

## Лекция № 1. Основы химической термодинамики и термохимия

Составитель: Елена Семеновна Ножко

Для портала школьной прессы Запорожской гимназии №19  
(<http://zps19.at.ua/> )

### *1 Предмет химической термодинамики*

**Термодинамика** (гр.термос – тепло и динамос – сила, мощь) – наука, изучающая закономерности превращения энергии из одних видов в другие.

**Химическая термодинамика** – это раздел физической химии, использующий законы термодинамики при изучении химических и физико - химических процессов.

**Химическая термодинамика включает разделы:**

- Термохимия
- Учение о химическом равновесии
- Учение о растворах
- Учение о фазовых переходах на границах раздела фаз

**Химическая термодинамика** может использоваться:

\*для предсказания того, возможно ли в принципе протекание химической реакции в результате смешивания двух различных веществ;

\*для вычисления количества энергии, которое теоретически необходимо для проведения реакции, либо, наоборот, должно выделяться при ее самопроизвольном протекании;

\*для предсказания того, до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет состояния равновесия.

### *2 Типы термодинамических систем. Параметры состояния. Функции состояния*

Объектом термодинамики служит **система**. Понятие «система» означает ту часть материального мира, которая является предметом нашего наблюдения или исследования (химический стакан, где протекает реакция, теплообменник, планета Земля, Вселенная и т.д.)

**Система - это тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных физическими или воображаемыми границами раздела от окружающей среды.**

По обмену с окружающей средой массой и энергией различают системы:

- Изолированные (недостижимый идеал, который позволяет вычислять максимальные теоретические разности энергии между системой и ее окружением)
- Закрытые
- Открытые

По фазовому составу – гомогенные (1 фаза) и гетерогенные (2 и более фаз) При этом под **фазой** понимают совокупность однородных частиц системы, имеющих одинаковый состав во всем объеме, одинаковые химические и физические свойства. Фаза отделена от других частей системы поверхностью раздела.

Макроскопические величины, которые характеризуют состояние термодинамической системы, называются **параметрами или функциями состояния**. Это, например, объем, давление, температура, масса, количество вещества, концентрация, поверхностное натяжение и т.д. **Функции состояния** связаны между собой математическими соотношениями, которые называются **уравнениями состояния**. (Пример – уравнение состояния идеального газа:  $pV = nRT$ ). Когда состояние системы изменяется, изменение любой функции состояния зависит только от начального и конечного состояния системы. Оно не зависит от того, каким способом осуществляется изменение состояния. Например, если температура стакана воды повышается от начального значения  $T_1$  до конечного  $T_2$ , то изменение температуры определяется выражением:  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

*(Температура является одной из функций состояния. С точки зрения пятого предположения кинетической теории газов она служит мерой средней кинетической энергии всех частиц в системе.)*

Параметры или функции состояния подразделяют на:

\***Экстенсивные**, зависящие от размеров системы или фазы, которые суммируются при слиянии систем (объем, масса, количество вещества, количество электричества и др.).

\***Интенсивные**, не зависящие от размеров системы, которые выравниваются по всему объему при слиянии систем (давление, температура, концентрация, потенциал и др.).

Различают два состояния термодинамических систем:

\* равновесное, когда все основные параметры во всех точках объема отдельных фаз равны (такое состояние наиболее вероятно и сама по себе система из него выйти не может),

\* неравновесное, когда основные параметры и состав внутри фаз распределены неравномерно.

### ***3. Внутренняя энергия системы. Закон сохранения энергии. Первое начало термодинамики. Процессы, которые осуществляются при постоянном давлении, объеме и температуре. Энтальпия как мера теплового эффекта химической реакции***

Любая система обладает внутренней энергией - это сумма кинетического движения молекул и атомов и потенциальной энергии их взаимодействия.

