца

При $V, T = const$ уравнение $\delta W'_{max} = -dU + T dS - p dV$ примет вид

$$\delta W'_{max} = -d(U - TS) = -dA_{V,T} \quad \text{или} \quad -\Delta A_{V,T} = W'_{max}$$

где $A = U - TS$ — **энергия Гельмгольца** или **свободная энергия** — новая функция состояния — изохорно-изотермический потенциал (чаще используют название **изохорный потенциал**).

Изменение изохорного потенциала $dA = dU - T dS - S dT$.

С другой стороны, **при отсутствии немеханической работы** ($\delta W' = 0$) $\delta W'_{max} = -dU + T dS - p dV = 0$, откуда $p dV = -dU + T dS$, а значит

$$dA = -p dV - S dT$$

Следовательно,

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

4) Энергия Гиббса

При $p, T = const$ уравнение $\delta W'_{max} = -dU + T dS - p dV$ примет вид

$$\delta W'_{max} = -d(U - TS + pV) = -dG_{p,T} \quad \text{или} \quad -\Delta G_{p,T} = W'_{max}$$

где $G = U - TS + pV = H - TS = A + pV$ — **энергия Гиббса** или **свободная**

$$\Delta H_f(\text{г}) = \Delta H_f(\text{т}) + \Delta H_{\text{возгонки}} = \Delta H_f(\text{ж}) + \Delta H_{\text{испарения}}$$

$$\Delta H_f(\text{ж}) = \Delta H_f(\text{т}) + \Delta H_{\text{плавления}}$$

$$\Delta H_{\text{возгонки}} = \Delta H_{\text{плавления}} + \Delta H_{\text{испарения}}$$

где $\Delta H_{\text{плавления}}$, $\Delta H_{\text{испарения}}$ и $\Delta H_{\text{возгонки}}$ — теплоты плавления, испарения и возгонки одного моля химического соединения.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПО СТАНДАРТНЫМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТАМ СГОРАНИЯ РЕАГЕНТОВ (СЛЕДСТВИЕ №2 ЗАКОНА ГЕССА).

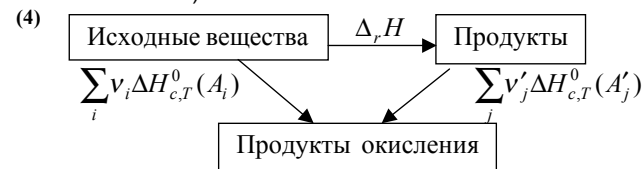
Стандартный тепловой эффект химической реакции

$$\sum_i (v_i A_i)_{\text{исходные вещества}} \rightarrow \sum_j (v'_j A'_j)_{\text{продукты реакции}}$$

равен **разности** стандартных теплот **сгорания** (окисления данных веществ с образованием высших оксидов) **исходных веществ** и **продуктов** реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i (v_i \Delta H_{c,T}^0(A_i))_{\text{исходные вещества}} - \sum_j (v'_j \Delta H_{c,T}^0(A'_j))_{\text{продукты реакции}}$$

(с означает "combustion").



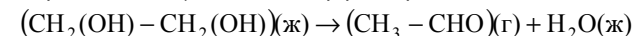
Стандартной теплотой сгорания вещества $\Delta H_{c,T}^0$ называют теплоту реакции полного окисления одного моля данного соединения с образованием высших оксидов входящих в это соединение элементов или соединений этих оксидов. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S, Cl принимают $\text{CO}_2(\text{г}), \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \text{N}_2(\text{г}), \text{SO}_2(\text{г}), \text{HCl}(\text{г})$.

Для многих органических веществ значения теплот сгорания табулированы, например в таблице "Теплота сгорания органических веществ в стандартных условиях" вышеупомянутого справочника.

ПРИМЕР [ККК55].

Определить стандартный (следовательно, при $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ бар} = 101325 \text{ Па}$) тепловой эффект реакции



Тепловые эффекты сгорания до высших оксидов реагирующих веществ:

— гликоль $\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{ж})) = -1192,86 \text{ кДж/моль}$

— ацетальдегид $\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{г})) = -1192,44 \text{ кДж/моль}$

— тепловой эффект сгорания воды равен нулю т.к. вода является высшим

окислом $\Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))=0$.

