

Вопросы:

Вопрос без звездочки – 0,5 балла; со звездочкой – 1 балл

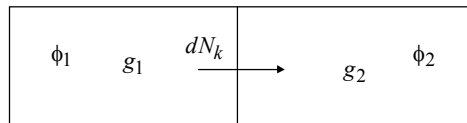
1. Запишите основную форму уравнения Гиббса для многокомпонентной системы
2. Как определить парциальную величину?
3. Какие смеси называют идеальными? Химический потенциал идеальной смеси?
4. Приведите одну из формулировок правила фаз Гиббса
5. Что такое «термохимическое уравнение»?
6. Что такое «тепловой эффект реакции» и от чего он зависит?
7. Какие два основных фактора определяют возможность протекания реакции?
8. Как определяют стандартное состояние?
9. Как рассчитать энтропию и энтальпию реакции?
10. Сформулируйте закон Гесса
- 11*. Опишите возможные варианты протекания химического процесса.
12. Сформулируйте закон действующих масс
13. Что такое «координата реакции»?
14. Что такое «химическое сродство»? Как изменяется основное уравнение термодинамики после введения понятий «координата реакции» и «сродство реакции»?
15. Запишите кинетическое уравнение для координаты реакции.
16. Какие четыре типа времен релаксации химической реакции Вы знаете?
- 17*. Формулы Кирхгофа. Опишите последовательность расчета в химической термодинамике, если известны зависимости теплоемкостей компонентов от температуры.
- 18*. Что такое «химическое равновесие» и как влияют на него температура, давление и концентрации?

1

Химический потенциал во внешнем поле

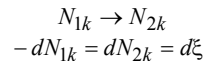
Все, что мы знаем о химическом потенциале, можно распространить и на более сложные системы. При наличии поля нужно учитывать изменение энергии заряженных частиц

ϕ - потенциал поля



Система состоит из двух частей с разными потенциалами, т.е. как бы из двух фаз

Имеем реакцию:



Изменение энергии, обусловленное переносом ионов:

$$dU = TdS - pdV + F\phi_1 \sum_{(k)} z_k dN_{1k} + F\phi_2 \sum_{(k)} z_k dN_{2k} + \sum_{(k)} g_{1k} dN_{1k} + \sum_{(k)} g_{2k} dN_{2k}$$

z_k - число ионов сорта k

F - число Фарадея (произведение заряда электрона и числа Авогадро)

$$F = eN_A = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$$

3

Лекция 15

Производство энтропии вследствие необратимых процессов

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{(k)} X_k \mathbf{J}_k \geq 0,$$

Линейные соотношения между потоками и силами

$$\mathbf{J}_l = \sum_m L_{lm} X_m$$

Уравнения баланса

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b = \sigma_b$$

$$\rho \dot{b} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b^c = \sigma_b$$

Уравнение баланса энтропии $\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s$ $\sigma_s \geq 0$

Производство энтропии, связанное только с химическими реакциями:

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j \geq 0, u = const, v = const$$

Производство энтропии для процесса теплопроводности (пример распределенной системы)

$$\sigma_s = -\mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T^2} = \lambda \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 > 0$$

$$A_j = -\sum_{i=1}^n g_i \nu_{ij}$$

2

Следовательно:

$$dU = TdS = dU + pdV - \sum_{(k)} [(F\phi_2 z_k + g_{2k}) - (F\phi_1 z_k + g_{1k})] d\xi_k$$

или

$$dU = TdS = dU + pdV - \sum_{(k)} [\tilde{g}_{2k} - \tilde{g}_{1k}] d\xi_k$$

$\tilde{g}_k = F\phi z_k + g_k$ - электрохимический потенциал, введенный Гуггенгеймом в 1929 г.

Этот формализм может быть распространен на любое поле, с которым можно связать понятие потенциала

Химическое сродство для электрохимических реакций:

$$\tilde{A}_k = \tilde{g}_1 - \tilde{g}_2 = -[(F\phi_2 z_k + g_{2k}) - (F\phi_1 z_k + g_{1k})]$$

Увеличение энтропии вследствие переноса заряженных частиц из точки с одним потенциалом в точку с другим потенциалом:

$$d_i S = \sum_{(k)} \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k \quad (1)$$

В состоянии равновесия: $\tilde{A}_k = 0$ или $g_{1k} - g_{2k} = -z_k F (\phi_1 - \phi_2)$