**/Абсолютное значение внутренней энергии не поддается измерению!!!/**

Внутренняя энергия является функцией состояния системы и на практике можно оценить только изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = U(\text{конечн.}) - U(\text{начальн.})$$

Существует два основных способа передачи энергии системе или от нее – **передача теплоты (Q) и выполнение работы(A).**

**Теплота.** Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и ее окружением или между двумя системами, называется передачей теплоты. Количество теплоты пропорционально массе системы и изменению температуры, вызванному этой передачей энергии. Если точно известно, из какого вещества состоит система, и это вещество можно охарактеризовать его удельной теплоемкостью (с), то можно записать:

$$Q = m c \Delta T \quad (1)$$

*Удельная теплоемкость вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного килограмма данного вещества на один кельвин. (Для воды  $c = 4184 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )*

**Работа.** Система выполняет работу, если она действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления:

Работа = Сила × (Расстояние перемещения в направлении действия силы)

Работа, с которой чаще всего приходится иметь дело в химии, связана с расширением системы (выделение газа в ходе химической реакции). В этом случае работа, выполняемая системой, определяется выражением:

$$A = - P \Delta V \quad (2)$$

(знак минус соответствует тому, что работа выполняется системой, а следовательно, система теряет энергию).

**Первое начало термодинамики связывает между собой изменение внутренней энергии системы, теплоту и работу:**

$$\Delta U = Q + A \quad (3)$$

Все три величины измеряются в единицах энергии, т.е. в Джоулях.

Фактически первое начало термодинамики представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии, утверждающего, что энергия не создается и не уничтожается, но может превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

*Таким образом, система не может ни создавать, ни уничтожать энергию. Изменения энергии системы могут быть обусловлены только передачей энергии системе или от нее в виде теплоты или работы.*

**Реакции, проводимые при постоянном объеме (Изохорические)**

Сопоставляя выражения 2 и 3, можно записать:

$$\Delta U = Q - P \Delta V \quad (4)$$

Если  $\Delta V = 0$ , то  $\Delta U = Q_v \quad (5)$

В этом случае изменение внутренней энергии системы оказывается равным теплоте, поглощаемой системой.

**Реакции, проводимые при постоянной температуре (Изотермические)**

При постоянной температуре внутренняя энергия системы не меняется:  $\Delta U=0$  и все подведенное тепло уйдет на работу расширения газа:

$$Q_T = A_T = 2,303RT \lg (P_1/P_2) \quad (6)$$

**Реакции, проводимые при постоянном давлении (Изобарические)** - это реакции, проводимые в открытых сосудах. В ходе таких реакций давление постоянно и равно атмосферному давлению.

$A_p = p(V_2 - V_1)$ , тогда  $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$ , или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (7)$$

Итак, теплота, поглощаемая системой в условиях постоянного давления, выражается некоторой функцией состояния ( $U + pV$ ), которую мы обозначим буквой **H** и назовем **энтальпией**:  $H = U + pV \quad (8)$

**Изменение энтальпии**, происходящее, когда процесс проводится при постоянном давлении, определяется выражением:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (9)$$

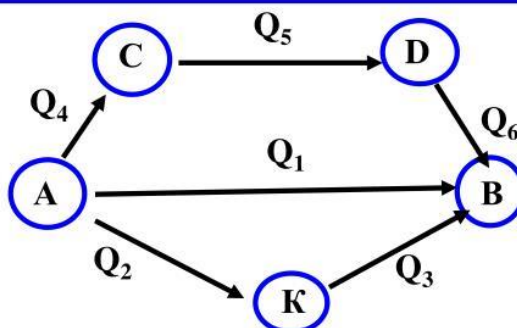
Именно эта величина определяется в обычных калориметрических экспериментах.

*Энтальпия – мера теплового эффекта химической реакции в изобарном процессе. При  $+\Delta H$  реакция эндотермическая, при  $-\Delta H$  – реакция экзотермическая.*

*Количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ, называется тепловым эффектом химической реакции.*

При химических превращениях следствием первого закона термодинамики является **закон Гесса**:

Тепловой эффект химического процесса, проходящего ряд промежуточных стадий, не зависит от пути превращения, а определяется лишь начальным и конечным состояниями химической системы



$$Q_1 = Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

A – исходные продукты, B – конечные продукты,  
K, C, D – промежуточные продукты;  
 $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6$  – тепловые эффекты отдельных стадий



Фр. Germain Henri Hess, 26 июля (7 августа) 1802, Женева — 30 ноября(12 декабря) 1850, Санкт-Петербург) — российский химик, академик Петербургской Академии наук (1834).