Из суммы тепловых эффектов сгорания исходных веществ вычитаем сумму тепловых эффектов сгорания продуктов реакции

$$\{\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{ж}))\}_{\text{исходные вещества}} - \{\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{г})) + \Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))\}_{\text{продукты реакции}}$$

$$\Delta_r H^0 = \{-1192,86\} - \{-1192,44\} + 0 = -0,42 \text{ кДж/моль}$$

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПО РАЗНОСТИ ЭНЕРГИЙ РАЗРЫВАЕМЫХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ (СЛЕДСТВИЕ №3 ЗАКОНА ГЕССА).

Теплота химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергией связи А – В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние



Энергия связи всегда положительна.

9. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ.

Понятие "теплота (энтальпия) образования" используют не только для обычных веществ, но и **для ионов в растворе**. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная теплота (энтальпия) образования в водном растворе (aq) полагается равной нулю:

$$\Delta H_{f,T}^0(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$$

Согласно закону Гесса теплота образования вещества в растворе равна его теплоте образования плюс теплота растворения вещества в указанном количестве растворителя.

Теплота растворения зависит от концентрации химического соединения в растворе. **Различают** интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

Интегральной теплотой растворения ΔH_m называется теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной концентрацией.

Интегральные теплоты растворения зависят от концентрации полученного раствора и от температуры. Так как можно получить растворы разной концентрации, то число интегральных теплот растворения может быть сколько угодно большим в диапазоне от **первой** до **полной** интегральных теплот растворения.

Первой интегральной теплотой растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве чистого растворителя. В результате этого образуется бесконечно разбавленный раствор.

Полной интегральной теплотой растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора.

Дифференциальной (или **парциальной**) **теплотой растворения**

энтропии S_{298}^0 в стандартном состоянии при температуре $T=298$ К. В этом случае абсолютная энтропия вещества в стандартном состоянии при температуре T равна

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT.$$

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях — изменение энтропии при химической реакции равно разности энтропий продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_j (\nu_j' S_T^0(A_j'))_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (\nu_i S_T^0(A_i))_{\text{исходные вещества}}$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT$$

18. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.

Работа процесса δW в общем случае состоит из полезной работы $\delta W'$ и механической работы расширения pdV

$$\delta W = \delta W' + pdV.$$

С учетом неравенства Клаузиуса $T dS \geq \delta Q$, объединенное выражение первого и второго начал термодинамики

$$dU \leq T dS - \delta W$$

будет иметь вид

$$dU \leq T dS - \delta W' - pdV$$

откуда полезная работа, совершаемая системой

$$\delta W' \leq -dU + T dS - pdV$$

В обратимом процессе полезная работа **имеет максимальное значение** и для обратимых процессов выполняется равенство

$$\delta W'_{\text{max}} = -dU + T dS - pdV$$

[Ка101] В термодинамике вводятся **особые** функции состояния системы, **убыль** которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве **определенной пары** термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе.

По аналогии с механикой, где **работа** постоянно действующих потенциальных сил определяется независимой от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, в термодинамике эти функции называются **термодинамическими потенциалами**.

В механике потенциальной функцией (потенциалом) подразумевается такая функция системы, которая, будучи продифференцирована по перемещению, дает силу, стремящуюся возратить или привести систему в равновесие [УУ104]: $\vec{E} = -\text{grad}\varphi$, $\vec{F} = -\text{grad}U$.

Термодинамические потенциалы являются частным случаем так называемых характеристических функций [Ка110].

Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой, и ее частных производных разных порядков по

поэтому для расчета изменения энтропии имеется две эквивалентных формулы

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{и} \quad \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

а) в изотермическом процессе $T_1 = T_2 = const$, $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

б) в изохорном процессе $V_1 = V_2 = const$, $\ln \frac{V_2}{V_1} = 0$, $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

в) в изобарном процессе $p_1 = p_2 = const$, $\ln \frac{p_2}{p_1} = 0$, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

17. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается постулатом Планка (третьим законом термодинамики):

При абсолютном нуле ($T=0$ К) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и её производные по всем термодинамическим параметрам стремятся к нулю

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0, \quad (x = p, V)$$

Это означает, что (Теорема Нернста): **Вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии.**

Абсолютной энтропией называется энтропия, отсчитанная от нулевого значения при $T=0$ К.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при $T=0$.

