

План лекции:

1. Основы химической термодинамики. Закон Гесса и его следствия
2. Химическое равновесие и второй закон термодинамики

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН ГЕССА И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

Основу химической термодинамики составляет приложение **первого и второго законов термодинамики к химическим процессам.**

Применение **первого закона термодинамики** к химическим процессам позволяет решать задачи по определению тепловых эффектов реакций и их зависимости от параметров, при которых реакции протекают.

Изучение химических равновесий **на основе второго закона термодинамики** позволяет выявить условия, при которых может протекать требуемый химический процесс, и пределы, до которых он может быть доведен, т.е. равновесный состав продуктов реакции.

Приведём пример, демонстрирующий влияние термодинамических параметров на протекание химической реакции.

Известно, что в результате сжигания углерода в кислороде воздуха в качестве конечных продуктов образуются CO и CO₂. Соотношение между CO и CO₂ в продуктах сгорания при соприкосновении с раскаленным углеродом может резко меняться в зависимости от температуры. Так, при температуре выше 800 °С доля CO₂ составляет свыше 80 %, а доля CO - менее 20 %. При температуре же менее 550 °С соотношение CO и CO₂ становится обратным. В данном примере равновесный состав продуктов реакции может быть определен с помощью второго закона термодинамики, а теплота реакции с помощью первого закона (закона сохранения энергии).

Очевидно, что соотношение между CO и CO₂ имеет большое значение. Так, например, в топке котла необходимо стремиться к возможно более полному сгоранию (т.е. к увеличению доли CO₂ в продуктах сгорания), с тем чтобы наилучшим образом использовать сжигаемое топливо. В газогенераторной установке следует принимать меры, чтобы сгорание было неполным и, следовательно, больше образовывалось CO и меньше CO₂.

Уравнение первого закона термодинамики для процесса, сопровождающегося химическими превращениями, имеет следующий вид:

$$dQ = dU + pdV + dL^* \quad (1)$$

где pdV - дифференциал работы расширения; dL^* - дифференциал других возможных видов работы, совершающейся в процессе химической реакции (например, электрической работы, магнитной работы). Как известно, выбор знаков для теплоты и работы является условным. **Будем по-прежнему считать положительными теплоту, сообщаемую системе, и работу, произведенную системой. При выделении тепла в ходе реакции она считается отрицательной.**

Под тепловым эффектом реакции понимается теплота, выделяющаяся (**экзотермическая реакция**) или поглощающаяся (**эндотермическая реакция**) при

неизменных V и T или при неизменных p и T при условии, что системой может производиться только работа расширения ($dL^* = 0$).

В соответствии с этим в химической термодинамике пользуются двумя значениями тепловых эффектов: **теплого эффекта изохорно-изотермической реакции Q_v** и **теплого эффекта изобарно-изотермической реакции Q_p** .

Следует отметить, что химические реакции могут проходить в однофазных системах при двух неизменных параметрах v, T или p, V . Если бы в системе не происходило химических изменений, то постоянство любых двух параметров означало бы невозможность протекания процесса. При химических преобразованиях, система обладает еще хотя бы одной переменной, определяемой её составом. Поэтому возможны процессы, протекающие при двух неизменных параметрах. В этом смысле **химическая реакция аналогична процессу фазового перехода**, например процессу испарения, протекающему при постоянных давлении и температуре.

Из уравнения (1) следует, что тепловой эффект при изохорно-изотермической реакции можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned}dQ_v &= dU, \\ Q_v &= U_2 - U_1.\end{aligned}\tag{2}$$

а при изобарно-изотермическом процессе по формулам:

$$\begin{aligned}dQ_p &= dH, \\ Q_p &= H_2 - H_1.\end{aligned}\tag{3}$$

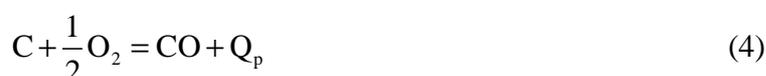
Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермической реакции определяется изменением внутренней энергии системы, а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции - изменением энтальпии системы. **Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, значения Q_v и Q_p однозначно определяются соответствующими начальными и конечными состояниями системы.**

Изложенное составляет основу закона, открытого в 1840 г. русским химиком Г.И. Гессом. **Закон Гесса** может быть сформулирован так: **тепловой эффект реакции, состоящей из нескольких промежуточных стадий, не зависит от этих промежуточных стадий или их последовательности, а полностью определяется начальным и конечным состояниями системы.**