Закон Гесса позволяет теоретически рассчитать тепловой эффект реакции в изобарном процессе, пользуясь справочными величинами **стандартных молярных энтальпий образования веществ:**

$\Delta H_{f,m}^{\circ}(298\text{ K})$ , [кДж/моль]

*Стандартная молярная энтальпия образования вещества – это изменение энтальпии при образовании одного моля вещества из входящих в него элементов в их стандартных физических состояниях при 298 К и 1 атм.*

Анализ закона Гесса позволяет сформулировать следующие следствия:

1. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования конечных и начальных участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.конечн}} - \sum \Delta H_{\text{обр.нач}}$$

2. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий сгорания начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.нач}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.конечн}}$$

3. Энтальпия реакции равна разности сумм энергий связей  $E_{\text{св}}$  исходных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

В ходе химической реакции энергия затрачивается на разрушение связей в исходных веществах ( $\sum E_{\text{исх}}$ ) и выделяется при образовании продуктов реакции ( $-\sum E_{\text{прод}}$ ). Отсюда

$$\Delta H^\circ = \sum E_{\text{исх}} - \sum E_{\text{прод}}$$

Следовательно, экзотермический эффект реакции свидетельствует о том, что образуются соединения с более прочными связями, чем исходные. В случае эндотермической реакции, наоборот, прочнее исходные вещества.

При определении энтальпии реакции по энергиям связей уравнение реакции пишут с помощью структурных формул для удобства определения числа и характера связей.

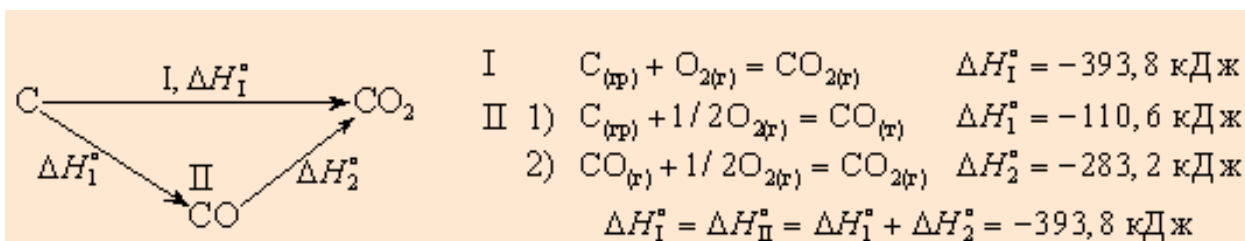
4. Энтальпия реакции образования вещества равна энтальпии реакции разложения его до исходных веществ с обратным знаком. (Известно как закон Лавуазье – Лапласа).

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$

5. Энтальпия гидратации  $\left(\Delta H_{\text{раств.б/с}}^\circ\right)$  равна разности энтальпий растворения  $\left(\Delta H_{\text{раств.крист}}^\circ\right)$  безводной соли и кристаллогидрата.

Из вышесказанного видно, что закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям.

Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):



# Применение закона Гесса

#	Метод	Пример
1	Метод термохимических схем	$\begin{array}{ccc} \text{C} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & \text{CO}_2 \\ & \searrow & \uparrow \\ & & \text{CO} \end{array}$
2	Метод термохимических уравнений	$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_1 \\ \text{C} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO} + \Delta H_2 \\ \text{CO} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_3 \\ \Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 \end{aligned}$
3	Использование стандартных энтальпий образования	$\Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_f H_i$
4	Использование стандартных энтальпий сгорания	$\Delta_r H = \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_c H_i - \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_c H_i$
5	Приближенные методы	Расчет по энергиям связи Использование тепловых поправок Сравнительный расчет

## ***4 Энтропия. Второе начало термодинамики или постулат Клаузиуса. Связь между работой, теплотой и энтропией. Свободная энергия Гиббса и направление химических реакций***

