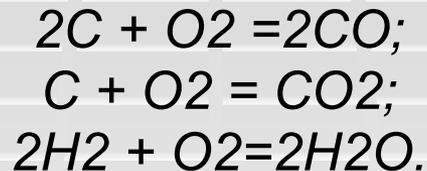


Тема № 10. Термодинамика химических процессов.

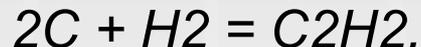
- *Химической называется та часть термодинамики, в которой изучаются превращения энергии в химических реакциях и исследуются возникающие при этом тепловые явления.*
- *Для химического процесса характерно разрушение старых и возникновение новых связей между атомами. Выделение или поглощение энергии происходит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

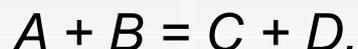
- Если при реакции молекула какого-либо вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции называются мономолекулярными или реакциями первого порядка. К таким реакциям относятся следующие реакции разложения



- 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 DU – 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 $A = L + A_x \quad , (10.4)$

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

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

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

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

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

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 Δn – 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.