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов.

Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_p(ТВ)}{T} dT + \frac{\Delta_{пл} H^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_p(ж)}{T} dT + \frac{\Delta_{кип} H^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_p(г)}{T} dT$$

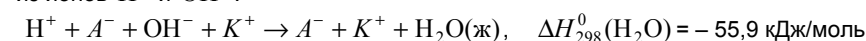
В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной

называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора данной концентрации (при $p, T = const$) так, что можно пренебречь изменением концентрации раствора вследствие растворения этого 1 моля вещества.

При взаимодействии в разбавленных водных растворах (моль-эквивалентов) **сильной** кислоты с **сильным** основанием выделяется одинаковое количество теплоты: $-55,9$ кДж/моль при 298 К.

Другими словами, теплота нейтрализации **сильных кислот сильными основаниями** не зависит от природы кислоты и основания, поскольку в растворе происходит только одна химическая реакция образования воды.

Сильная кислота полностью диссоциирует в растворе на протоны H^+ и соответствующие анионы A^- ; основание полностью диссоциирует на ионы гидроксидов OH^- и соответствующие катионы K^+ ; и молекулы воды образуются из ионов H^+ и OH^- .



10. ТЕПЛОЕМКОСТЬ.

Удельной теплоемкостью называется величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К.

Молярной теплоемкостью C называется величина, равная количеству теплоты δQ , необходимому для нагревания одного моля вещества на 1 К

В зависимости от условий сообщения веществу теплоты различают **теплоемкость при постоянном давлении** C_p и **теплоемкость при постоянном объеме** C_V .

Различают истинную и среднюю теплоемкость.

Истинной молярной теплоемкостью (которую далее мы будем называть просто **теплоемкостью**) называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Средней молярной теплоемкостью \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты Q , подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$\text{Связь между } C \text{ и } \bar{C}: \quad \delta Q = C dT \Rightarrow \bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

Количество теплоты, передаваемое в изохорном и изобарном процессах равны, соответственно

$$Q_V = \Delta U \quad \text{и} \quad Q_p = \Delta H$$

Поэтому молярная теплоемкость при постоянных объеме и давлении

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Если **явно указано постоянство** объема или давления, то частную производную можно заменить полной

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{и} \quad C_p = \frac{dH}{dT}$$

Эти уравнения определяют **температурную зависимость** внутренней энергии или энтальпии через температурную зависимость соответствующей теплоемкости.

$$\text{При } V = \text{const} \quad dQ_V = dU = C_V dT \quad Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\text{При } p = \text{const} \quad dQ_p = dH = C_p dT \quad Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Чтобы найти связь между C_V и C_p , продифференцируем $H = U + pV$ по температуре и учтем $pV = RT$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT} = \frac{dU}{dT} + R$$

или

$$C_p = C_V + R$$

Зависимость теплоемкости от температуры определяют экспериментально и представляют аналитически в виде **интерполяционных полиномов** (которые пригодны только для тех интервалов температур, которые указаны в справочниках).

Например, для простых и неорганических соединений принято использовать следующий полином:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2},$$

а для органических соединений:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

где a, b, c, c', d — коэффициенты, приводимые в справочниках.

Ниже мы будем использовать интерполяционный полином в общем виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \frac{c'}{T^2}$$

Необходимо отметить, что в последнее время кубический член dT^3 в интерполяционном полиноме практически не используют.

11. УРАВНЕНИЯ КИРХГОФА.

С использованием теплоемкостей при постоянном давлении и объеме соответствующие производные от теплоты реакции ΔH или ΔU по температуре будут иметь вид (**уравнения Кирхгофа в дифференциальной форме**)

термодинамическим параметрам

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

(Последние два соотношения называются **соотношениями Максвелла**).

Рассмотрим изменение энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

в различных изопроцессах.

1) Фазовый переход

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода равна при постоянном давлении $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, а при постоянном объеме $\Delta U_{\text{ф.п.}}$, и изменение энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{ф.п.}}}{T} = \frac{1}{T} \int Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (\text{при } p = \text{const}); \quad \Delta S = \frac{\Delta U_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (\text{при } V = \text{const})$$

где $T_{\text{ф.п.}}$ — температура фазового перехода.

2) Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

В этом случае (закон Гесса) теплота процесса $Q_V = \Delta U$ приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

где n — число молей.

3) Изобарический процесс ($p = \text{const}$)

В этом случае также теплота процесса $Q_p = \Delta H$ приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути процесса

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4) Для различных процессов с идеальным газом

$$pV = nRT, \quad \delta Q = dU + pdV = nC_V dT + pdV, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Если $C_V = \text{const}$, то

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Для идеального газа $C_V = C_p - R$ и $\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ (уравнение состояния)

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2}$$

термодинамических параметров T, p, V, S, \dots) может быть реализовано различными наборами положений молекул в пространстве при различных величинах энергии каждой конкретной молекулы, т.е. оно реализуется различными **микросостояниями**.

При этом, чем больше частиц входит в систему, тем меньше термодинамические свойства системы зависят от свойств каждой частицы.

Локальное отклонение свойств системы в данной точке называется флуктуацией.

Например, вследствие хаотического движения молекул газа имеется временное увеличение концентрации молекул в одних участках объема и уменьшение в других.

Такие флуктуации радикально изменяют свойства системы состоящей из нескольких десятков частиц, но статистически усредняются для систем, состоящих из большого числа частиц (например, моль газа).

Одно и то же макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний. Вероятность каждого макросостояния пропорциональна числу микросостояний w — термодинамической вероятности, — которыми оно может быть реализовано.

В статистической физике термодинамическую вероятность используют как меру вероятности состояния. Она **всегда больше единицы или равна ей**.

Для нахождения термодинамической вероятности данного состояния надо подсчитать **число комбинаций**, с помощью которых можно осуществить данное распределение молекул (данное макросостояние).

При этом каждую молекулу характеризуют её тремя координатами и тремя проекциями её импульса на координатные оси (x, y, z, p_x, p_y, p_z) .

Таким образом, состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном пространстве, которое называется **фазовым пространством**.

Далее это пространство можно разбить на ячейки объемом $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$.

Каждому данному распределению молекул по ячейкам отвечает определенное микросостояние.

Перестановка частиц в пределах ячейки нового микросостояния не дает.

Для нахождения термодинамической вероятности данного состояния надо подсчитать **число комбинаций**, с помощью которых можно осуществить данное распределение молекул по ячейкам.

Если N молекул распределены по i ячейкам таким образом, что в первой ячейке находится N_1 молекул, во второй N_2 молекул, и т.д., то термодинамическая вероятность рассчитывается по формуле, полученной в комбинаторной алгебре

$$w = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_i!}$$

Здесь $N = \sum_i N_i$, $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$, $(0! = 1)$.

16. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ.

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на определении $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ и на свойствах частных производных энтропии по

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad \text{и} \quad \frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V$$

где ΔC_p и ΔC_V — изменение молярной теплоемкости в результате протекания реакции при $p = const$ или $V = const$, соответственно.

Уравнения Кирхгофа определяют **зависимость теплового эффекта реакции от температуры** через температурную зависимость соответствующей теплоемкости.

Из уравнений Кирхгофа следует, что если изменение теплоемкости во время процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры будет более положительным

$$\text{при } \Delta C_p > 0 \quad \frac{d(\Delta H)}{dT} > 0 \quad \text{и, наоборот, при } \Delta C_p < 0 \quad \frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$$

Аналогично

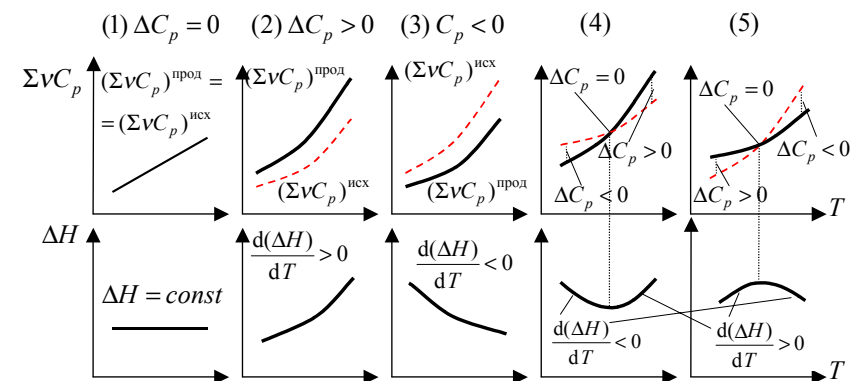
$$\text{при } \Delta C_V > 0 \quad \frac{d(\Delta U)}{dT} > 0 \quad \text{и, наоборот, при } \Delta C_V < 0 \quad \frac{d(\Delta U)}{dT} < 0$$