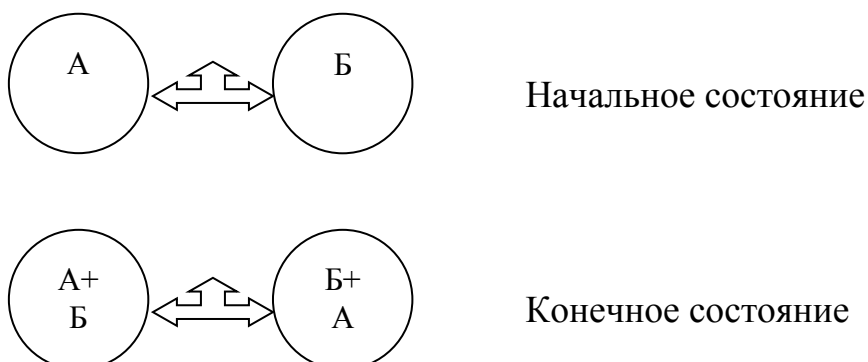
**Второе начало термодинамики** устанавливает, возможен или невозможен при данных условиях тот или иной процесс, до какого предела он может протекать и какая наибольшая полезная работа совершается при этом. Рассмотрим хорошо знакомые из практики самопроизвольные процессы: передача тепла от горячего тела холодному, течение рек с гор в долины, падение тел с высоты и т. д. Очевидно, что при самопроизвольном процессе система способна совершать работу (устройство двигателей внутреннего сгорания, вращение гидротурбин...). При этом самопроизвольные процессы необратимы, так как система теряет способность выполнять работу, растрчивает заложенный в ней потенциал.

Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное протекание процесса и оценить меру потери системой работоспособности при этом, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую **ЭНТРОПИЕЙ**. (Обозначается латинской **S**)

**Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе.** Так, например, частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого вещества.

***Как, зная энтропию, предсказать, осуществимо ли самопроизвольное течение процесса?*** Рассмотрим систему, состоящую из

двух газовых баллонов, заполненных идеальными газами А и Б, которые инертны по отношению друг к другу.



Распределение газов в системе до и после открытия крана.

Сообщение сосудов ведет к самопроизвольному процессу смешения газов за счет диффузии. Обратный процесс маловероятен. Суммарная **энтальпия** газов до и после смешивания совершенно одинакова. Однако смешивание приводит к более хаотичному распределению энергии. **Это означает возрастание суммарной энтропии.** Таким образом, **энтропия – это мера распределенности энергии!**

В 1877 г. Больцман установил, что **изолированная система** самопроизвольно стремится к состоянию, которому в микроскопическом масштабе соответствует наибольшее число возможностей реализации (Растворение, испарение...)  $S = R/N_A \ln W$  ( $W$  –термодинамическая вероятность состояния системы)

**Второе начало термодинамики утверждает, что все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения.** Следовательно, для любых самопроизвольных процессов  $\Delta S(\text{полн.}) > 0$ , где полное (суммарное) изменение энтропии в результате химического или физического превращения определяется выражением:  $\Delta S(\text{полн.}) = \Delta S(\text{системы}) + \Delta S(\text{окружения})$ .

(Для **изолированных систем** изменение энтропии является критерием самопроизвольности процесса. Так при  $\Delta S = 0$  система будет находится в состоянии равновесия, а при  $\Delta S > 0$  процесс будет необратимым.)

Есть множество формулировок\*\*) этого наиболее общего положения всей науки в целом, но главная их мысль заключается в следующем:

**В любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.**

\*\*) 1. Каждая система, представленная сама себе, изменяется в среднем в направлении с максимальной вероятностью /Г.Льюис/.



2. Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы /Э.Ферми/.
3. При протекании любого реального процесса невозможно обеспечить средства возвращения каждой из участвующих в ней систем в ее исходное состояние /Г.Льюис/.
4. Каждый физический или химический процесс в природе протекает таким образом, чтобы увеличить сумму энтропий всех тел, которые принимают участие в этом процессе /М.Планк/.
5. Получение информации представляет собой уменьшение энтропии /Г.Льюис/.
6. Энтропия – это стрелка времени /А.Эдингтон/.

\*\*\*))Теория тепловой смерти Вселенной Клаузиуса и критика по этому поводу.

