

ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА (Модуль 9, 6 лекц. годин)

Лекція 1

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

План лекції

1. Вступ. Основні поняття хімічної термодинаміки
2. Сутність та формулювання першого закону термодинаміки
3. Застосування першого закону термодинаміки до різних типів процесів
4. Теплоємність, теплота нагрівання та їх розрахунки

1. Вступ. Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка – найважливіший розділ фізичної хімії. Головна мета вивчення хімічної термодинаміки - це розв'язання фундаментальних завдань металургійної технології: кількісне обчислення енергетичних ефектів, які супроводжують хімічні реакції, що проходять в металургійних процесах; визначення можливості самодовільного проходження процесів при заданих параметрах, а також умов, при яких дані процеси будуть проходити з максимальним виходом продуктів.

Знання хімічної термодинаміки дає теоретичну основу для вивчення хімічних процесів у металургії і визначення шляхів їх інтенсифікації. Хімічна термодинаміка є базою теорії металургійних процесів і багатьох спеціальних курсів.

Хімічна термодинаміка – це розділ фізичної хімії, що вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стани рівноваги та їх залежність від чинників, а також можливість, напрямок і межу протікання самодовільних процесів.

Термодинаміка розглядає різні проблеми за допомогою математичного апарата і спирається при цьому на три вихідні положення – основні закони (начала), що, в свою чергу, засновані на сукупності багатовікового досвіду. Справедливість цих законів підтверджується тим, що жоден з їх наслідків не суперечить досвіду.

Перший закон термодинаміки – це закон еквівалентності енергії. Він дає можливість виражати різні види енергії деякими еквівалентними величинами.

Другий закон термодинаміки є законом про напрямок процесу. Він дозволяє передбачити, чи пройде процес за даних умов у певному напрямку, а також підібрати оптимальні умови проведення процесу.

Третій закон термодинаміки – це закон про абсолютне значення ентропії. Він дозволяє проводити розрахунки хімічних рівноваг без їх експериментального відтворення.

У розв'язанні тих чи інших питань термодинаміка використовує свій особливий – **термодинамічний** (феноменологічний) **метод**. Сутність цього методу полягає в узагальненні дослідних даних з подальшим використанням одержаних висновків (у вигляді законів) без урахування детальної будови розглядаємих систем. Особливістю термодинамічного методу є придатність його лише до систем, що складаються з дуже великої кількості окремих частинок (тобто метод має статистичний характер), а також можливість визначення лише імовірності досліджуваних процесів. Питання швидкості процесу термодинамічним методом визначити неможливо.

Основні поняття хімічної термодинаміки – **система, стан системи і процес**.

Предметом дослідження термодинаміки є система. **Система** – це тіло або сукупність взаємозв'язаних тіл, які можна фізично або в уяві виділити з навколишнього середовища. Термодинамічною вважається система, що складається з великої кількості частинок – такої, щоб в системі мала місце дифузія і теплопередача. Термодинамічна

система – це модель реального об'єкта дослідження, що відображає найбільш суттєві для термодинаміки якісні і кількісні ознаки. Система, що не може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і речовиною, називається ізольованою. Система, що обмінюється з навколишнім середовищем лише енергією, називається закритою. Якщо ж система обмінюється з навколишнім середовищем і енергією і речовиною, то вона вважається відкритою. Гомогенною називають систему, в середині якої відсутні поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями. Якщо в системі є поверхні поділу, що відокремлюють частини системи з різними властивостями, така система є гетерогенною. Системи, в яких протікають лише оборотні процеси, вважають рівноважними. Системи, в яких проходять лише необоротні процеси, називають нерівноважними.

Кожна термодинамічна система визначається сукупністю властивостей, які кількісно виражаються деякими числовими значеннями. Властивості, які однозначно визначають стан системи, називаються **параметрами стану системи**. Параметр стану характеризує будь-яку властивість системи і не залежить від того, як система прийшла до цього стану.

Основними параметрами системи вважають ті, які безпосередньо вимірюються на досліді. **Це тиск, температура і об'єм.**

Для вимірювання температури в системі СІ прийнято термодинамічну температурну шкалу з одиницею кельвін (К). Позначається температура буквою Т. Для визначення практичних результатів температури допускається застосування міжнародної практичної температурної шкали з одиницею градус Цельсія (°С). За цією шкалою температура позначається буквою t. Зв'язок між цими величинами визначається рівнянням

$$T, K = t^{\circ}C + 273,15 \approx t^{\circ}C + 273.$$

Тиск в системі СІ позначається буквою Р, одиниця вимірювання – паскаль (Па). 1 фіз.атм.(атм.) = $1,013 \cdot 10^5$ Па = 760,00 мм рт. ст. Об'єм в системі СІ позначається буквою V, одиниця вимірювання – кубічний метр (м³).