Закон Гесса может быть выражен также следующим образом: **если система посредством ряда химических превращений совершает круговой процесс при неизменных температуре и объеме или неизменных температуре и давлении, то алгебраическая сумма тепловых эффектов реакций должна быть равна нулю.**

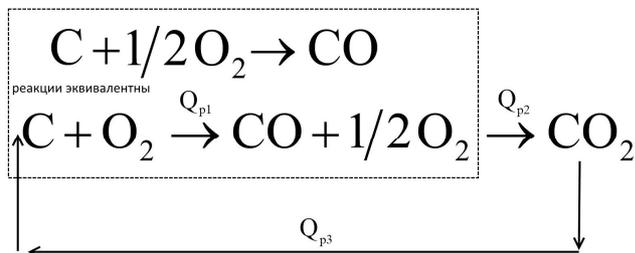
С помощью закона Гесса можно решать многие практически важные задачи, в частности определять значения тепловых эффектов реакций, **трудно измеряемых экспериментально**, на основе известных тепловых эффектов некоторых других реакций.

Допустим, что требуется определить тепловой эффект реакции неполного сгорания углерода при постоянном давлении



Предположим, что известны тепловые эффекты при $p = 101325$ Па и $t = 25^{\circ}\text{C}$ двух других реакций: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $Q_p = -393785$ кДж/кмоль; $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$; $Q_p = -283187$ кДж/кмоль.

Для решения такого рода задачи представим себе следующий **изобарно-изотермический круговой процесс**:



В соответствии с законом Гесса $Q_{p1} + Q_{p2} + Q_{p3} = 0$, откуда искомым тепловой эффект реакции определяется следующим образом:

$$Q_{p1} = -Q_{p2} - Q_{p3} = 283187 - 393785 = -110598 \text{ кДж/кмоль}$$

Из закона Гесса вытекают очевидные следствия, имеющие практическое значение, и в частности следующие:

1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено.
2. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения до определенных продуктов равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов.
3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую.

Это же следствие из закона Гесса можно сформулировать следующим образом: **тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:**

$$Q_p = \sum_{i=1}^n (Q_{pi}^{\text{обр}})_{\text{исх}} - \sum_{i=1}^n (Q_{pi}^{\text{обр}})_{\text{прод}} \quad (5)$$

В термохимических таблицах часто приводятся значения тепловых эффектов образования (теплот образования) веществ из элементов в изобарно-изотермическом процессе при так называемых стандартных условиях ($p = 101325$ Па и $t = 25^{\circ}\text{C}$), зная которые легко подсчитать теплоту реакции с участием этих веществ.

Значения тепловых эффектов Q_v и Q_p в общем случае различны. Это объясняется тем, что в изобарно-изотермическом процессе может быть произведена работа расширения. Разумеется, работа расширения будет отличной от нуля только в случае изменения объема системы. **Практически изменение объема системы в изобарно-изотермическом процессе имеет место в результате изменения числа молей газообразных реагентов.**

Рассмотрим случай, когда все реагенты обладают свойствами идеального газа. Допустим, что суммарное число молей исходных веществ равно $\nu^{\text{исх}}$, а суммарное число

молей продуктов реакции равно $v^{\text{прод}}$. Изменение числа молей в результате реакции - $\Delta v = v^{\text{исх}} - v^{\text{прод}}$. Из уравнения состояния идеального газа можно получить:

$$pV = vRT \rightarrow p(V_2 - V_1) = \Delta v RT = L \quad (6)$$

Из уравнения (1) следует, что:

$$Q_p = \Delta U + L \rightarrow \boxed{Q_p - Q_v = \Delta v RT}. \quad (7)$$

Очевидно, что при увеличении количества молей газообразных реагентов в ходе реакции $\Delta v > 0$ тепловой эффект реакции в изобарно-изотермическом процессе будет выше, чем в изохорно-изотермическом - $Q_p - Q_v > 0$. Аналогично, при $\Delta v = 0$ - $Q_p - Q_v = 0$ и при $\Delta v < 0$ - $Q_p - Q_v < 0$.