\*\*\*\*))Разум во Вселенной призван уменьшать энтропию. Стремление к знанию, упорядоченности – обращение вектора энтропии в сторону снижения. Сложный мир органических молекул – стремление к снижению энтропии.

Итак, с ростом энтропии работоспособность системы уменьшается. Для химических процессов, сопровождающихся тепловыми эффектами, важно знать, каким образом связаны между собой **«работоспособность» системы, теплота и энтропия**. Постулат Клаузиуса для них формулируется следующим образом:

**Тепловая энергия не может полностью перейти в другие виды энергии (механическую, электрическую...), так как часть ее рассеивается в виде теплоты - передается от нагретых частей системы к холодным.** Это явление носит название **рассеяния или диссипации энергии**.

Связь между полной теплотой процесса и той ее частью, которая может перейти в работу в изобарно – изотермическом процессе выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (10), \text{ где}$$

$\Delta H$  – вся теплота процесса, равная тепловому эффекту необратимой реакции;  $\Delta G$  – та часть общей энергии, которая может перейти в полезную работу в обратимом процессе. Ее называют **изобарной работоспособностью или свободной энергией Гиббса**. Так как система совершает работу  $A_{\text{Максим. Хим.}}$  за счет убыли энергии Гиббса, между ними существует соотношение:

$$-\Delta G = A_{\text{Максим. Хим.}} \quad (11)$$

$\Delta S$  – изменение энтропии системы при обратимой передаче теплоты. Оно равно передаваемой теплоте, отнесенной к температуре, при которой теплота передается:

$$\Delta S = Q_{\text{обр.}}/T \quad (12)$$

**!!! Слагаемое  $T\Delta S$  - это часть общей энергии, которая не может использоваться для совершения работы, или «обесцененная теплота».**

Так как самопроизвольные процессы всегда совершаются в направлении уменьшения работоспособности системы, **мерой самопроизвольной осуществимости химической реакции является условие:  $\Delta G < 0$ .**

**Условию нахождения системы в состоянии термодинамического равновесия отвечает условие:  $\Delta G = 0$**

Таким образом, по знаку  $\Delta G$  можно определить направление процесса, а по его абсолютному значению оценить его «движущую силу» или «химическое сродство», являющееся мерой устойчивости химического соединения.

Энтродия и свободная энергия Гиббса – экстенсивные величины, зависящие от количества вещества. Они являются функциями состояния, то есть их изменение не зависит от пути процесса и может быть вычислено по закону, аналогичному закону Гесса. Значения  $\Delta G$  при образовании соединений из простых веществ ( $\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль) и абсолютной энтропии ( $S_{298}^0$ , Дж/мольК) внесены в термодинамические справочные таблицы.

**Итак, повторим еще раз:**

**Мера энергии**, переданная путем беспорядочного движения частиц системы, – количество теплоты.

**Мера энергии**, переданная путем упорядоченного движения частиц системы, – **работа**.

**Мера теплового эффекта химической реакции** в изобарном процессе – **энтальпия**.

**Мера обесцененной теплоты**, не способной превращаться в другие виды энергии, **мера хаоса в системе** – **энтропия**.

**Мера направленности** изобарно - изотермического процесса в закрытой системе – **свободная энергия Гиббса**.

Для энтропии справедлив закон Гесса - изменение энтропии, как и изменение энтальпии, не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний

$$\Delta S = \sum S_f^0 (\text{прод}) - \sum S_f^0 (\text{исх})$$

$S_f^0$  – абсолютная энтропия вещества, Дж/моль\*К

Знак изменения энтропии указывает направление процесса:

**если  $\Delta S > 0$  процесс протекает самопроизвольно**

**если  $\Delta S < 0$  процесс самопроизвольно не идет**

Уменьшение количества газовых молей означает уменьшение энтропии и наоборот.