Для гравитационного поля:

$$g_k(h) = g_k(0) - M_k g h$$

$$g_k = g_k(T) + RT \ln [p_k(h) / p_0] \text{ для смеси ид. газов}$$

$$p_k(h) = p_k(0) \exp \left[-\frac{M_k g h}{RT} \right] \text{ (уже известная нам барометрическая формула)}$$

4

Реакции на электродах происходят при разных электрических потенциалах, следовательно требуется определить химическое средство

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\tilde{A} d\xi}{T dt}$$

Если каждый моль реагента X переносит n молей электронов, тогда скорость реакции $d\xi/dt$ и сила тока (количество зарядов, переносимых в секунду) связаны соотношением

$$I = nF \frac{d\xi}{dt} \longrightarrow \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\tilde{A}}{nF} I$$

Так как $\frac{d_i S}{dt} = \frac{VI}{T} \longrightarrow V = \frac{\tilde{A}}{nF}$ (2) (при заданном A число переносимых электронов тем больше, чем меньше разность потенциалов)

Для реакции справа, R $\tilde{A}^R = (g_X^R + ng_e^R - nF\phi^R) - g_{X_{red}}^R$
 Для реакции слева, L $\tilde{A}^L = g_Y^L - (ng_e^L - nF\phi^L + g_{X_{ox}}^L)$
 $\tilde{g}_e = g_e^L - F\phi^L$ — Эл.хим.средство электрона на левом электроде

$$\tilde{A} = \tilde{A}^R + \tilde{A}^L = (g_X^R + g_Y^L - g_{X_{red}}^R - g_{X_{ox}}^L) + n(g_e^R - g_e^L) - nF(\phi^R - \phi^L) \quad (3)$$

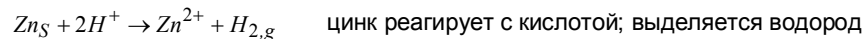
Если оба электрода изготовлены из одного материала: $g_e^R = g_e^L$

Электрод |Y| ... |.....| ... |X| Электрод

9

Гальванические элементы и электрохимические ячейки

Электрохимическая ячейка, в которой в результате химической реакции создается разность электрических потенциалов, называется **гальваническим элементом**; электрохимическая ячейка, в которой благодаря внешнему источнику электрического тока создается электрический потенциал и протекает химическая реакция, называется **электролизером**



Электроны переходят от цинка к H⁺ потому, что там они будут иметь более низкую потенциальную энергию

Если реагенты поместить в ячейку, где перенос будет возможен только по проводнику (по проволочке), то хим.средство будет порождать эл. ток. Это – гальванический элемент.

Если к системе приложить внешнее напряжение, можно воспрепятствовать переносу электронов. Эти и будет электролизер

11

Из выделенных формул (2) и (3) находим:

$$V = \frac{\tilde{A}}{nF} = \frac{1}{nF} (g_X^R + g_Y^L - g_{X_{red}}^R - g_{X_{ox}}^L) - (\phi^R - \phi^L)$$

Если замкнуть цепь, то $\phi^R = \phi^L$

Т.е., электрический ток определяется производительностью реакции. В этом случае напряжение (ЭДС), соответствующее электрохимическому средству, есть

$$V = \frac{1}{nF} (g_X^R + g_Y^L - g_{X_{red}}^R - g_{X_{ox}}^L)$$

Другая интерпретация: это – внешнее напряжение, которое следует приложить к системе, чтобы привести ее в равновесное состояния. В этом случае приложенное напряжение действует против химической реакции и приводит к тому, что электрический ток падает до нуля. Т.е., $\tilde{A} = 0$

ЭДС электрохимической ячейки принято выражать через активности (используя: общее выражение для химических потенциалов:

Разность потенциалов $V = V_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{X_{red}}^R a_{X_{ox}}^L}{a_X^R a_X^L} \right]$ **Уравнение Нернста**

$$V_0 = \frac{1}{nF} (g_{X_0}^R + g_{Y_0}^L - g_{X_{red,0}}^R - g_{X_{ox,0}}^L) = \frac{-\Delta G^0}{nF}$$

10

Диффузия



Поток частиц из одной части в другую можно описать с помощью «степени полноты» реакции, хотя никакой реакции при этом не происходит

$$-dN_1 = dN_2 = d\xi$$

Изменение энтропии для такого процесса:

$$d_i S = \frac{dU + pdV}{T} - \left(\frac{g_2 - g_1}{T} \right) d\xi = \frac{dU + pdV}{T} + \frac{A}{T} d\xi$$

Второй закон термодинамики требует: $(d_i S)_{dU+pdV=0} = - \left(\frac{g_2 - g_1}{T} \right) d\xi > 0$

Перенос частиц происходит из области с высоким потенциалом в область с низким потенциалом. Это и есть процесс диффузии.

