

Лекция №9

Объединенное уравнение первого и второго законов. Термодинамические критерии направленности химических процессов. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Химическое равновесие в гомогенной системе. Константа равновесия. Уравнения изотермы, изобары, изохоры химической реакции. Особенности равновесия в гетерогенных системах. Фазовые равновесия. Правило фаз.

Объединенное уравнение первого и второго законов.

Для того, чтобы ответить на вопрос о том, почему возможны самопроизвольные эндотермические процессы, нужно осознать, что в природе одновременно действуют две тенденции - стремление к минимуму энергии, и стремление к максимуму хаоса, т.е. одновременно действуют первый и второй законы термодинамики. И чтобы описать результат их совместного действия, нужны критерии, учитывающие сразу обе тенденции. Иными словами, нужно объединить первое и второе начала термодинамики.

Такое объединение привело к открытию двух новых термодинамических функций состояния.

Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца.

Этими фундаментальными функциями являются энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.

Они выражаются через известные нам термодинамические функции энтальпии, энтропии и температуру следующим образом:

$$G = H - TS \quad \text{– энергия Гиббса}$$

$$F = U - TS \quad \text{– энергия Гельмгольца}$$

Изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T$ в ходе изобарно-изотермических (P, T – const) процессов и изменение энергии Гельмгольца $\Delta_r F_T$ в ходе изохорно-изотермических процессов (V, T – const) являются выражениями для максимальной работы W_{\max} в этих процессах:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T = W_{\max P, T}$$

$$\Delta_r F_T = \Delta_r U_T - T \Delta_r S_T = W_{\max V, T}$$

В эти уравнения входят и члены, относящиеся к первому закону термодинамики (работа в форме $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r F_T$), и описываемая вторым законом функция энтропия ($\Delta_r S_T$).

Вот почему эти уравнения называются объединенными уравнениями первого и второго законов термодинамики.

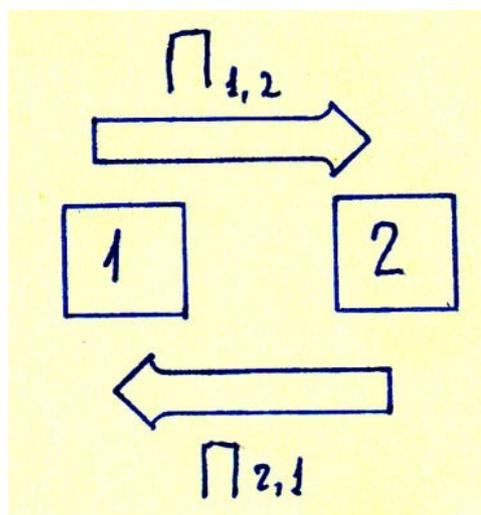
Термодинамические критерии направленности химических процессов.

В соответствии с правилами термодинамики, работа, совершаемая системой, имеет отрицательное значение. И, значит, знак максимальной работы будет являться индикатором направленности процесса – если это «-» (минус), то процесс может протекать за счет энергии системы, то есть самопроизвольно.

Итак, для изобарно-изотермических процессов критерием направленности самопроизвольного процесса является отрицательное изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{p,T} < 0$), а для изохорно-изотермических процессов ($V, T = \text{const}$) – отрицательное изменение энергии Гельмгольца ($\Delta F_{V,T} < 0$).

Объединенные уравнения первого и второго законов термодинамики позволяют расширить область предсказания самопроизвольности протекания процессов. Действительно, второе начало термодинамики предсказывает поведение только изолированных систем, а объединенные уравнения распространяются и на изолированные, и на замкнутые системы. Их первые слагаемые характеризуют общий запас энергии в системе, а вторые – ту ее часть, которая связана с хаотическим движением.

Пусть мы имеем два состояния системы – 1 и 2 и два процесса – $\Pi_{1,2}$ и $\Pi_{2,1}$



Тогда возможны следующие варианты протекания процессов:

1. $\Delta_{1-2} G_{P,T} < 0$ или $\Delta_{1-2} F_{V,T} < 0$ и самопроизволен процесс Π_{1-2}
2. $\Delta_{1-2} G_{P,T} > 0$ или $\Delta_{1-2} F_{V,T} > 0$ и самопроизволен процесс Π_{2-1}
3. $\Delta_{1-2} G_{P,T} = 0$ или $\Delta_{1-2} F_{V,T} = 0$ В этом случае говорят, что система находится в состоянии равновесия.