Процесом називається зміна стану системи (зміна хоча б одного з параметрів стану). Термодинамічні процеси можна характеризувати за різними ознаками. Так, наприклад, розрізняють **ізотермічні** (T = const), **ізобарні** (P = const), **ізохорні** (V = const), **ізобарно-ізотермічні** (P.T = const) процеси. В залежності від виділення чи поглинання теплоти процеси називають відповідно **екзотермічними** або **ендотермічними**. Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем теплотою, процес називають **адіабатичним**. **Циклічним** вважають процес, внаслідок якого система повертається в початковий стан (усі параметри стану приймають вихідні значення).

2. Сутність та формулювання першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки є кількісним формулюванням закону збереження енергії в застосуванні до процесів, що пов'язані з перетворенням теплоти в роботу. Ще в працях М.Ломоносова (1748р.) дане загальне положення принципу збереження руху (енергії), що безпосередньо зв'язано зі змістом першого закону термодинаміки. В обґрунтуванні закону важливу роль відіграли праці Гесса, Майєра, Джоуля, Гельмгольца та інших видатних вчених.

Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки. Основними з них є такі:

- **енергія ізольованої системи стала;**

- різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях;

- неможливо створити вічний двигун (*perpetum mobile*) першого роду, який давав би можливість одержувати роботу, не витрачаючи на це енергії.

Як узагальнення всіх формулювань першого закону термодинаміки виступає рівняння

$$\Delta U = Q - W,$$

яке є наслідком сталості запасу внутрішньої енергії ізольованої системи: в будь-якому процесі збільшення внутрішньої енергії системи (ΔU) дорівнює кількості теплоти (Q), що поглинається системою, мінус кількість роботи (W), яку виконала при цьому система.

В системі СІ за одиницю вимірювання теплоти, роботи і внутрішньої енергії беруть джоуль (Дж). Інколи в фізико-хімічних розрахунках користуються калоріями (кал). Співвідношення між джоулем і калорією має вигляд: 1 кал = 4,184 Дж.

Розглянемо фізичний зміст величин рівняння I закону термодинаміки.

U – внутрішня енергія системи. Це повний запас енергії нерухомої системи, на яку не діють зовнішні сили (тиск). Внутрішня енергія системи складається з енергії поступального та обертального руху молекул, енергії коливання атомів, енергії обертання електронів тощо. **Внутрішня енергія системи є однозначною, безперервною і кінцевою функцією стану системи.**

За будь-якої температури (і при 0 К) внутрішня енергія системи більше нуля. При підвищенні температури внутрішня енергія системи зростає, а при фазових перетвореннях (наприклад, плавлення або кипіння) – зростає стрибкоподібно. При сталій температурі внутрішня енергія системи постійна.

Зміна внутрішньої енергії системи відбувається в результаті енергообміну між системою і навколишнім середовищем. Існує дві основні форми енергообміну – теплота і робота.

У разі, коли енергія передається шляхом хаотичного руху частинок тіла, говорять про передачу теплоти. **Мірою енергії, що передається шляхом невпорядкованого руху часток системи, є кількість теплоти (Q).** У термодинаміці величина Q вважається додатною, якщо теплота поглинається системою, і від'ємною, якщо теплота виділяється системою (правило знаків).

У випадках, коли енергія передається шляхом упорядкованого руху частинок системи, вважають, що відбувається робота. Мірою цієї форми передачі енергії є кількість роботи (W). У загальному випадку робота може бути представлена у вигляді суми декількох різних елементарних робіт – **роботи розширення чи стиснення (об'ємна робота)**, хімічної роботи, роботи руху електричного заряду в електричному полі, роботи проти гравітаційних чи магнітних сил тощо. Для багатьох металургійних систем і процесів має практичне значення лише об'ємна робота ($W_{об}$). Сума інших видів робіт називається корисною роботою і позначається W' . Тоді маємо $W = W_{об} + W'$. Корисна робота для основних металургійних процесів, не пов'язаних з електрохімічними джерелами енергії, звичайно приймається рівною нулю ($W' = 0$). У термодинаміці роботу вважають додатною, якщо система виконує роботу, і від'ємною, якщо робота виконується над системою.