### Примечание!!!

Говоря о работоспособности той или иной системы, мы полагали, что система находится в изобарно – изотермических условиях. Многие же технологические процессы протекают в изохорно – изотермических условиях. В этом мерой работоспособности системы является свободная энергия Гельмгольца

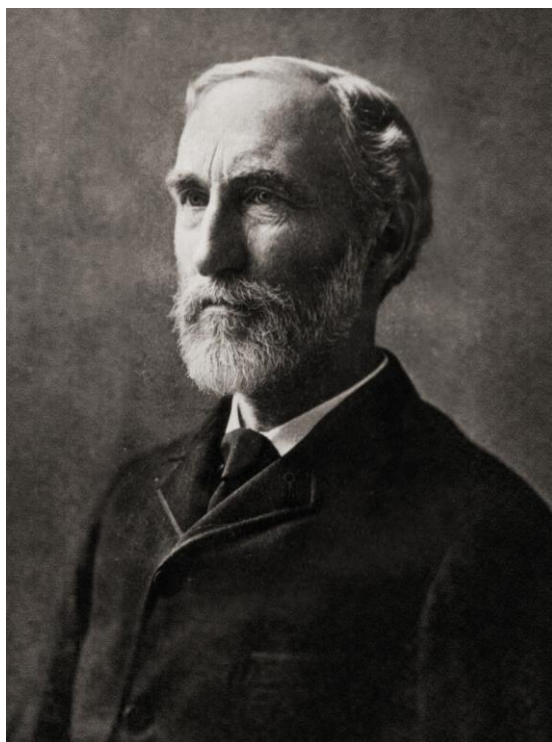
Для закрытых систем используют термодинамические потенциалы:

Энергия Гиббса (**G**) - (изобарно-изотермический потенциал), которую определяют по формуле:

$$G = H - TS; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Энергия Гельмгольца (**F**) - (изохорно-изотермический потенциал), которую определяют по формуле:

$$F = U - TS; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S;$$



**Джозайя Уйллард Гиббс** (англ. *Josiah Willard Gibbs*; 1839—1903) — американский физик, физикохимик, математик и механик, один из создателей векторного анализа, статистической физики, математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие современных точных наук и естествознания в целом. Образ Гиббса запечатлён в «Галерее славы великих американцев». Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, парадокс Гиббса, правило фаз Гиббса, уравнения Гиббса — Гельмгольца, уравнения Гиббса — Дюгема, лемма Гиббса, треугольник Гиббса — Розебома и др.

В 1901 г. Гиббс был удостоен высшей награды международного научного сообщества того времени (присуждаемой каждый год только одному учёному) — Медали Копли Лондонского королевского общества — за то, что он стал *«первым, кто применил второй закон термодинамики для всестороннего рассмотрения соотношения между химической, электрической и тепловой энергией и способностью к совершению работы»*.

**5 Третий закон термодинамики или тепловая теория Нернста**  
**Энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов при температуре абсолютного нуля, равна нулю.**

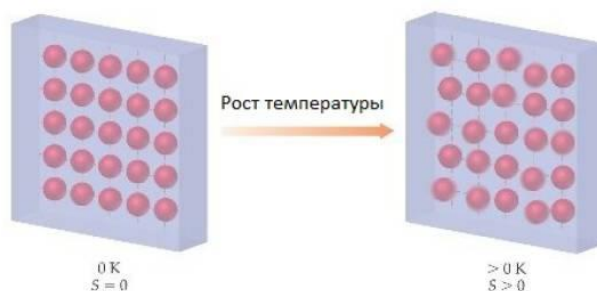
Законы термодинамики, являющиеся краеугольными камнями современной физики, помогают нам объяснить поведение и изменение физических свойств объектов и сред при определенных условиях и обстоятельствах. Первые два закона в фундаментальном плане никогда особо не подвергались критике и пересмотру, чего нельзя сказать о третьем. Он был выведен немецким физиком и химиком Вальтером Нернстом в 1906-1912 годах, однако ученые до сих пор спорят о его состоятельности.

В отличие от внутренней энергии, энтальпии и свободной энергии Гиббса для энтропии веществ может быть найдено абсолютное значение, а не приращение в каком – либо процессе. Расчет абсолютных значений энтропии веществ стал возможен благодаря тепловой теории Нернста (1907 г.), дополненной М. Планком (1912 г.), и примененной к химическим проблемам Льюисом с сотрудниками. Постулат Планка утверждает, что **абсолютный нуль не достижим. А это означает, что вблизи абсолютного нуля энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, равна нулю.** (Термодинамическая вероятность составляет 1, т.е. достигается полная упорядоченность).

