

Лекция 9**Практическое использование термодинамических потенциалов**

Подведем итог нашим исследованиям термодинамических потенциалов.

Термодинамические потенциалы являются критерием возможности, направления и предела протекания реакции.

Работа, совершаемая в том или ином самопроизвольном процессе, осуществляется за счет изменения того или иного термодинамического потенциала.

1. Процессы, протекающие в изолированной системе, анализируют на максимум энтропии. В такой системе вещество и энергия должны перераспределиться таким образом, чтобы энтропия системы была максимальной.

2. Если рассматривается процесс при постоянной энтропии, объеме и количестве вещества, анализируется такой термодинамический потенциал, как внутренняя энергия. Система, предоставленная самой себе в этих условиях стремится к минимуму внутренней энергии.

3. Если имеет место процесс при постоянном объеме, постоянной температуре и постоянном количестве вещества, анализируется на минимум изохорный потенциал (свободная энергия Гельмгольца или просто свободная энергия).

4. Если есть необходимость проанализировать процесс при постоянной температуре, объеме и химическом потенциале, пользуются большим термодинамическим потенциалом. В этих условиях вещество распределяется так, чтобы большой термодинамический потенциал системы имел минимальное значение.

5. Если рассматривается процесс при постоянной температуре, постоянном давлении и постоянном количестве вещества, пользуются изобарным потенциалом (свободная энергия Гиббса, термодинамический потенциал). Для самопроизвольных процессов, протекающих в подобных условиях этот потенциал стремится к минимуму.

Самопроизвольный процесс всегда приводит к экстремуму того или иного термодинамического потенциала.

Так как химические реакции протекают в основном при постоянном давлении, химики для анализа реакций используют главным образом изобарный потенциал. В связи с этим далее будем говорить только об этом термодинамическом потенциале. Однако все нижесказанное об энергии Гиббса для процессов протекающих при постоянной температуре объеме и количестве вещества можно отнести в полной мере и к другим термодинамическим потенциалам. В этом случае другими должны быть только условия, в которых протекает процесс. Условия, в которых протекает процесс, определяют использование того или иного термодинамического потенциала.

6. Энергию Гиббса можно рассчитать по уравнению Гиббса – Гельмгольца и по уравнению изотермы.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.1)$$

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_3^{v_3'} P_4^{v_4'}}{P_1^{v_1'} P_2^{v_2'}} - \ln K_p \right) \dots \dots (9.2)$$

7. Если все участники реакции находятся в стандартном состоянии (при парциальных давлениях равных единице или в растворах с активностью равной единице), то изменение изобарного потенциала называют стандартным изменением изобарного потенциала, которое в некоторых случаях называют химическим сродством.

8. Для расчетов химического сродства пользуются стандартными энергиями образования (потенциалами образования) веществ, определенными для 1 моля вещества. Эти энергии приводятся в таблицах.

Расчеты химического сродства (стандартного изменения изобарного потенциала) выполняют по уравнению:

$$\Delta G^0_{298} = \sum v_i \Delta G^0_{i,f,298}(\text{прод}) - \sum v_i \Delta G^0_{i,f,298}(\text{исход}) \quad (9.3)$$

9. Если нет данных о стандартных потенциалах образования, но есть данные о тепловом эффекте реакции, пользуются уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \Delta S^0_{298} \quad (9.4)$$

10. Если температура отлична от базисной (т.е. $T \neq 298\text{K}$), но тепловой эффект реакции не зависит от температуры, т.е. изменения теплоемкости в ходе реакции не происходит, то расчет осуществляют по уравнению:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_T \quad (9.5)$$

11. Если тепловой эффект реакции зависит от температуры, то расчеты проводят по уравнению Гиббса – Гельмгольца, в котором изменение энтропии и энтальпии определяют с учетом изменений теплоемкости, происходящей в ходе реакции.