В химии чаще рассматриваются системы при постоянном давлении (например, процессы взаимодействия большинства растворов), а потому рассмотрим подробнее различные варианты течения таких процессов.

Анализ уравнения для $\Delta_r G_T^0$ (изменение энергии Гиббса в стандартных условиях) показывает, что, в зависимости от абсолютных значений энергетического и энтропийного слагаемых возможны различные зависимости направления течения процесса при различных температурах:

1. $\Delta_r H_T^0 < 0$; $\Delta_r S_T^0 > 0$ Процесс Π_{1-2} будет самопроизвольным при любой температуре.
2. $\Delta_r H_T^0 < 0$; $\Delta_r S_T^0 < 0$ Процесс Π_{1-2} будет самопроизвольным при низкой температуре ($T < \Delta_r H_T^0 / \Delta_r S_T^0$).
3. $\Delta_r H_T^0 > 0$; $\Delta_r S_T^0 > 0$ Процесс Π_{1-2} будет самопроизвольным при высокой температуре ($T > (\Delta_r H_T^0 / \Delta_r S_T^0)$).
4. $\Delta_r H_T^0 > 0$; $\Delta_r S_T^0 < 0$ Процесс Π_{1-2} не будет самопроизвольным ни при какой температуре.

Необходимые для расчета данные находят либо из таблиц (см. учебник [1] табл. П.5.1, либо рассчитывают их по закону Гесса. ■

Химическое равновесие в гомогенной системе.

Анализируя структуру уравнения для энергии Гиббса мы обнаружили, что в химических системах могут возникнуть состояния, когда одновременно протекают противоположно направленные процессы ($\Delta_r G_T = 0$). При этом состояние системы в целом остается равновесным, т.е. ее параметры неизменны.

Рассмотрим модельные реакции:

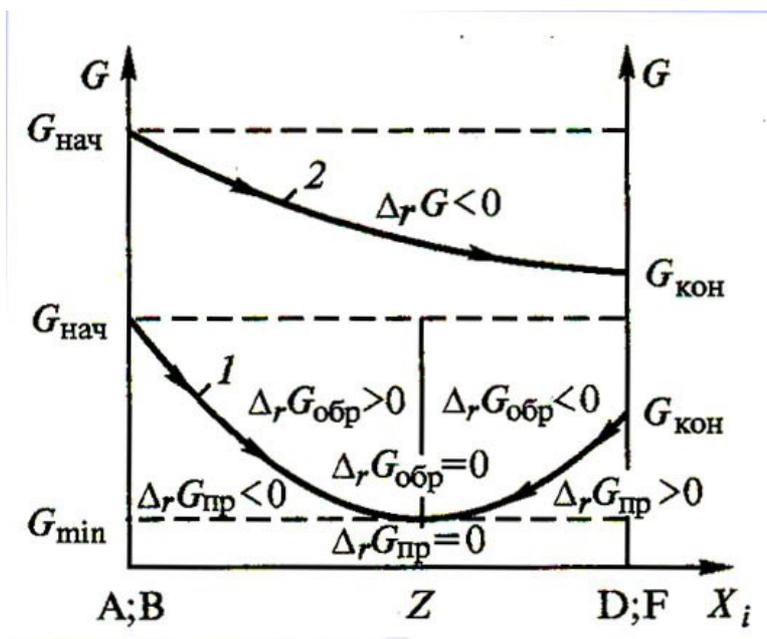


и

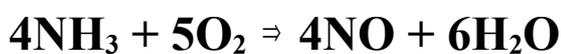


Первая является обратимой, а вторая – необратимой.

Изменение энергии Гиббса в системах, где протекают эти реакции, могут быть представлены следующей диаграммой:



Следует понимать, что неизменность параметров во времени является необходимым, но недостаточным признаком состояния истинного равновесия. Так, неизменной во времени является смесь газообразного аммиака с воздухом. Однако достаточно внести в эту смесь нагретый катализатор – оксид хрома (III) Cr_2O_3 , как начинается реакция, приводящая к образованию бурого газа – оксида азота (IV) NO_2 :



Расчет по уравнению Гиббса-Гельмгольца показывает, что для этой реакции $\Delta G_{298}^0 < 0$ и она принадлежит к типу (2). Значит, в данном случае мы имели дело не с *истинным равновесием* в системе, а только с *заторможенным (метастабильным) состоянием*.

Рассмотрим на этом примере несколько характеристик систем.