**Третий закон термодинамики**

Энтропия чистого кристаллического вещества при абсолютном нуле равна 0

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0$$



Использование этого закона позволяет вычислять энтропию любого вещества, если известны теплоемкости его в разных агрегатных состояниях, а также изменения энтальпии при изменении агрегатного состояния.



## Нернст Вальтер Фридрих Герман (1864 – 1941) –

немецкий физик и физико-химик,

один из основоположников физической химии. Работы в области термодинамики, физики низких температур, физической химии. Высказал утверждение, что энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле равна нулю (теорема Нернста). Предсказал эффект «вырождения» газа.

### *6 Химический потенциал*

Свободная энергия Гиббса является критерием самопроизвольности процесса в **закрытых системах, отражая стремление системы к минимуму энергии и максимуму энтропии**. Открытая система допускает обмен вещества с окружающей средой, следовательно, возможно изменение числа молей за счет химических реакций или перехода вещества из одной фазы в другую (испарение, кристаллизация, растворение). Химический потенциал – интенсивная величина, характеризующая фазу подобно давлению и температуре. Химический потенциал  $\mu$  – определяет:

\*изменение внутренней энергии системы, связанное с изменением массы входящих в нее компонентов;

\*направление и предел самопроизвольного перехода данного компонента системы из одной фазы в другую. Так разность химических потенциалов  $\Delta\mu$  в двух фазах определяет направление, в котором будет происходить самопроизвольная диффузия вещества, подобно тому, как разность температур определяет тепловой поток;

\*условие равновесия в гетерогенной системе – химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы должны быть равны между собой.

Это значит, что **градиент химического потенциала является движущей силой массопереноса того или иного реагента**. При установлении равновесия химические потенциалы каждого компонента должны быть одинаковы во всех фазах.

**Для газов** в изобарно - изотермическом процессе химический потенциал – это изменение энергии Гиббса всего газа при добавлении к нему при постоянных температуре и давлении 1 моля того же газа.

**Для растворов** физический смысл химического потенциала сводится к следующему: если при постоянной температуре к бесконечно большому количеству раствора определенного состава добавить 1 моль какого-либо компонента, то химический потенциал будет равен приросту изобарного потенциала при постоянном давлении или изохорного при постоянном объеме.

Таким образом, **химический потенциал – это молярная работоспособность, движущая сила процесса.**

### ***7. Связь между термодинамической константой равновесия и свободной энергией Гиббса. Уравнения изотермы и изобары химической реакции.***

Химическая термодинамика связывает наступление равновесия в закрытой системе в условиях равенства температуры и давления с потерей системой работоспособности, т.е. равенством нулю свободной энергии Гиббса. Константа равновесия связана с изменением свободной энергии соотношением, которое называется **уравнением изотермы химической реакции:**

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_c \quad (1)$$

Для стандартных условий ( температура 298 К и давление 1 атмосфера) после перевода натурального логарифма в десятичный в системе СИ получим следующее соотношение:

$$\Delta G = -19,1 T \lg K_c \text{ или } \lg K_{c,298} = - 0,175 \Delta G^{\circ}_{298} \quad (22)$$

При  $\Delta G < 0$   $\lg K_c > 0$  и  $K_c > 1$ , следовательно, равновесие смещено вправо.

При  $\Delta G = 0$  оба процесса равновероятны. Температура, при которой  $\Delta G = 0$ , есть **температура начала реакции**. Она может быть легко найдена из соотношения:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , можно записать:

$$\Delta H - T\Delta S = - RT \ln K_c \quad (2)$$

Разделив обе части уравнения на T, получим:

$$R \ln K_c = \Delta S - \Delta H/T \quad (3)$$

При  $K_c = 1$  имеем:

$$T_{\Delta G = 0} = \Delta H / \Delta S \quad (4)$$

**Внимание!** При температурах, отличающихся от стандартной, значения всех термодинамических функций отличаются от стандартных, справочных. Однако, если теплоемкости исходных и конечных веществ примерно равны (обычно указывается интервал температур, где это соблюдается), то для расчета можно пользоваться справочными данными.

