

**Тепловой закон Гесса:**

$$Q_V = \Delta U = TdS$$

$$Q_P = \Delta H = TdS$$

*суммарная теплота изохорного или изобарного процесса, протекающего по различным путям, одинакова при условии совпадения начальных и конечных точек для этих путей.*

Теплота образования сложного вещества из простых называется стандартной теплотой образования и обозначается:

$$\Delta H_{298}^0$$

Применение закона Гесса к химическим реакциям позволяет выразить теплоту любой реакции в виде алгебраической суммы теплот образования реагентов из простых веществ, теплота образования которых принимается равной нулю.

## Направление протекания процесса.

Система – тело + внешняя среда. Закон возрастания энтропии:

$$dS + dS^{inv.} > 0 \quad (1.25a) \quad S - \text{энтропия тела, } S^{inv.} - \text{энтропия внешней среды.}$$

Все подведенное тепло  $dQ^{inv.}$  равняется теплу  $-dQ$ , отобранному от тела, которое идет на обратимое изменение энтропии термостата, тогда

$$dS^{inv.} = \frac{dQ^{inv.}}{T} = -\frac{dQ}{T} \quad (1.25b)$$

Подстановка (1.25b) в (1.25a) дает условие самопроизвольности неравновесного процесса

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS \quad (1.26),$$

которое связывает между собой характеристики  $S$  и  $Q$  только рассматриваемого тела и не зависит от свойств внешней среды. Неравновесные процессы, самопроизвольно протекающие в открытой системе в направлении, указанном неравенствами (1.26), являются необратимыми с точки зрения рассматриваемого тела, несмотря на то что для термостата любой процесс теплообмена происходит квазистатически.

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS \quad (1.26),$$

Неравенство (1.26), показывающее направление самопроизвольного протекания неравновесных процессов, имеет самую общую форму, справедливую для всех открытых систем. В изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ) это неравенство принимает вид:

$$d(Q - TS) < 0 \quad (1.27)$$

Дополнительное требование  $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ , наложенное на систему, приводит условие самопроизвольности процессов (1.27) к следующему виду:

$$d(Q - TS) < 0 \quad (1.27)$$

а) для изохорно-изотермических процессов, когда  $dQ_v = dU$ ,

$$d(U - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dF < 0 \quad (1.28)$$

где  $F = U - TS$  - *свободная энергия Гельмгольца*,  
называемая изохорно-изотермическим потенциалом  
или просто *изохорным потенциалом*;

б) для изобарно-изотермических процессов, когда  $dQ_p = dH$ ,

$$d(H - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dG < 0 \quad (1.29)$$

где  $G = H - TS$  - *свободная энергия Гиббса*,  
называемая изобарно-изотермическим потенциалом  
или просто *изобарным потенциалом*.

$$d(U - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dF < 0 \quad (1.28)$$

$$d(H - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dG < 0 \quad (1.29)$$

Неравенства (1.28) и (1.29) вкладывают вполне определенное физическое содержание в свободные энергии  $F$  и  $G$  как такие функции состояния, уменьшение которых определяет направление самопроизвольного протекания процессов, соответственно в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях.

По знаку конечных приращений этих величин

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.30)$$

судят о возможности реализации тех или иных процессов в открытых системах при соответствующих условиях.

В технологической практике чаще приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. Для оценки возможности осуществления процесса используется изобарный критерий:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.31)$$

знак равенства соответствует термодинамическому равновесию.

Энтальпия и энтропия характеризуют две противоположные тенденции, проявляющиеся в природе химической реакции.

*Энтальпийный фактор* определяет стремление системы к минимальной энергии, а следовательно, к увеличению упорядоченности (ассоциации ее компонентов).

*Энтропийный фактор*, напротив, характеризует стремление системы к максимальной неупорядоченности. Обе тенденции сосуществуют в природе химической реакции, представляя собой два компонента единого целого. Одни реакции характеризуются преобладанием энтальпийной составляющей, в других преимущественное значение имеет энтропийный фактор.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.31)$$

Возможность протекания любого процесса определяется конкуренцией двух факторов - энтальпийного (энергетического)  $\Delta H$  и энтропийного (статистического)  $T\Delta S$ . Направление процесса зависит от соотношения между этими факторами. Безусловное выполнение неравенства (1.31) имеет место лишь при

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0 \quad (1.32)$$

когда теплота выделяется, а энтропия возрастает.

В условиях равновесия (при  $\Delta G = 0$ ) энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга, так что

$$\Delta H = T\Delta S \quad (1.33)$$

**Одновременное выполнение обоих неравенств в (1.32) противоречиво для любого процесса, сопровождаемого изменением степени упорядоченности или разупорядоченности системы.**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.31)$$

переход к более упорядоченным системам всегда сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии:

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S < 0 \quad (1.34)$$

Сюда относятся процессы, усложняющие структуру вещества и повышающие его агрегацию, такие как необратимое сжатие газов и тел, конденсация паров и газов, кристаллизация веществ из расплавов и растворов, образование молекул из атомов и ассоциация молекул в комплексы, экзотермические химические реакции с уменьшением числа молей и т.п.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.31)$$

Все процессы, связанные с понижением степени упорядоченности, всегда сопровождаются поглощением тепла и увеличением энтропии:

$$\Delta H > 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0 \quad (1.35)$$

Сюда относятся процессы, связанные с дезагрегацией вещества, такие как необратимое расширение и смешение газов, испарение и кипение жидкостей, сублимация и плавление твердых тел, растворение веществ, диссоциация молекул на атомы, эндотермические химические реакции с увеличением числа молей в системе и т. п.