Теплота і робота не є функціями стану системи, вони залежать від шляху процесу і їх диференціали не є повними диференціалами. Тому перший закон термодинаміки в диференціальній формі для нескінченно малих процесів має вигляд

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

де δQ і δW – нескінченно малі зміни теплоти і роботи при процесі.

3. Застосування першого закону термодинаміки до різних типів процесів

При застосуванні першого закону термодинаміки до найбільш поширених процесів користуються деякими законами ідеальних газів. До реальних газів ці закони можуть застосовуватись лише за певних умов. Головними причинами, що викликають відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеального газу, є наявність у них власного об'єму і взаємного притягання між молекулами, що не враховується при виведенні законів ідеального газу. Взаємне притягання (взаємодія) молекул посилюється із зменшенням відстані між ними. При цьому зростає також частка простору, яку займають самі молекули газу. Таким чином, при зменшенні об'єму, який займає газ (внаслідок підвищення тиску або зниження температури), будь-який реальний газ буде давати все більші відхилення від властивостей ідеального газу. І навпаки, при достатньому зниженні тиску або підвищенні температури реальний газ знаходиться у стані, коли закони ідеальних газів можна застосовувати до нього з будь-яким ступенем точності. Більшість металургійних процесів відбуваються при низькому і сталому тиску та високих температурах. Тому до них можна застосовувати закони ідеальних газів.

Розглянемо ізохорний процес ($V = \text{const}$). Згідно з першим законом термодинаміки

$$\Delta U = Q - W_{\text{об.}} \quad \text{при} \quad W' = 0;$$

$$W_{\text{об.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV; \quad dV = 0; \quad W_{\text{об.}} = 0. \quad Q_V = \Delta U.$$

Тобто при сталому об'ємі поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи.

При ізобарному процесі ($P = \text{const}$):

$$W_{\text{об.}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V; \quad Q_p = \Delta U + P\Delta V.$$

Тобто при сталому тиску поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і виконання об'ємної роботи.

Опрацюємо рівняння (1.5) таким чином:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H; \quad Q_p = \Delta H.$$

Оскільки U – функція стану системи, а P і V – параметри стану, то сума $U + PV$ є також функцією стану системи. Ця функція називається ентальпією і позначається символом H . Визначенням величини H служить тотожність

$$H = U + PV.$$

Отже, що при сталому тиску поглинена системою теплота витрачається на збільшення ентальпії системи.

Ентальпія системи - це повний запас енергії нерухомої системи, на яку діють зовнішні сили (тиск). Оскільки H – функція стану системи, то її зміна (ΔH) не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого стану системи. Вимірюється ентальпія у джоулях (Дж). За будь-яку температуру **ентальпія** системи додатна ($H > 0$). Із зростанням температури ентальпія збільшується, а при фазових перетвореннях – збільшується стрибкоподібно. При сталій температурі ентальпія постійна.

При сталому тиску зміна ентальпії визначається рівнянням

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

а співвідношення між теплотами ізобарного і ізохорного процесів – рівнянням

$$Q_p = Q_v + P\Delta V.$$

У багатьох випадках зміна ентальпії може бути легко виміряна експериментально, що робить цю функцію дуже важливою в термодинамічних дослідженнях металургійних процесів, оскільки більшість з них протікають при сталому тиску. Абсолютне значення ентальпії не може бути розраховане за допомогою рівнянь термодинаміки, бо воно включає абсолютне значення внутрішньої енергії, яке виміряти не можна.

Аналогічно розраховують теплоту, роботу та зміну внутрішньої енергії для інших типів процесів.

Таблиця 1 - Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів

Тип процесу	Теплота, Q	Робота		Зміна внутрішньої енергії, ΔU
		Об'ємна, $W_{об.}$	Корисна, W'	
Ізотермічний ($T=const.$)	$Q_m = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$W_{об.} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$\Delta U = 0$
Ізохорний ($V=const.$)	$Q_v = \Delta U$	$W_{об.} = 0$	0	$Q_v = \Delta U$
Ізобарний ($P=const.$)	$Q_p = \Delta U + P\Delta V$ $Q_p = \Delta H$	$W_{об.} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$	0	$Q_p = \Delta U + P\Delta V$
Ізобарно-ізотермічний ($P, T=const.$)	$Q_p = \Delta U + \Delta nRT$	$W_{об.} = P(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT$ $W_{об.} = \Delta nRT$	0	$Q_p = \Delta U + \Delta nRT$
Циклічний ($P_1=P_2,$ $V_1=V_2, T_1=T_2$)	$Q_p = W$	$W = W' + W_{об.}$		$\Delta U = 0$

Теплоємність, теплота нагрівання та їх розрахунки

Теплоємність – одна з найважливіших термодинамічних характеристик, що використовується при розрахунках теплоти процесів, теплових ефектів хімічних реакцій, теплових балансів металургійних процесів тощо.