Газ в колбе над слоем водного раствора аммиака является **гомогенной (однородной) системой, т.е. системой, в которой отсутствуют границы раздела между частями системы.**

Гомогенными являются газообразные и жидкие фазы.

Эта же система является многокомпонентной, поскольку содержит в своем составе несколько индивидуальных газов – аммиак NH_3 , кислород O_2 , азот N_2 и некоторые другие **(Какие именно?)**

Все содержимое колбы до внесения катализатора – **гетерогенная (неоднородная) двухфазная система, т.е. система, содержащая границы раздела фаз.** (В данном случае, граница раздела раствора аммиака и газовой фазы).

Содержимое колбы после внесения катализатора – гетерогенная многофазная многокомпонентная система.

Во время протекания реакции система является неравновесной и нестационарной.

Примером истинно равновесной гомогенной системы является водный раствор, *приготовленный из двух солей*: хлорида железа (III) FeCl_3 и роданида калия KSCN и *содержащий четыре вещества*. Кроме указанных реагентов в его составе и два продукта реакции – роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и хлорид калия KCl :



Реакции типа (а) носят название *кинетически-обратимых*. Они протекают как в прямом, так и в обратном направлениях при любых состояниях системы. В области параметров, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, система становится и термодинамически обратимой. Поэтому часто говорят об обратимости реакций типа (а) не уточняя, какой тип обратимости имеется в виду.

Константа равновесия.

Состояние равновесия в химической термодинамике характеризуется особой величиной – *константой равновесия* $K_{\text{равн}}$.

Константа равновесия для данного состояния системы ($P, T = \text{const}$) есть *постоянная* величина.

Константа равновесия может быть выражена через различные параметры системы, что отражается индексами: K_C (через молярные концентрации), K_X (через мольные доли), K_P (через парциальные давления) и др.

Рассмотрим выражение $K_{\text{равн}} = K_C$ для нашей модельной реакции (1):

$$K_C = \frac{[F]_{\text{равн}}^f [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b}$$

Когда из контекста ясно, что речь идет о состоянии равновесия, индекс *равн* опускается. Во всех выражениях $K_{\text{равн}}$ в числителе – состояние продуктов реакции (правая часть стехиометрического уравнения), а в левой – состояние реагентов.

Если какой-то компонент представляет собой отдельную конденсированную фазу (жидкость или твердое тело), то его концентрация есть величина постоянная, она переносится в левую часть и включается в

константу равновесия. В этом случае в аналитическом выражении такой компонент не представлен.

Аналитически константы равновесия различных типов связаны друг с другом следующим образом:

$$K_p = K_c(RT)^{(f+d-a-b)}$$

$$K_p = K_X P^{(f+d-a-b)}$$

При этом, каким бы образом ни выражалась $K_{\text{равн}}$, она является параметром системы и не зависит от положения точки Z (см. рисунок). А то, что эта точка является подвижной и зависит от способа приготовления системы, мы можем проверить экспериментально. Если добавить в систему компоненты D и F (продукты реакции), то положение точки Z сместится влево, если же добавить компоненты A и B , то вправо.

Константы равновесия могут быть как размерными, так и безразмерными величинами. В термодинамике предпочтительно пользуются безразмерными *относительными* величинами давлений и концентраций $\tilde{P}_i = P_i/P^0$ и $\tilde{C}_i = C_i/C^0$, где P^0 и C^0 – стандартные значения, равные 1. Различные варианты представления $K_{\text{равн}}$ и возникающие при этом особенности, подробно рассмотрены в учебнике [1] на стр. 330 – 334 и 342 – 345.

Уравнения изотермы, изобары, изохоры химической реакции.

Найдем связь между изменением энергии Гиббса $\Delta_r G$ и константой равновесия K_X . Для этого нужно воспользоваться соответствующими аналитическими выражениями для функций состояния. **Полученное уравнение называется изотермой Вант-Гоффа:**

$$\Delta_r G = \dots - RT \ln K_X + RT \ln \frac{X_F^f X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

Для стандартных условий полученное выражение имеет вид:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_X^0 + RT \ln \frac{X_F^{0f} X_D^{0d}}{X_A^{0a} X_B^{0b}}$$

Поскольку для стандартных условий $X_F^0 = X_D^0 = X_A^0 = X_B^0 = 1$,
то

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_X^0$$

Для стандартных условий $K_X = K_p$ и **полученное уравнение** в виде

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p^0$$

Носит название *стандартной изотермы Вант-Гоффа*.