В непрерывной системе (слайд 6):

$$\frac{d_i s(x)}{dt} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) J_{Nk}$$

12

Производство энтропии, связанное с диффузией k-го компонента:

$$\frac{d_i s(x)}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial g_k}{\partial x} \right) J_{Nk} \quad \text{поток}$$

сила

Т.е., как и в случае химических реакций, здесь важную роль играют химические потенциалы компонентов

Согласно теории Онзагера, $J_{Nk} = -L_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g_k}{\partial x} \right)$

$$g_k = g_k(p, T) + RT \ln x_k \quad \rightarrow \quad J_{Nk} = -L_k \frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right) \quad x_k = \frac{n_k}{n}$$

Закон Фика: $J_{Nk} = -D_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right)$

В многокомпонентной системе суммарное производство энтропии:

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{J}_k \cdot T \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right)$$

В соответствии с теорией Онзагера, все потоки могут быть связаны со всеми силами:

На термодинамической теории диффузии остановимся подробно!

13

Термодинамическая теория диффузии

Уравнение Гиббса

$$dg = -sdT + \gamma dp + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (25)$$

$$g = u - p^\epsilon \gamma - Ts \quad g = g(T, p, C_k) \quad (26)$$

Из (25) при условии $T = const, p = const$: $(dg)_{T,p} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (27)$

Так как $g = \sum_{k=1}^n g_k C_k$: $dg = \sum_{k=1}^n (g_k dC_k + C_k dg_k)$ подставим в (27) (28)

Получим соотношение Гиббса-Дюгема:

$$\sum_{k=1}^n C_k dg_k = 0, T = const; p = const \quad (29)$$

В уравнениях баланса для компонентов нам нужно найти диффузионный поток компонента

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k, \quad (30) \quad \text{14 лекция!}$$

Воспользуемся теорией Онзагера и вторым законом термодинамики.

14

Воспользуемся уравнениями:

$$du = Tds - pd\gamma + \sum_{k=1}^n g_k dC_k$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s$$

Следует из основной формы уравнения Гиббса $\rho \frac{ds}{dt} = \left(\frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} \right) - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \rho \frac{dC_k}{dt}$

Если система не обменивается энергией с окружающей средой и не совершает никакой работы, то

$$\rho \left(\frac{ds}{dt} \right)_{u, \gamma} = -\sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \rho \frac{dC_k}{dt} \quad \rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k$$

Производные концентраций найдем из уравнений баланса для компонентов

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_k) \quad (31)$$

Простые преобразования:

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) = \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) + \frac{g_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad \rightarrow \quad \frac{g_k}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \quad \text{Подставим в (31)}$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sum_{k=1}^n \left[\nabla \cdot \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right] \quad \text{Сравниваем с уравнением баланса энтропии}$$

15

$$\mathbf{J}_s = -\sum_{k=1}^n \left(\mathbf{J}_k \frac{g_k}{T} \right); \quad \sigma_s = \sum_{k=1}^n \left[-\mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right] \quad (32)$$

Т.о., мы нашли производство энтропии, связанное только с явлением диффузии:

В соответствии со вторым законом термодинамики производство энтропии – величина неотрицательная. Тогда в соответствии с теорией Онзагера, для этого достаточно

$$\mathbf{J}_k = -\sum_{j=1}^n L_{kj} \nabla \left(\frac{g_j}{T} \right) \quad (33)$$

$$\mathbf{X}_j = -\nabla \left(\frac{g_j}{T} \right) \quad \text{обобщенные термодинамические силы}$$

В соответствии с теорией Онзагера:

$$L_{kk} \geq 0; \quad \|L_{ki}\| \geq 0; \quad \text{Все главные миноры матрицы феноменологических коэффициентов также неотрицательны}$$

Эти соотношения справедливы для любых сред – газов, жидкостей и твердых тел

Если температура – постоянная величина, то ее можно вынести из-под знака производной

16

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T} \nabla g_j \quad (34)$$

$$(dg)_{T,p} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (27) \Rightarrow g_k = g_k(C_j) \Rightarrow (dg_k)_{T,p} = \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j \quad (35)$$

Это – тоже соотношения Максвелла!!!

$$\beta_j^{(k)} = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial C_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_j \partial C_k} \right) = \left(\frac{\partial g_j}{\partial C_k} \right) = \beta_k^{(j)} \quad (36)$$