Теплоємкістю називається величина, що показує, яку кількість теплоти треба надати одиниці маси речовини, щоб підвищити її температуру на один кельвін. Теплоємкість позначається буквою C .

Теплоємкість класифікують за трьома напрямками. В залежності від маси речовини (мольна або питома), в залежності від процесу (ізобарна або ізохорна) і в залежності від температури (істинна або середня).

Мольна (молярна) теплоємкість (C) показує кількість теплоти, що потрібна для нагрівання одного моль речовини на один кельвін. Вона вимірюється в Дж/(моль·К).

Питома теплоємкість ($C_{\text{пит.}}$) показує кількість теплоти, що потрібна для нагрівання одного кілограма речовини на один кельвін. Питома теплоємкість вимірюється в Дж/(кг·К).

Співвідношення між мольною і питомою теплоємкостями визначається рівнянням

$$C_{\text{пит.}} = \frac{C}{M}, \quad \text{де } M \text{ – мольна маса речовини, кг/моль.}$$

Теплоємкість не є функцією стану системи, а визначається характером процесу. У прямому зв'язку з характером виробничих металургійних процесів, найбільшу цікавість представляє **ізобарна теплоємкість** (C_p) – теплоємкість при сталому тиску.

Для теоретичних розрахунків користуються також **ізохорною теплоємкістю** (C_v) – теплоємкістю при сталому об'ємі.

Зрозуміло, що для всіх речовин $C_p > C_v$, оскільки при $P = \text{const}$ частина теплоти витрачається на роботу проти сил зовнішнього тиску. Однак, для твердих і рідких речовин робота розширення мала і нею у практичних розрахунках нехтують. Виходячи з цього, а також враховуючи зміст понять мольної теплоємкості і об'ємної роботи, можна одержати наступні співвідношення між ізобарною і ізохорною теплоємкостями:

$$\text{для газів } C_p = C_v + R, \quad \text{для твердих і рідких речовин } C_p \approx C_v.$$

Суттєвий вплив на теплоємкість чинить температура. В залежності від температури, до якої відноситься теплоємкість, розрізняють істинну і середню теплоємкості.

Істинна теплоємкість (C) – це теплоємкість при певній температурі. Вона дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), наданої одиниці маси речовини, до нескінченно малої зміни температури системи (dT), що відбувається при цьому

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Зваживши, що при сталому тиску $Q_p = \Delta H$, а при сталому об'ємі $Q_v = \Delta U$, можна записати: $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$; $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$.

Отже, істинна ізобарна теплоємкість – це часткова похідна ентальпії за температурою при сталому тиску; істинна ізохорна теплоємкість – це часткова похідна внутрішньої енергії за температурою при сталому об'ємі.

Оскільки внутрішня енергія залежить лише від температури, часткові похідні в рівняннях слід замінити на повні:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{і} \quad C_v = \frac{dU}{dT}.$$

На практиці користуються **середніми теплоємкостями** (\bar{C}). Середня теплоємкість дорівнює відношенню кількості теплоти, наданої одиниці маси речовини (Q), до відповідної зміни температури, що при цьому відбувається. Отже:

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1}; \quad \bar{C}_v = \frac{Q_v}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}.$$

Середня теплоємкість постійна в інтервалі температур $T_1 \div T_2$. Співвідношення між істинною і середньою теплоємкостями впливає при аналізі рівнянь:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}; \quad \delta Q_p = C_p \cdot dT; \quad \int_{T_1}^{T_2} \delta Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT; \quad Q_{p, T_1 \div T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT;$$

$$\bar{C}_{p, T_1 \div T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1}.$$

Вплив чинників на величину теплоємкості

Теплоємкість залежить від хімічної природи речовини і її агрегатного стану.

Вплив тиску на величину теплоємкості незначний. Наприклад, при підвищенні тиску азоту у 500 разів, його теплоємкість збільшується лише на 70%.