При  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta H^{\circ}$ , не зависящих от температуры, формула  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  выражает линейную зависимость  $\Delta G$  от температуры. Следовательно,

зная константы равновесия реакции при двух температурах, можно вычислить термодинамические параметры. И наоборот, пользуясь табличными значениями термодинамических функций, можно вычислить константу равновесия при заданной температуре:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{19,15} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5) \text{ или}$$

$$\frac{\Delta G^0_1}{T_1} - \frac{\Delta G^0_2}{T_2} = \Delta H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6)$$

Соотношение (5) называется **уравнением изобары химической реакции**.

//////Доплнительный материал для повторения

**Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.**

*\*)Реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях называются обратимыми.*

*\*)Равновесие может осуществляться только в замкнутой системе, содержащей постоянное количество вещества при постоянной температуре.*

*\*)При равновесии микроскопические процессы продолжают, но они взаимно уравновешены, следовательно, макроскопических изменений не наблюдается.*

*\*)Химические реакции протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия. При этом состояние равновесия определяется одновременно двумя факторами – минимальной энергией и максимальной беспорядочностью движения.*

*В равновесных условиях скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.*

*Для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$   $\vec{V} = k_1[A]^a[B]^b$ ,  $\vec{V} = k_2[C]^c[D]^d$ .*

*Константа равновесия химической реакции, выраженная через молярные концентрации исходных и конечных веществ, является математическим выражением закона действия масс Гульдберга и Вааге:*

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.13)$$

*При  $K_C \gg 1$  реакция идет глубоко, при  $K_C \ll 1$  выход ничтожно мал.*

*Для реакций, протекающих в газовой фазе, константа равновесия записывается через парциальные давления реагирующих веществ  $K_p$ . Обе константы связаны между собой уравнением:*

$$K_p = K_C(RT)^{\Delta n} \quad (2.14),$$

*где  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$  – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и числом молей газообразных исходных веществ. При  $\Delta n = 1$   $K_C = K_p / RT$ .*

*Константу равновесия можно выразить через мольные (молярные) доли веществ в реакционной смеси  $K_x$ . Она связана с константой, выраженной через парциальные давления соотношением:*

$$K_x = K_p^{-\Delta n} \quad (2.15)$$

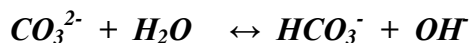
*Для гетерогенных процессов в выражение для константы скорости реакции и константы равновесия не входят величины, относящиеся к чистым твердым и жидким веществам, а также растворителям.*

*Например, для реакции  $2Pb(тв.) + O_2(г.) = 2PbO_2(тв.)$ :  $V = k [O_2]$ .*

*Для равновесной системы  $C(тв.) + CO_2(г.) \leftrightarrow 2CO(г.)$ :  $K_C = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$ .*







Константа гидролиза будет равна:

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_w \times K_h = \frac{K_w}{K_k} \quad (2.18)$$

5. Равновесные окислительно - восстановительные процессы характеризуются константой равновесия.

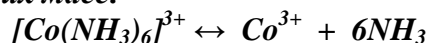
Эта константа может быть вычислена из соотношения:

$$\lg K = \frac{(E^0_{ox} - E^0_{red}) \times n}{0,059} \quad (2.19), \text{ где}$$

$K$  – константа равновесия окислительно - восстановительной реакции,  
 $E^0(ox)$  и  $E^0(red)$  – нормальные потенциалы окислителя и восстановителя,  
 $n$  - количество ионов, принимающих участие в полуреакциях окисления или восстановления (эквивалентное число).

6. Диссоциация комплексных ионов в водных растворах характеризуется константой нестойкости.

Комплексный ион способен диссоциировать на составные части. В растворе, содержащем комплексные ионы, устанавливается подвижное равновесие, к которому применим закон действующих масс:



Константа равновесия такого процесса называется константой нестойкости.

$$K_H = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}]} \quad (2.20)$$