*Таким образом, установление равновесия в системе определяется противоборством двух конкурирующих тенденций к упорядочению и разупорядочению структуры.*

В ходе химической реакции происходит изменение свободной энергии Гиббса. Если по значениям  $\Delta H$  и  $\Delta S$  можно прогнозировать тип реакции (эндо- или экзотермический) и характер изменения неупорядоченности системы в ходе ее протекания соответственно, то значения  $\Delta G$  позволяют оценивать принципиальную возможность самопроизвольного протекания химического процесса при тех условиях, для которых эти значения были вычислены.

Если протекание данной химической реакции сопровождается убылью термодинамического потенциала ( $\Delta G < 0$ ), то говорят о принципиальной возможности ее самопроизвольного протекания при данных условиях. При этом более отрицательные величины  $\Delta G$  отвечают большей энергичности химических взаимодействий.

Напротив, **рост термодинамического потенциала ( $\Delta G > 0$ )** характеризует реакции, самопроизвольное протекание которых при данных условиях принципиально невозможно. В этом случае осуществляется обратная реакция.

Следует подчеркнуть тот факт, что речь идет именно о самопроизвольном протекании реакции, а не о том, что ее невозможно осуществить вообще.

Наконец, равенство  **$\Delta G = 0$**  отвечает состоянию химического равновесия.

# Термодинамические функции

Четыре введенные термодинамические функции - внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H = U + PV$ , свободная энергия Гельмгольца  $F = U - TS$  и свободная энергия Гиббса  $G = H - TS$ , являются *функциями состояния*. Их полные дифференциалы:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.36)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.37)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.38)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.39)$$

# Химический потенциал и парциальные мольные величины

Химический потенциал  $i$ -го компонента  $\mu_i$  входит в выражения (1.36)-(1.39) как коэффициент пропорциональности между полным дифференциалом одной из термодинамических функций и приращением  $dn_i$  числа молей  $i$ -го сорта при постоянстве других независимых переменных. На этом основании

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{при } j \neq i \quad (1.40)$$

Отсюда вытекает следующее физическое содержание химического потенциала: для каждого  $i$ -го компонента в системе его химический потенциал  $\mu_i$  выражает скорость изменения любой из термодинамических функций  $U, H, F, G$  при увеличении числа частиц данного сорта в условиях постоянства соответствующих независимых переменных

Химический потенциал (точнее, его пространственная неоднородность) является движущей силой для процесса массопереноса в условиях неоднородного распределения частиц. Пусть химический потенциал  $i$ -го компонента в одной части системы равен  $\mu_{i1}$ , а в другой -  $\mu_{i2}$ . Если число частиц в этих областях изменяется соответственно на  $dn_{i1}$  и  $dn_{i2}$ , так что  $n_{i1} + n_{i2} = \text{const}$ , то, согласно

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

изменение изобарного потенциала системы, происходящее в результате переноса частиц между двумя областями при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , равняется

$$dG = \mu_{i1} dn_{i1} + \mu_{i2} dn_{i2} = (\mu_{i1} - \mu_{i2}) dn_{i1} = -(\mu_{i1} - \mu_{i2}) dn_{i2}$$

Это неравенство записано на основании условия самопроизвольности процесса

$$d(H - TS) < 0 \quad \text{или} \quad dG < 0 \quad (1.29) \quad \text{откуда}$$

$$dn_{i1} < 0 \quad \text{и} \quad dn_{i2} > 0 \quad \text{при} \quad \mu_{i1} > \mu_{i2}$$

Таким образом, частицы любого компонента самопроизвольно переходят из области с большим значением его химического потенциала в область с меньшим значением, стремясь обеспечить однородное распределение химического потенциала. Однородность химического потенциала в системе является также условием одновременного существования нескольких равновесных фаз.

## Термодинамические функции идеального газа

Модель идеального газа позволяет записать универсальное уравнение газового состояния, называемое уравнением Клапейрона-Менделеева в одной из форм:

$$PV = RT; \quad PV = nkT; \quad PV = cRT \quad (1.41)$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad - \text{ полное число молей в объеме } V$$

$$c = \frac{n}{V} \quad - \text{ мольно-объемная концентрация (моль/литр),}$$

$$R = kN_A = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 1.987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$$

$P$  представляет собой суммарное давление всех газов, подчиняющееся закону Дальтона:

$$P = \sum_i P_i = \sum_i c_i RT \quad (1.42)$$

$P_i = c_i RT$  - парциальное давление

$c_i = \frac{n_i}{V}$  - мольно-объемная концентрация  $i$ -го компонента

Наряду с мольной концентрацией  $C_i$ , состав часто характеризуют мольными долями  $x_i$ , равными числу молей  $i$ -го вещества в одном моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad (1.43)$$