Вплив температури на теплоємкість досить суттєвий. При абсолютному нулі (0 К) теплоємкість будь-якої індивідуальної кристалічної речовини дорівнює нулю (постулат Планка).

При підвищенні температури теплоємкість речовин (за винятком інертних газів) зростає. Кількісно залежність теплоємкості від температури не може бути визначена на основі інших властивостей речовин за допомогою законів термодинаміки. Тому вона досліджується в кожному випадку експериментально, тоді як теорія цієї проблеми розробляється на основі квантової статистичної фізики.

Залежність **мольної істинної ізобарної теплоємкості** від температури в широкому інтервалі температур, що відповідають існуванню речовини в даному агрегатному стані, досить добре описується **емпіричними ступеневими рядами**:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ (для органічних речовин);}$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \text{ (для неорганічних речовин);}$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} \text{ (загальний ряд),}$$

де a , b , c і c' – коефіцієнти, що залежать тільки від природи і агрегатного стану речовини. Вони одержані дослідним шляхом і наводяться у довідниках (табл. Д.2). Розмірність коефіцієнтів становить відповідно: Дж/(моль·К); Дж/(моль·К²); Дж/(моль·К³); (Дж·К)/моль.

Часто користуються стандартною теплоємкістю речовин - $C_{p, 298}^0$. Це теплоємкість за стандартних умов: $T = 298 \text{ К}$; $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Величини стандартної мольної істинної ізобарної теплоємкості багатьох речовин наводяться у довідниках.

Розрахунки теплоємкості

Мольну істинну ізобарну теплоємкість звичайно визначають за рівнянням емпіричного ступеневого ряду теплоємкості (2.9).

Середню мольну ізобарну теплоємність можна визначити за допомогою ступеневого ряду

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,T_1 \div T_2} &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + \epsilon T + cT^2 + c'T^{-2}) \cdot dT}{T_2 - T_1} = \\ &= a + \frac{\epsilon}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2) + \frac{c'}{T_2 \cdot T_1}\end{aligned}$$

або з використанням функцій тепловмісту

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,T_1 \div T_2} &= \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} = \frac{H_{T_2} - H_{T_1}}{T_2 - T_1} = \frac{H_{T_2} - H_{T_1} + H_o - H_o}{T_2 - T_1} = \\ &= \frac{(H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_1}^o - H_o^o)}{T_2 - T_1}.\end{aligned}$$

Тепловміст $(H_m^o - H_o^o)$ - величина, що показує кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання одного моль речовини (при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па) від 0 до T К. Величини тепловмісту наводяться у довідниках. Розмірність тепловмісту – кДж/моль.

В металургійній практиці важливо знати теплоємність сталі, чавуну, кольорових сплавів, шлаків і т.д. Беручи до уваги, що теплоємність – екстенсивна властивість системи і до неї придатне правило адитивності, теплоємність будь-якої суміші можна визначити за рівнянням

$$C_{p, \text{мол., суміші}} = \frac{C_{\text{мол.1}} \cdot \% \text{мас.1} + C_{\text{мол.2}} \cdot \% \text{мас.2} + \dots + C_{\text{мол.i}} \cdot \% \text{мас.i}}{100},$$

де $C_{\text{мол.1,2,...i}}$ - питома теплоємність і-го компонента суміші, Дж/(кг·К); $\% \text{мас.1,2,...i}$ – масовий відсоток і-го компонента суміші.

Теплота нагрівання

Теплотою нагрівання речовини ($Q_{p,T_1 \div T_2}$) називають величину, що показує, яку кількість теплоти потрібно надати одиниці маси речовини (звичайно одному моль), щоб нагріти її від T_1 до T_2 при сталому тиску.

Теплоту нагрівання **одного моль** речовини можна визначити за емпіричним ступеневим рядом $C_p = f(T)$.

$$\begin{aligned}Q_{p,T_1 \div T_2} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + \epsilon T + cT^2 + c'T^{-2}) dT = \\ &= a(T_2 - T_1) + \frac{\epsilon}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c'(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1},\end{aligned}$$

за допомогою функцій тепловмісту речовин:

$$Q_{p,T_1 \div T_2} = \Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = H_{T_2} - H_{T_1} + H_o - H_o = (H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_1}^o - H_o^o).$$