Если $\Delta C_p = 0$ — теплоемкость постоянна и не изменяется во время

реакции, то тепловой эффект также не зависит от температуры $\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0$,

$\Delta H = const$.

Таким образом, возможны **пять различных ситуаций**:



- (1) тепловой эффект не зависит от температуры,
- (2) тепловой эффект растет с ростом температуры,
- (3) тепловой эффект убывает с ростом температуры,
- (4) тепловой эффект проходит через минимум,
- (5) тепловой эффект проходит через максимум.

Для **точного вычисления теплового эффекта** ΔH_2 при T_2 (для $p = const$), если известен тепловой эффект реакции ΔH_1 при T_1 , уравнение Кирхгофа нужно проинтегрировать (**интегральная форма уравнения Кирхгофа**)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Изменение теплоемкости ΔC_p для реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu'_j A'_j$$

рассчитывается как разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta C_p = \sum_j (\nu'_j C'_{p,j})_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (\nu_i C_{p,i})_{\text{исходные вещества}} =$$

$$= \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

где $\Delta a = \sum_j \nu'_j a_j - \sum_i \nu_i a_i$, $\Delta b = \sum_j \nu'_j b_j - \sum_i \nu_i b_i$ и т.д.

Если $\Delta C_p = 0$, то $\Delta H_2 = \Delta H_1$.

Если $\Delta C_p \neq 0$, то

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT =$$

$$= \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c (T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4} \Delta d (T_2^4 - T_1^4) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Если интересует не конкретная величина ΔH_2 , а зависимость теплового эффекта от температуры, то надо взять неопределенный интеграл,

$$\Delta H_T^0 = B + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \frac{1}{4} \Delta d T^4 - \frac{\Delta c'}{T}$$

Постоянную интегрирования B обычно определяют по значению теплового эффекта при стандартных условиях (298 К, 1 атм)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

откуда

$$B = \Delta H_{f,298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b (298)^2 - \frac{1}{3} \Delta c (298)^3 - \frac{1}{4} \Delta d (298)^4 + \frac{\Delta c'}{298}$$

Для приближенного расчета, если полагать в данном температурном интервале теплоемкости всех реагентов не зависящими от температуры и

равными, например, $C_{p,298}^0$, уравнение Кирхгофа $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ будет

иметь вид

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T_2 - T_1)$$

Соответственно

ТАБЛИЦА

Обратимый процесс	Необратимый самопроизвольный процесс	Любой процесс
$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$	$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$	$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$
$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$dS > \frac{\delta Q}{T}$	$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$
$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$	$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$	$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$
Для изотермического процесса $T = const$		
$\Delta S = \frac{Q}{T}$	$\Delta S > \frac{Q}{T}$	$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$
В адиабатическом процессе $Q = const$		
$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S \geq 0$
Объединенное выражение первого и второго законов термодинамики		
$dU = T dS - \delta W$	$dU < T dS - \delta W$	$dU \leq T dS - \delta W$
в случае, когда можно пренебречь всеми другими видами работы, кроме работы расширения газа $\delta W = p dV$		
$dU = T dS - p dV$	$dU < T dS - p dV$	$dU \leq T dS - p dV$

принцип) возрастания энтропии:

Всякий самопроизвольный (а, следовательно, необратимый) **процесс в изолированной системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.**

Математически условие равновесия в изолированной системе можно записать как [с92]

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

15. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ.