Сочетая это уравнение со стандартным уравнением объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики получают соотношение:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K_p^0,$$

откуда

$$\ln K_p^0 = \frac{-\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

Это уравнение можно использовать для экспериментального определения $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ изучая зависимость $\ln K_p^0$ от $1/T$.

Если продифференцировать уравнение стандартной изотермы Вант-Гоффа по температуре при постоянном давлении, получим *уравнение изобары Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2},$$

а если продифференцировать уравнение стандартной изотермы Вант-Гоффа по температуре при постоянном объеме, с учетом связей выражений для функций состояния получим *уравнение изохоры Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_C^0}{dT} = \frac{\Delta_r U_T^0}{RT^2}.$$

Эти уравнения применяются для расчетов $K_{рвн}$ при различных температурах при условии, что известны $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ (последнее особенно часто применяется к растворам).

Анализ уравнения изотермы показывает, что для эндотермических реакций ($\Delta_r H > 0$) K_p^0 с ростом температуры увеличивается, а для экзотермических ($\Delta_r H < 0$) – уменьшается.

Уравнения изобары и изохоры свидетельствуют о том, что эффективность влияния температуры выше при низких температурах, чем при высоких.

Влияние на состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье-Брауна.

Равновесие, как мы убедились на опыте, является подвижным состоянием и точка равновесия (равновесный состав) системы может быть смещена различными способами – как с изменением $K_{\text{равн}}$, так и без этого.

Изменить константу равновесия можно, изменив температуру, а равновесный состав может зависеть также и от начальной концентрации реагентов, и от давления, и от способа вывода из активной зоны системы конечных продуктов.

Общая формулировка способов влияния на динамическое (прежде всего, химическое) равновесие была дана Анри Ле-Шателье и Карлом Фердинандом Брауном в 1884 – 1887 гг.

Принцип Ле-Шателье-Брауна применительно к химическому равновесию можно сформулировать так: **если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, оказывается внешнее воздействие, смещающее равновесное состояние, то в системе возникают самопроизвольные процессы, противодействующие влиянию этих воздействий.**

Например, если реакция (1) имеет $\Delta H_r < 0$ (т.е. является экзотермической), то при повышении температуры в системе интенсифицируется обратная – эндотермическая! – реакция, протекание которой будет противодействовать повышению температуры.

Подробнее о влиянии различных факторов на химическое равновесие можно прочесть в учебнике [1] на стр. 360 – 373.

Особенности равновесия в гетерогенных системах.

Рассмотрим ещё одну характеристику термодинамических систем – их однородность. По этому признаку системы разделяются на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Гомогенными с химической точки зрения являются системы, состав и свойства которых одинаковы в любой точке системы.

Гетерогенными являются системы, содержащие в своем составе две или более *фазы*.

Фаза – это совокупность гомогенных частей системы, ограниченная от других частей поверхностью раздела.

Кусок сахара и сахарная пудра – это одна и та же фаза сахарозы, но с разной удельной (на единицу массы) поверхностью раздела, а в сосуде, содержащем ртуть, воду и бензол находятся три фазы (в одном и том же жидком агрегатном состоянии).

При протекании химических реакций в гетерогенных системах собственно химические превращения осуществляются на поверхности раздела фаз, а потому имеют особенности, зависящие от её структуры и

свойств. Эти особенности рассмотрены в учебниках [1] на стр. 374 – 377 и [3] на стр. 129 – 130.

Из рассмотрения, в частности, следует, что при написании выражений для констант равновесия концентрации веществ, находящихся в *конденсированных* состояниях (жидких и твердых чистых фазах) следует включать в константу равновесия и не учитывать при анализе влияния состава системы на положение равновесия.

Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса.

В гетерогенных системах в силу различия свойств фаз неизбежно возникает их взаимодействие и происходит обмен веществом. И среди различных видов этого взаимодействия предметом термодинамики, прежде всего, являются те из них, которые осуществляются в обратимых процессах и приводят к установлению равновесия.

Рассмотрим протекающий в замкнутом сосуде процесс кальцинирования известняка:



$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

Поскольку P_{CaO} и P_{CaCO_3} при наличии в системе твердых CaO и CaCO₃ есть величины постоянные, их можно внести в константу равновесия, и мы получим:

$$K_P = P_{\text{CO}_2}$$

А, поскольку K_P зависит только от температуры, то и равновесное давление CO₂, будет зависеть только от температуры.

Это – трехфазная система, суммарная масса которой всегда одинакова, а вот масса отдельных фаз зависит от условий – давления и температуры.