Рассмотрим теперь вопрос о зависимости тепловых эффектов реакции от температуры. Тепловые эффекты реакции Q_v и Q_p представляют собой по определению разности соответствующих внутренних энергий и энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. Изменение Q_p в ходе идеально-газовой реакции можно представить следующим образом:

$$Q_p = H^{\text{прод}} - H^{\text{исх}} = \int_0^T C_p^{\text{прод}} dT - \int_0^T C_p^{\text{исх}} dT + \underbrace{H_0^{\text{прод}} - H_0^{\text{исх}}}_{Q_{p0}}, \quad (8)$$

где: Q_{p0} - тепловой эффект реакции при температуре абсолютного нуля, T - температура для которой определяется тепловой эффект, C_{pi} [Дж/град] - теплоёмкость смеси исходных веществ и продуктов реакции.

Запишем в общем виде формулу химической реакции:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots,$$

$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = \sum_{j=1}^m v'_j A'_j.$$

здесь v_i - стехиометрические коэффициенты для исходных веществ и продуктов реакции, обозначенных символами A_i . Стехиометрические коэффициенты представляют собой пропорции между веществами взятые в объёмных (мольных) долях.

Подставляя в формулу (8), связь теплоёмкости вещества с её удельным объёмным значением $C_{pi} = \sum_{i=1}^n v_i c_{pi}$, получим:

$$Q_p = Q_{p0} + \sum_{i=1}^n \int_0^T v'_i c'_{pi} dT - \sum_{j=1}^m \int_0^T v_j c_{pj} dT. \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует уравнение, которое носит название **уравнения Кирхгофа**:

$$\boxed{\frac{dQ_p}{dT} = \sum_{i=1}^n v'_i c'_{pi} - \sum_{j=1}^m v_j c_{pj}} \quad (10)$$

Аналогичные рассуждения для изохорно-изотермического процесса приводят к уравнению:

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum_{i=1}^n v'_i c'_{vi} - \sum_{j=1}^m v_j c_{vj} \quad (11)$$

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Как уже отмечалось, наблюдаемые в природе процессы самопроизвольно протекают в одном направлении, например, теплота переходит от более нагретого тела к менее нагретому, газы имеют тенденцию к увеличению объема и к диффузии и т.д. Общим критерием протекания самопроизвольных, необратимых процессов в изолированных системах является увеличение энтропии.

На основании опыта было установлено, что возможность и интенсивность протекания химических реакций зависят от химической природы реагентов, их параметров (прежде всего температуры) и количества. Зависимость интенсивности протекания реакции от количества реагентов привела к заключению, в дальнейшем полностью подтвержденному опытом, что любая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Другими словами, все химические реакции обратимы. Более того, химические превращения всегда происходят в обоих направлениях, но далеко не всегда с равными скоростями.

Если реакция $v_1A_1 + v_2A_2 \rightleftharpoons v'_1A'_1 + v'_2A'_2$ в данный момент времени протекает слева направо, то это лишь означает, что в единицу времени образуется больше продуктов реакции, чем исходных веществ. С течением времени по мере увеличения количества веществ A'_1, A'_2 и уменьшения количества веществ A_1, A_2 суммарная скорость реакции снижается, и в конце достигается состояние динамического равновесия; внешне будет казаться, что никакой реакции вообще не происходит. Такое состояние называют химическим равновесием. Важно отметить, что реакции никогда не доходят до конца, т.е. до полного исчезновения хотя бы одного реагента. Следовательно, при химическом равновесии в смеси реагентов всегда имеются как продукты реакции, так и исходные вещества.

Для того чтобы определить, в каком направлении будет протекать процесс в данных условиях, необходимо и достаточно определить значения соответствующей характеристической функции. Ранее мы получили характеристические функции: внутренняя энергия U , являющаяся критерием равновесия в процессах при $S = \text{const}, V = \text{const}$; энтальпия H , являющаяся критерием равновесия при $S = \text{const}, p = \text{const}$; свободная энергия $F = U - TS$, являющаяся критерием равновесия при $T = \text{const}, V = \text{const}$; изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия) $\Phi = H - TS$, являющийся критерием равновесия при $T = \text{const}, p = \text{const}$. Все названные характеристические функции при соответствующих условиях, наложенных на систему, достигают минимального значения в равновесном состоянии системы, а при самопроизвольных, неравновесных процессах уменьшаются, стремясь к предельному значению.

Определить изменение характеристических функций для химически реагирующей системы можно следующим образом:

$$d\Phi_{p,T} = dU_{v,S} = dH_{p,S} = dF_{T,v} = \sum_{i=1}^n \phi_i dM_i, \quad (12)$$

где: ϕ_i - химический потенциал реагента, M_i - количество молей вещества участвующих в реакции.