Статистическое определение энтропии основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью (**формула Больцмана**):

$$S = k \ln w$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана ($k = R/N_A$), w — так называемая **термодинамическая вероятность** — число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Логарифмическая форма этого уравнения становится понятной, если вспомнить, что для получения конечного состояния события энтропии отдельных событий нужно сложить, а их вероятности перемножить. [УУ93]

[ГК68] Наблюдаемое состояние термодинамической системы называют макроскопическим состоянием или **макросостоянием**.

На примере идеального газа очевидно, что данное макросостояние (описываемое характерным для данного макросостояния набором

В первом случае $\Delta U = Q_{\text{обр}} - W_{\text{обр}}$.

Во втором случае $\Delta U = Q_{\text{необр}} - W_{\text{необр}}$.

Здесь Q — поглощенная системой теплота, W — совершенная работа.

Совершенную работу W всегда можно представить в виде суммы **механической работы расширения системы** pV и **полезной работы** W' , совершаемой системой:

$$\delta W = \delta W' + p dV$$

Поскольку внутренняя энергия U и энтропия S — функции состояния, то ΔU и ΔS не зависят от пути перехода.

Известно, что при обратимом проведении процесса совершаемая системой работа больше, чем при необратимом (когда часть работы затрачивается на диссипативные процессы): $W_{\text{необр}} < W_{\text{обр}}$.

Следовательно, $Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}}$.

Поскольку $\int_I^II \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \Delta S$, то $\int_I^II \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < \Delta S$.

Таким образом, **в общем случае** можно записать **неравенство Клаузиуса**

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

где знак "больше" относится к необратимым процессам, а знак "равно" — к обратимым.

Аналогично для циклического процесса

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0 \quad \oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < 0$$

Таким образом, в общем случае **неравенство Клаузиуса для циклических процессов** имеет вид

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

где знак равенства ставится, если весь цикл полностью обратим.

Это не означает, что в необратимом цикле изменяется энтропия. $\Delta S = 0$ для любого цикла. Но сумма приведенных теплот, **полученных** системой, в этом случае меньше нуля. Следовательно, в результате проведения цикла окружающая **среда получит от системы** некоторое количество приведенной теплоты.

Для наглядности удобно свести полученные выражения в **ТАБЛИЦУ**.

Из соотношений для **адиабатических** процессов следует, что для процессов **в термически изолированной системе** $dS \geq 0$ и $\Delta S \geq 0$, т.е. энтропия такой системы или остается постоянной (если происходят обратимые процессы) или растет (если происходят необратимые процессы). Это же тем более справедливо для изолированной системы.

Из определения понятия "изолированная система" следует, что $\delta Q = 0$ и $\delta W = 0$, поэтому из $\delta W = p dV$ и $\delta Q = dU + \delta W$ следует $dV = 0$ и $dU = 0$ или, что то же самое, $V = \text{const}$, $U = \text{const}$

Таким образом, **критерий** возможности самопроизвольного протекания процесса **для изолированной системы** (при $V, U = \text{const}$) — закон (или

$$\Delta C_{p,298}^0 = \sum_j (v_j' C_{p,298,j}^0)_{\text{продукты реакции}} - \sum_i (v_i C_{p,298,i}^0)_{\text{исходные вещества}}$$

Если в рассматриваемом температурном интервале происходит фазовый переход хотя бы одного из реагентов, то необходимо учитывать теплоту фазового перехода и изменение характера температурной зависимости теплоемкости

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \int_{T_1}^{T_{\text{ФП}}} \Delta C_p^0 dT + \Delta H_{\text{ФП}} + \int_{T_{\text{ФП}}}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$

12. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Все процессы можно подразделить на положительные, отрицательные и равновесные.

Положительным (самопроизвольным или **естественным**) называется процесс, совершающийся в системе без вмешательства со стороны окружающей среды. Например, переход теплоты от горячего тела к холодному или диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, равно как и любой другой процесс, **приближающий** систему к состоянию термодинамического равновесия.

Отрицательным (несамопроизвольным или **нестественным**) называется процесс (обратный положительному) который требует для своего протекания затраты энергии от какого-либо внешнего источника. В результате отрицательного процесса система **удаляется** от состояния равновесия.

Равновесным называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний. Равновесные процессы являются пограничными между положительными и отрицательными процессами.

Путем процесса называется совокупность наборов параметров состояний, через которые проходит система.