при этом 
$$\sum_{i=1}^K x_i = 1$$

Для смеси идеальных газов уравнение  $P_i = c_i RT$

имеет вид: 
$$P_i = x_i P \quad (1.44)$$

Внутренняя энергия  $U$  и энтальпия  $H$  идеального газа не зависят ни от объема  $V$ , ни от давления  $P$  и определяются лишь температурой  $T$ :

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT, \quad H(T) = U + PV = \frac{5}{2}nRT \quad (1.45)$$

Для нахождения других термодинамических величин используем уравнение (1.37)

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.37)$$

для дифференциала энтропии, переписанное в виде

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP = \frac{C_p}{T}dT - \frac{nR}{P}dP \quad (1.46)$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{P} dP \quad (1.46)$$

**Интегрирование уравнения (1.46) дает**

$$S(T, P) = \int \frac{C_p(T)}{T} dT - nR \int \frac{dP}{P} \equiv S^0(T) - nR \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.47)$$

где слагаемое  $S^0(T)$  учитывает температурную зависимость энтропии, а величина  $P^0$  появилась как постоянная интегрирования  $C = nR \ln P^0$  и носит название стандартного давления, при котором  $S(T, P^0) = S^0(T)$ , при этом верхний нулевой индекс обозначает так называемое *стандартное состояние*

Интегрирование уравнения  $dH = C_p dT$

дает для идеального газа температурную  
зависимость энтальпии

$$H(T) = \int C_p(T) dT = \frac{5}{2} nRT \quad (1.48)$$

для однокомпонентного газа свободная энергия Гиббса

$$G(T, P) = H - TS = G^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.49)$$

и химический потенциал

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.50)$$

$$\mu(T, P) = \frac{G(T, P)}{n} = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.50)$$

где,  $G^0(T) = H(T) - TS^0(T)$  и  $\mu^0(T) = G^0(T)/n$

- изобарный и химический потенциалы газа в стандартном состоянии.

Так как в смеси идеальных газов каждый газообразный компонент ведет себя независимо от других, то выражение (1.50) может быть обобщено на  $i$ -ю компоненту в следующей форме

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

Отсюда с помощью равенств  $P_i = c_i RT = x_i P$

получаем две другие формы записи для химического потенциала  $i$ -го компонента в газовой смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

где  $c_i^0 = P_i^0 / RT$  и  $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(P / P_i^0)$

Особенность модели идеального газа отражена в этих формулах в виде логарифмической зависимости химического потенциала от парциального давления или концентрации. Стандартные величины  $P_i^0$  и  $c_i^0$  делают безразмерными значения, стоящие под логарифмами, в то время как мольная доля  $x_i$  безразмерная по определению.

# Понятие о стандартном состоянии веществ

При любых термодинамических расчетах практический интерес представляют не абсолютные значения величин, а их относительные изменения, происходящие в результате того или иного процесса. Отсюда возникает необходимость отсчета реального состояния многообразных веществ от некоторого условного состояния, единого для всех веществ и называемого *стандартным состоянием*.

Химический потенциал идеального газа был получен в следующих трех формах

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

Из этих формул видно, что  $\mu_i^0$  равняется стандартному химическому потенциалу, принимаемому за точку отсчета, при равенстве единице величин, стоящих под логарифмами.

в соответствии с тремя формами записи химического потенциала возможны три варианта для выбора *стандартного состояния*:

1) Для химического потенциала в форме (1.51)

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.51)$$

условились полагать  $P_i^0 = 1$  атм

Так что стандартное состояние соответствует газовой смеси, в которой каждый компонент имеет единичное парциальное давление  $P_i = 1$  атм;

2) для химического потенциала в форме (1.52)

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (1.52)$$

условились полагать  $c_i^0 = 1$  моль/л

Так что стандартное состояние соответствует раствору, в котором каждый компонент имеет единичную мольно-объемную концентрацию  $c_i = 1$  моль/л;

3) для химического потенциала в форме (1.53)

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.53)$$

стандартное состояние жидкого или твердого раствора соответствует совокупности независимых компонентов, входящих в раствор, но взятых в чистом виде, при этом  $x_i = 1$  (для реальных растворов мольные доли  $x_i$  заменяются активностями  $a_i$ )

Итак, в стандартном состоянии все вещества берутся в том агрегатном состоянии, которое для них устойчиво при рассматриваемой температуре (обычно 298 К) и общем давлении  $P = 1$  атм, при этом парциальные давления  $p$ , каждого газообразного компонента принимаются равными одной атмосфере, а конденсированные вещества (жидкие и твердые), входящие в состав растворов, берутся в чистом виде.

На основании вышесказанного, выбор стандартных значений в форме

$$P_i^0 = 1 \text{ атм} \quad c_i^0 = 1 \text{ моль/л}$$

позволяет записать выражения для химического потенциала в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i \quad (1.54)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i \quad (1.55)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.56)$$