12. Если изменение теплоемкости не зависит от температуры, используют уравнение:

$$\Delta H^0_{r,T} = \Delta H^0_{r,298} + \int \Delta C_p dT = \Delta H_{r,298} + \Delta C_p(T - 298) \quad (9.6)$$

$$\Delta S^0_{r,T} = \Delta S^0_{r,298} + \int (\Delta C_p/T) dT = \Delta S_{r,298} + \Delta C_p \ln(T/298) \quad (9.7)$$

13. Если теплоемкость изменяется, и величина этого изменения является функцией температуры,

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (9.8)$$

то стандартное изменение изобарного потенциала рассчитывают по уравнению Шварцмана – Темкина:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T\Delta S_{r,298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2) \quad (9.9)$$

Коэффициенты в этом уравнении приводятся в таблицах для конкретных температур.

Термодинамический расчет константы равновесия

Расчет константы равновесия может быть произведен несколькими способами:

1. С помощью уравнения изобары (с учетом или без учета температурной зависимости теплового эффекта)

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots(9.10)$$

2. На основании уравнения изотермы (значение ΔG_{298}^0 берется из таблиц)

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p = \sum \nu_i \Delta G_{i,f,298}^0(\text{продукт}) - \sum \nu_i \Delta G_{i,f,298}^0(\text{исход}) \quad (9.11)$$

3. С применением законов Гесса, Кирхгофа, первого и второго законов термодинамики и уравнения изотермы.

$$-\ln K_p = \frac{\Delta G_T^0}{RT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT} - \frac{\Delta S_T^0}{R} = \frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta C_p \Delta T}{RT} - \frac{\Delta S_{298}^0}{R} - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{298} \dots\dots(9.12)$$

Последний метод расчета является наиболее точным, если известны истинные теплоемкости.

Расчеты термодинамических констант равновесия необходимы для подбора оптимальных соотношений компонентов, для выбора оптимальной температуры и давления, позволяют определить выход реакции, общее парциальное давление, концентрацию веществ в равновесной смеси, степень разложения, превращения и диссоциации.

Расчет состава равновесной смеси по исходному составу и константе равновесия. Нахождение теоретического (расчетного) выхода реакции.

Допустим протекает реакция $A+4B = C$. Состав исходной смеси предположим 1 моль А и 5 моль вещества В. Требуется рассчитать состав равновесной смеси при $K = 65$.

Предполагают, что к моменту равновесия прореагировало x молей вещества А (удобно выбрать за x , вещество со стехиометрическим коэффициентом равном 1). Так как в исходной смеси 1 моль вещества А, то в равновесной смеси его будет $1-x$. По выбранному нами уравнению реакции вещество В расходуется в четырехкратном количестве. Следовательно, к моменту равновесия его прореагирует $4x$, а в равновесном останется $5 - 4x$.

К моменту равновесия образуется x моль продукта реакции С.

Далее находят молярные доли компонентов смеси: $x_i = n_i / \sum n_i$ и парциальные давления компонентов $p_i = p x_i$. Составляют уравнение для константы равновесия, в которое входят только парциальные давления газообразных участников реакции и, решая уравнение, находят x .

Допустим, решение дало $x=0.97$. Это значит, что к моменту равновесия прореагировало 0.97 моль вещества А и образовалось 0.97 моль вещества С. Выход вещества С составил 97%.

Термодинамика фазовых равновесий. Однокомпонентные системы.

Агрегатное состояние. Фаза. Составные части и компоненты системы

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Термодинамическая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих разные по свойствам части системы, называется *гомогенной системой*. Примеры гомогенных систем: смесь газов, раствор, сплав серебра и золота.

Термодинамическая система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела, называется *гетерогенной системой*. Примеры гетерогенных систем: смесь двух кристаллических веществ, насыщенный раствор соли в воде и кристаллы соли, вода и водяной пар.

Каждая гетерогенная система состоит из отдельных фаз. *Фазой* называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие сил внешнего поля одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Поскольку каждая фаза характеризуется одинаковыми свойствами, то на границе фаз существует скачкообразное изменение свойств. Граница фаз это тонкий слой, толщиной порядка $10^{-10} - 10^{-9}$ м.

Понятие фазы приложимо только к системам, объемы гетерогенных частей которых не слишком малы. При этом условии особые свойства молекул, расположенных на поверхностях раздела, например их избыточная энергия, не сказываются заметно на свойствах системы в целом.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Число фаз в системе будем обозначать символом « Φ ».