Обратимым называется процесс, при котором переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений.

Необратимым процессом называется процесс, после протекания которого систему и окружающую среду нельзя вернуть в прежнее состояние.

Равновесные и обратимые процессы могут протекать только **бесконечно медленно** — они являются идеализацией реальных процессов. Все реальные процессы в природе идут с конечной скоростью и являются необратимыми и неравновесными.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать: (1) будет ли процесс положительными или отрицательным, (2) при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции и (3) как температура и давление влияют на это состояние равновесия.

Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики, которое, так же как и первое начало, является постулатом, сформулированным на основе опытных данных.

Существует много **формулировок второго начала термодинамики**, например:

1) **Клаузиус**: "Тепло не может самопроизвольно переноситься от менее нагретых тел к более нагретым без затраты на систему работы [УУ87]".

2) Томсон: "Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы [ГК49]".

3) Оствальд: "Невозможно создание вечного двигателя второго рода [С886] (производящий работу только за счет теплоты нагревателя без холодильника)".

13. ЭНТРОПИЯ.

В любой формулировке второе начало термодинамики отражает эмпирическое наблюдение того факта, что все системы самопроизвольно меняются таким образом, что уменьшается их способность к изменению, т.е. они **стремятся к состоянию равновесия** [УУ86].

Для количественного описания такого стремления систем к состоянию равновесия была введена **новая функция состояния системы — энтропия**.

Смысл второго начала термодинамики состоит в том, что **всякий самопроизвольный** (а значит и необратимый) **процесс в замкнутой системе сопровождается возрастанием энтропии системы**.

Формулировки Клаузиуса и Томсона **связывают энтропию**, как критерий самопроизвольности процессов, **с теплотой δQ** передаваемой системе (или отбираемой у системы) **и температурой T** .

Однако **теплота** — это не функция состояния — **это форма передачи энергии**.

Количество тепла δQ , которое должно быть доставлено системе или отнято у неё при переходе от одного состояния в другое, не определяется однозначно начальными и конечными состояниями, но существенно зависит от способа осуществления этого перехода.

В курсе физики (молекулярная физика и термодинамика) было показано, что **приведенное количество теплоты — отношение теплоты δQ к температуре T системы при бесконечно малых изменениях состояния системы** — есть функция состояния системы.

В любом **обратимом** круговом процессе

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

Следовательно, подинтегральное выражение есть **полный дифференциал** некоторой функции, которая определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние — функции состояния системы.

Математически **энтропия S** определяется как функция состояния системы, дифференциалом которой является $\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$, а выражение

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

является **математической формулировкой второго закона термодинамики**.

Действительно, на примере одного моля идеального газа в случае, когда можно пренебречь всеми другими видами работы кроме работы расширения газа $\delta W = p dV$ первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV$ можно записать как

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$$

откуда

$$\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = C_V d \ln T + R d \ln V$$

Известно, что если в выражении $\delta z = M dx + N dy$ величина δz является полным дифференциалом от переменных x и y (т.е. $\delta z = dz$), то между коэффициентами M и N выполняется соотношение

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_{x=\text{const}} = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{y=\text{const}}$$

Учитывая, что для идеального газа C_V не зависит от объема, получаем

для количества теплоты $\delta Q_{\text{обр}} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V} \right) \right)_V = \frac{R}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Таким образом, теплота $\delta Q_{\text{обр}}$ не является полным дифференциалом, в то время как для приведенной теплоты $\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_V = 0$$

Таким образом, приведенная теплота $\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ для идеального газа представляет собой полный дифференциал функции состояния — энтропии.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

Энтропия — величина **экстенсивная**, она зависит от количества вещества в системе.

Энтропия подчиняется **закону аддитивности** — энтропия равновесной системы равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропий ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий в отдельных стадиях процесса.

Для обратимого процесса $dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$ или $\delta Q_{\text{обр}} = T dS$. Поэтому (только для обратимых процессов) первое начало термодинамики $\delta Q = dU + \delta W$ можно записать в виде

$$dU = T dS - \delta W$$

14. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА.

Для получения характеристик необратимых процессов рассмотрим перевод системы из начального состояния I в конечное II **двумя путями**: обратимым и необратимым самопроизвольным.