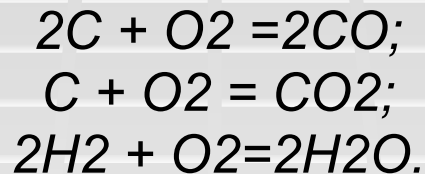


## **Тема № 10. Термодинамика химических процессов.**

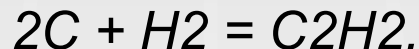
- *Химической называется та часть термодинамики, в которой изучаются превращения энергии в химических реакциях и исследуются возникающие при этом тепловые явления.*
- *Для химического процесса характерно разрушение старых и возникновение новых связей между атомами. Выделение или поглощение энергии происходит 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.*

## 10.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

- *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.*

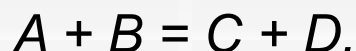
- Если при реакции молекула какого-либо вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции называются мономолекулярными или реакциями первого порядка. К таким реакциям относятся следующие реакции разложения



- 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



# 10.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ПРИМЕНЕНИИ

## К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

- 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 
$$U_1 - U_2 = \Delta U = Q + A \quad (10.1)$$

- где  $\Delta U$  – 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

$$U_1 - U_2 = Q + A \quad ,(10.2)$$

или

$$dQ = dU + dA \quad .(10.3)$$

Работа реакции равна  $A = L + A_x$  ,(10.4)

где  $L$  – работа расширения или сжатия  $L = \int_1^2 p dV$  ;

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

- Отсюда  $A = \int_1^2 p dV + A_x$  .

## 10.3. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

- Если в химической реакции кроме работы расширения или сжатия не совершаются другие виды работ ( $A_x = 0$ ), то уравнение (10.2) примет вид  $U_1 - U_2 = Q + L$  .(10.5)

- 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 (10.5) 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.

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

## 13.4. 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 реакции

$$L = L_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0 \quad ; \quad -\Delta U = -(U_2 - U_1) = Q_{V \max} \quad , (13.6)$$

где  $Q_{V \max}$  – теплота изохорно-изотермической реакции, которая равна изменению внутренней энергии.

- Для реакции при  $(p, T) = \text{const}$   $dp = 0$  и  $L_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$ ;  
 $\Delta U = Q_{p \max} + p(V_2 - V_1)$

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

$$Q_{p \max} = \Delta U - p(V_2 - V_1) = U_1 - U_2 - pV_2 + pV_1 = I_1 - I_2 \quad , (10.8)$$

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 в формулу  $\Delta U = Q_{V \max}$  (10.8), получим

$$Q_{V \max} = Q_{p \max} + p(V_2 - V_1) \quad . (10.9)$$

- С учетом уравнения состояния идеального газа получим

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)R_{\mu}T = \Delta n R_{\mu}T \quad . (10.10)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газа в реакции;  $R_{\mu} = 8,3143$  Дж/(моль·К) универсальная газовая постоянная. Подставляя (10.10) в (10.9), находим

$$Q_{V \max} = Q_{p \max} + 8,3143 \Delta n T \quad . (10.11)$$

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

$$Q_{V \max} = Q_{p \max} \quad . (10.12)$$



## 10.5. 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

$$Q_{V \max} = -\Delta U \quad \text{и} \quad Q_{p \max} = -\Delta I$$

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.

## 10.6. ЗАКОН КИРХГОФА

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

$$\left( \frac{\partial Q_{\max}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V = C_{V1} - C_{V2} \quad ,$$

где  $C_{V1}$  и  $C_{V2}$  – суммарные изохорные теплоемкости исходных и полученных веществ.

- Аналогично для изобарно-изотермических процессов получим

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

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

- В обобщенном виде уравнение Кирхгофа имеет вид

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 \quad .(10.13)$$

- Суммарные теплоемкости до и после реакции находятся по формулам

$$C_1 = \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} c_{1i}; \quad C_2 = \sum_{i=1}^{m_2} n_{2i} c_{2i} \quad , (10.14)$$

где  $n_{1i}$ ,  $c_{1i}$  – числа молей и теплоемкости исходных веществ;  $n_{2i}$ ,  $c_{2i}$  – числа молей и теплоемкости полученных веществ;  $m_1$ ,  $m_2$  – число компонентов исходных и полученных веществ.

- С учетом (10.14) (10.13) примет вид

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 = \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} c_{1i} - \sum_{i=1}^{m_2} n_{2i} c_{2i} \quad .(10.15)$$

- Последнее соотношение является математическим выражением закона Кирхгофа, где производная  $dQ/dT$  называется температурным коэффициентом теплоты реакции.
- Из уравнения (10.15) можно определить теплоту реакции в случае, если будет известна ее зависимость  $Q = f(T)$  от температуры.

# 10.7. 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.

## 10.8. 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

$$-dU = dQ + dA ; \quad dS \geq -\frac{dQ}{T} . \text{ Объединив эти уравнения, получим}$$
$$TdS \geq dU + dA .(10.16)$$

- Если учитывать только работу изменения объема, то . Тогда соотношение (10.16) примет вид  $TdS \geq dU + pdV$  .(10.17)

- Или в записи через энтальпию  $TdS \geq dI - Vdp$  .(10.18)

- Преобразуем уравнение (10.17) следующим образом

$$dU - TdS - SdT \leq -pdV - SdT ; \quad dU - d(TS) \leq -pdV - SdT ;$$

$$d(U - TS) \leq -pdV - SdT , (10.19)$$

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

- Соотношение (10.19) перепишем в виде  $dF + pdV + SdT \leq 0$  .(10.20)
- В изохорно-изотермических процессах . Следовательно, . Тогда (10.20) 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  $F$ . Причем минимум  $F = F_{\min}$  наблюдается в состоянии равновесия.

■ При этом  $dF = 0$ ;  $d^2 F > 0$  .

- 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 (10.20), получим

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad .(10.21)$$

- 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.

- 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 (10.21) в формулу, получим аналитическое выражение уравнения, связывающего изохорно-изотермический потенциал с внутренней энергией  $F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ . (10.22)

- Если к обеим частям уравнения (13.17) прибавить соотношение  $F = U - TS$ , то после некоторых преобразований получим  $d(U - TS + pV) \leq Vdp - SdT$ . (10.23)

- Обозначим  $U - TS + pV = Z$ . (10.24)

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

- Величина  $Z$  из уравнения (10.24) выше была названа изобарно-изотермическим потенциалом и является некоторой функцией состояния. Из (10.23) следует

$$dZ + SdT - Vdp \leq 0$$

- 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.

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

- Как следует из (10.24), функция  $Z$  является характеристической функцией при независимых параметрах  $p$  и  $T$ . Ее полный дифференциал будет

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

- Сравнивая это уравнение с равенством (10.24), 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 , получим уравнение, связывающее изобарно-изотермический потенциал с энтальпией

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



- 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.