Системы отличаются друг от друга не только числом фаз, но и составом фаз.

Для описания состава фаз системы ввели понятия *составной части и компонента системы*.

Составными частями системы называют индивидуальные вещества, которые можно выделить из системы и они будут устойчиво существовать вне нее.

Например, раствор NaCl, имеет две составные части: воду и NaCl. Ионы хлора и натрия, входящие в систему, составными частями не являются, ибо они не могут устойчиво существовать вне раствора.

Компонентами системы называют составные части системы, которых достаточно для описания **состава** каждой фазы системы в отдельности.

Будем обозначать число компонентов символом «*K*».

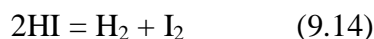
Число компонентов обычно меньше чем число составляющих, потому что концентрации веществ в равновесии могут быть связаны определенными соотношениями, а это устраняет необходимость использовать для описания состава фаз системы концентрации всех составляющих. Если составляющие вещества не вступают во взаимодействие, то число компонентов равно числу составляющих. В противном случае число компонентов уменьшается по сравнению с числом составляющих на число уравнений, описывающих связь между концентрациями и давлениями взаимодействующих веществ.

Существуют два типа связи между концентрациями и давлениями: уравнения химического равновесия и начальные условия. Для каждой отдельной химической реакции число независимых концентраций уменьшается на единицу. Например, если газообразные йод, водород и HI находятся в равновесии, то число составляющих в такой системе равно трем, ибо каждое из этих веществ может устойчиво существовать вне системы, индивидуально. Однако число компонентов будет на единицу меньше благодаря наличию константы равновесия для реакции:



$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} \dots (9.14)$$

С другой стороны, если указаны начальные условия, например, что йод и водород в системе образуются только за счет термического разложения йодистого водорода:



имеются два уравнения, описывающие этот процесс.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2} \dots (9.15)$$

$$p_{H_2} = p_{I_2} \dots\dots(9.16)$$

Соответственно, в системе будет три составляющих, но один компонент, поскольку имеются два дополнительных условия, накладывающих ограничения на систему.

Отметим, что связь (9.15) следует из химической реакции, а связь (9.16) из начальных условий. Если бы мы не оговорили, что йод и водород получались только путем термического разложения йодистого водорода, а рассматривали бы систему в общем случае, то для ее описания нам было бы недостаточно знание давления только одного из индивидуальных веществ, поскольку в этом случае связь (9.16) уже бы не имела место. Для такого варианта системы число индивидуальных веществ (составляющих системы) достаточных для полного описания состава фаз было бы равно двум, а, следовательно, и число компонентов в системе также было бы равно двум.

Конкретный выбор компонентов системы зачастую можно сделать несколькими эквивалентными способами. Например, в вышерассмотренном примере двух компонентной системы это могут быть йод и водород или йод и йодистый водород, или водород и йодистый водород. Задание давлений каждой из этих пар позволяет полностью описать систему. *Выбор компонентов произволен, но число компонентов является важной характеристикой системы.*

При определении числа компонентов в системе следует обращать внимание на фазовый состав системы. Например, если твердая окись кальция, твердый карбонат кальция и газообразная двуокись углерода находятся в равновесии, то благодаря наличию реакции



число компонентов в системе по сравнению с числом составляющих уменьшается на единицу, т.е. равно двум.

$$K_p = p_{CO_2} \dots\dots(9.18)$$

Введем начальные условия, предположим, что система образована путем частичного разложения чистого $CaCO_3(тв)$. Такое предположение определит давление двуокиси углерода. Это равновесное давление, как мы помним, называется давлением диссоциации (или упругостью диссоциации). Оно для каждой температуры является величиной постоянной, не зависящей ни от количества карбоната кальция, ни от количества окиси кальция, находящихся в системе. Теперь уравнение для константы равновесия (9.18) не дает новых ограничений для концентраций продуктов разложения и число компонентов в системе по-прежнему равно двум.