Но, как мы установили для данного случая, мы не можем произвольно менять *и* давление, *и* температуру – они однозначно связаны через K_P . У нас только *одна степень свободы*.

А могут ли быть иные варианты? Общий случай равновесия в гетерогенных системах регулируется **правилом фаз Гиббса**: «Число термодинамических степеней свободы равновесной системы (ЧСС) равно разности числа независимых компонентов системы (К) и числа фаз (Ф), плюс число внешних факторов, влияющих на состояние равновесия (n):

$$\text{ЧСС} = K - \Phi + n$$

Число степеней свободы (ЧСС) – это *общее* число параметров, которые можно произвольно менять в *определенных пределах* без изменения числа фаз в системе.

Необходимо пояснить, что такое K . Здесь говорится о числе *независимых* компонентов. Оно равно числу участников процесса (общее число реагентов и продуктов реакции) за минусом числа связей между ними (это количество протекающих в системе химических реакций и других ограничений на состав системы).

Под числом n обычно подразумевают 2 – давление и температуру. (Влияние магнитных, электрических и гравитационных полей обычно не учитывается).

В рассмотренном нами примере $K = 3$ (карбонат кальция, оксид кальция и углекислый газ) – 1 (одна химическая реакция) = 2, $\Phi = 3$ (фаза карбоната, фаза оксида и газообразная фаза углекислого газа), $n=2$ (и давление, и температура *могут* влиять на состояние равновесия. Тогда:

$$\text{ЧСС} = 2 - 3 + 2 = 1$$

И мы *произвольно* можем менять только парциальное давление CO_2 без изменения числа фаз в системе.

Дополнительный материал:

Джозайя Уиллард Гиббс



См. о нем здесь <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Gibbs.html>

Герман Гельмгольц



См. о нем здесь <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Helmholtz.html>

Можно использовать имеющиеся в Интернете таблицы:

<http://spbty.narod.ru/Student/Polezn/Polezn.htm> (конкретно файл

[Таблицы значений стандартных термодинамических величин\(энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, теплоёмкость\)](#)

Конкретно это делается так. Запишем уравнение связи изменения энергии Гиббса с изменениями энтальпии и энтропии:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Будем проводить процесс при постоянной температуре (изотермически). Учтем, что все компоненты у нас находятся в смеси, а потому их энтропии нужно рассчитывать по уравнению:

$$S_{\text{1моль компонента в смеси}} = S_{\text{1моль чистого компонента}} - R \cdot \ln X_k$$

Тогда для нашей модельной реакции (1) мы получим для $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = f \Delta H_F + d \Delta H_D - a \Delta H_A - b \Delta H_B - T(fS_F - fR \ln X_F + dS_D - dR \ln X_D - aS_A + aR \ln X_A - bS_B + bR \ln X_B) = (f \Delta H_F + d \Delta H_D - a \Delta H_A - b \Delta H_B) - T(fS_F + dS_D + aS_A + bS_B) + RT(\ln X_F^f + \ln X_D^d - \ln X_A^a - \ln X_B^b) = \Delta_r G_{\text{чист. комп.}} + RT \ln \frac{X_F^f X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

Для равновесного состояния $\Delta_r G_{\text{равн}} = 0$. Тогда

$$0 = \Delta_r G_{\text{чист. комп.}} + RT \ln K_X$$

И

$$\Delta_r G_{\text{чист. комп.}} = -RT \ln K_X$$

Подставим это значение в уравнение для $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = -RT \ln K_X + RT \ln \frac{X_F^f X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

Это и будет искомым уравнением.

Якуб Генрикус Вант-Гофф



См. о нем здесь

<http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/nobel/1901-van't-Hoff.html>

Анри Луи Ле-Шателье



См. о нем здесь

<http://www.krugosvet.ru/articles/11/1001124/1001124a1.htm> и http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5_%D0%A8%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%B5_%D0%90%D0%BD%D1%80%D0%B8_%D0%9B%D1%83%D0%B8

■ Карл Фердинанд Браун



См. о нем здесь

<http://www.strelna.ru/ru/comments/encyclopedia/267877.htm> и
<http://elschema.narod.ru/uchen.htm>

■ Принцип Ле-Шателье-Брауна является весьма плодотворным методологическим принципом, однако требует внимательного к себе отношения и порождает парадоксальные ситуации при своем использовании. Подробнее об этом можно прочесть в работе известного термодинамика И.Л.Лейтеса здесь <http://www.everettica.org/art/2L.pdf>