Вместо (36): $\nabla g_k = \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \nabla C_l$ и $\nabla g_j = \sum_{i=1}^n \beta_i^{(j)} \nabla C_i$ подставляем в (34)

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T} \sum_{i=1}^n \beta_i^{(j)} \nabla C_i = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{T} \left(\sum_{j=1}^n \beta_i^{(j)} L_{kj} \right) \nabla C_i \quad (37)$$

Теперь нам осталось учесть, что из n потоков независимы n-1, и из n концентраций также независимы только n-1

Строгие выкладки приводят к соотношениям обобщенного закона Фика. В отличие от него имеются ограничения на величины и знаки коэффициентов. Более того, появляется возможность рассчитать перекрестные коэффициенты.

Примеры:

Бинарная система

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0 \quad C_1 + C_2 = 1$$

$$\sigma_s = \mathbf{J}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{J}_2 \mathbf{X}_2 = \mathbf{J}_2 (\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1) = \mathbf{J}_1 (\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \quad (41)$$

$$\mathbf{X}_1 = -\frac{\nabla g_1}{T}; \quad \mathbf{X}_2 = -\frac{\nabla g_2}{T} \quad (42)$$

Из соотношения Гиббса-Дюгема: $C_1 \nabla g_1 + C_2 \nabla g_2 = 0 \Rightarrow \nabla g_2 = -\frac{C_1}{C_2} \nabla g_1$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} (\nabla g_1 - \nabla g_2) = -\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \nabla g_1 \quad (43)$$

Если речь идет об идеальном растворе, то

$$g_1 = g_{10} + RT m_1^{-1} \ln C_1, \quad \gamma_1 = 1; \quad C_1 \ll C_2$$

и

$$\mathbf{J}_1 \approx -\frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \nabla C_1 = -\rho D_1 \nabla C_1 \quad (44)$$

Если C_1 – концентрация изотопа C_2 , то (44) будет уравнением для самодиффузии, и соответствующий коэффициент – коэффициент самодиффузии.

Найдем коэффициенты $\beta_i^{(j)}$: $g_j = g_{j0} + RT m_j^{-1} \ln C_j \gamma_j$ П.6

$$\begin{aligned} \beta_i^{(j)} &= \left(\frac{\partial g_j}{\partial C_i} \right)_{C_l, l \neq i} = \frac{RT}{m_j} \frac{\partial}{\partial C_i} \ln(C_j \gamma_j) = \frac{RT}{m_j} \frac{\partial}{\partial C_i} [\ln(C_j) + \ln(\gamma_j)] = \\ &= \frac{RT}{m_j} \left[\frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial C_i} + \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial C_i} \right] = \frac{RT}{m_j C_j} \left[\delta_{ji} + \frac{C_j}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_i} \right] = \frac{RT}{m_j C_j} g_{ji} \end{aligned} \quad (38)$$

$$g_{ji} = \delta_{ji} + \frac{C_j}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_i} \quad \text{- термодинамические множители} \quad (39)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial C_i} = \delta_{ji} = \begin{cases} 1, & j = i; \\ 0, & j \neq i. \end{cases} \quad (40)$$

Зная зависимость химических потенциалов от состава, можем рассчитать термодинамические множители явно. Различные теории имеются в статистической физике и теории растворов: идеальные, регулярные растворы, раствор Ван-Лаара; теория Вагнера, квазихимические модели и др.

Самодиффузия

Действительно, самодиффузию можно исследовать в смеси двух изотопов, которую можно рассматривать как смесь идеальных газов, для которых справедливо

$$g_i = RT m_i^{-1} \ln C_i \quad \Rightarrow \\ \mathbf{J}_i = -\frac{1}{T} L_{ii} \frac{\partial g_i}{\partial C_i} \nabla C_i = -\frac{R L_{ii}}{C_i m_i} \nabla C_i$$

В силу первого закона Фика

$$\mathbf{J}_i = -D_i^* \rho \nabla C_i, \quad i = 1, 2 \quad \Rightarrow$$

$$D_i^* = \frac{R L_{ii}}{C_i m_i \rho} \quad \text{и} \quad \frac{D_i^* C_i m_i \rho}{R} = L_{ii} \quad (45)$$

Если газ неидеальный

$$g_i = RT m_i^{-1} \ln(C_i \gamma_i) + g_{i0}$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{R L_{ii}}{m_i C_i} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \nabla C_i = -\rho D_{ii} \nabla C_i, \quad D_{ii} = D_i^* g_{ii}$$

$$g_{ii} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \quad \text{- термодинамический множитель}$$