В заключении еще раз подчеркнем, что *в число уравнений дополнительных условий включают только уравнения связывающие концентрации и давления. В число дополнитель-*

ных условий не включают уравнения накладывающие ограничения на число молекул, вступающих во взаимодействие.

Общее условие фазовых равновесий

Равновесным состоянием называют, как мы помним, состояние системы, которое не изменяется во времени. Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами системы, а имеют место только фазовые переходы, т.е. переходы компонентов из одной фазы в другую, называются *фазовыми равновесиями*.

Критерии фазовых равновесий могут быть выражены через интенсивные переменные T , p и μ . Таких критерия три.

1. Термическое условие равновесия: это равенство температур. Фазы обмениваются теплом, пока не выровняются температуры.
2. Механическое условие равновесия: равенство давлений. Фазы изменяют свой объем, пока не выровняются давления.
3. Химическое условие равновесия: равенство химических потенциалов. Фазы обмениваются молекулами, пока не выровняются химические потенциалы.

Первое условие, термическое условие равновесия, мы уже выводили. Оно отражает нулевой закон термодинамики и следует из закона возрастания энтропии. Докажем его еще раз, воспользовавшись вторым законом термодинамики.

Если замкнутая система находится в равновесии, то согласно второму закону термодинамики:

$$dS = 0 \quad (9.19)$$

Пусть система содержит две фазы: I и II. Если в такой системе из первой фазы во вторую перейдет теплота δQ при неизменном объеме и составе фаз, то

$$dS = dS_I + dS_{II} = 0 \quad (9.20)$$

или

$$-\frac{\delta Q}{T_I} + \frac{\delta Q}{T_{II}} = 0 \dots \dots (9.21)$$

Знаки у δQ двух фаз разные, так как одна фаза отдает теплоту, а другая принимает.

Из (9.21.) следует, что $T_I = T_{II}$

Равенство давлений в обеих фазах при равновесии можно доказать, рассматривая увеличение объема фазы1 на бесконечно малую величину dV и уменьшение объема фазы2 на такую же величину. Если температура и объем всей системы постоянны, и количество вещества в фазах не изменяется, то суммарное изменение изохорного потенциала будет равно нулю $dA = 0$. Это можно увидеть, если вспомнить третье фундаментальное уравнение для закрытой системы:

$$dA = -SdT - pdV \quad (9.22)$$

Так, что

$$dA = dA_1 + dA_2 = 0; \quad -p_1 dV = -p_2 dV; \quad p_1 = p_2 \quad (9.23)$$

Условие химического равновесия можно получить, рассматривая перенос малого количества вещества i из фазы 1 в равновесную с ней фазу 2. Если температура и давление всей системы поддерживаются постоянной, то согласно четвертому фундаментальному уравнению для закрытых систем:

$$dG = dG_1 + dG_2 = -SdT + Vdp = 0 \quad (9.24)$$

Поскольку каждую из фаз можно рассматривать как открытую подсистему, то для каждой из них справедливо уравнение:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (9.25)$$

Сопоставляя (9.24) и (9.25) получим

$$-\sum \mu_{i1} dn_i + \sum \mu_{i2} dn_i = 0 \quad (9.26)$$

Откуда

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} \quad (9.27)$$

Следовательно, при равновесии химический потенциал компонента во всех фазах одинаков.

Если фазы 1 и 2 не находятся в равновесии, то

$$dG = dG_1 + dG_2 < 0 \quad (9.28)$$

Откуда при $dn > 0$, следует:

$$\mu_{i1} > \mu_{i2} \quad (9.29)$$

Условие $dn > 0$ в данном случае означает, что вещество уходит из первой фазы и приходит во вторую. Напомню, мы договорились обозначать знаком минус все, что уходит из системы. Именно поэтому в (9.26) в первом слагаемом мы поставили знак минус.

Из (9.26) следует, что вещество стремится самопроизвольно переходить из фазы, где оно имеет более высокий химический потенциал, в фазу, где его химический потенциал ниже. В этом отношении химический потенциал подобен электрическому и гравитационному потенциалу. Благодаря такому сходству он и получил свое название.