Розрахунок ізобарної теплоти нагрівання системи

$$1. Q_{p,T_1 \div T_2} = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{реч.}}} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c'(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \right];$$

$$2. Q_{P, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{реч.}}} \left[(H_{T_2}^{\circ} - H_o^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_o^{\circ}) \right];$$

$$3. Q_{P, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m_{\text{реч.}}}{M_{\text{реч.}}} \cdot \bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2} \cdot (T_2 - T_1);$$

$$4. Q_{P, T_1 \rightarrow T_2} = m_{\text{реч.}} \cdot \bar{C}_{P, \text{уд.}, T_1 \rightarrow T_2} \cdot (T_2 - T_1);$$

5. $Q_{P, T_1 \rightarrow T_2, \text{смеси}} = n_1 \cdot Q_1 + n_2 \cdot Q_2 + \dots + n_i \cdot Q_i$, где Q_i и n_i – відповідно молярна теплота нагрівання і число моль i -го компонента суміші.

Розрахунок ізохорної теплоти нагрівання системи

$$1. Q_{V, T_1 \rightarrow T_2} = m_{\epsilon - \text{ва}} \cdot \bar{C}_{V, \text{уд.}, T_1 \rightarrow T_2} \cdot (T_2 - T_1);$$

$$2. Q_{V, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m_{\epsilon - \text{ва}}}{M_{\epsilon - \text{ва}}} \cdot \bar{C}_{V, T_1 \rightarrow T_2} \cdot (T_2 - T_1);$$

$$3. Q_{V, T_1 \rightarrow T_2} = Q_{P, T_1 \rightarrow T_2} - P \cdot \Delta V = Q_{P, T_1 \rightarrow T_2} - \Delta nRT.$$

Таблиця 2 - РОЗРАХУНОК ТЕПЛОЄМКОСТІ РЕЧОВИНИ

Вид теплоємкості	Тип процесу	
	ізобарний	ізохорний
Істинна молярна [Дж/моль·К]	$C_{P, T} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + c' \cdot T^{-2}$, ($T > 298 \text{ K}$)	$C_{V, T} = C_{P, T} - R$ (газы) $C_{V, T} \approx C_{P, T}$ (тв., ж.)
Істинна питома [Дж/Кг·К]	$C_{P, \text{уд.}, T} = C_{P, T} / M_{\text{реч.}}$	$C_{V, \text{уд.}, T} = C_{V, T} / M_{\text{реч.}}$
Середня молярна [Дж/моль·К]	$\bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2) +$ $\bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{(H_{T_2}^{\circ} - H_o^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_o^{\circ})}{T_2 - T_1}$	$\bar{C}_{V, T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2} - R$ (гази) $\bar{C}_{V, T_1 \rightarrow T_2} \approx \bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2}$ (тв., ж.)
Середня питома [Дж/Кг·К]	$\bar{C}_{P, \text{пит.}, T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{P, T_1 \rightarrow T_2} / M_{\text{реч.}}$	$\bar{C}_{V, \text{пит.}, T_1 \rightarrow T_2} = \bar{C}_{V, T_1 \rightarrow T_2} / M_{\text{реч.}}$

Лекція 2 ТЕРМОХІМІЯ

План лекції

1. Загальні положення. Тепловий ефект реакції
2. Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій
3. Залежність теплових ефектів реакції від температури. Закон Кірхгофа
4. Другий закон термодинаміки. Ентропія, властивості, методи розрахунку

1. Загальні положення. Тепловий ефект реакції

При хімічних перетвореннях відбувається зміна хімічних зв'язків, що призводить до перерозподілу енергії між молекулами. Загальним результатом такого перерозподілу енергії в системі під час хімічної реакції є виділення або поглинання теплоти. Вивченням теплот хімічних реакцій займається термохімія. В коло її задач входять: експериментальне визначення теплових ефектів, їх порівняння і систематика, а також установлення закономірностей, що дозволяють визначити теплові ефекти процесів, в яких їх експериментальне визначення неможливе. Термохімія має як теоретичне, так і практичне значення. Знання теплових ефектів необхідне для розрахунків хімічної рівноваги, а в технологічній практиці теплові ефекти потрібні при складанні теплових балансів металургійних процесів.

З першого закону термодинаміки випливає, що для ізохорних процесів $Q_V = \Delta U$, а для ізобарних процесів $Q_P = \Delta H$. Таким чином, **теповим ефектом реакції називається зміна ентальпії при сталому тиску або внутрішньої енергії при сталому об'ємі системи, розрахована на стехіометричні кількості реагуючих речовин.**

Зміну ентальпії називають ізобарним тепловим ефектом реакції (ΔH), а зміну внутрішньої енергії – ізохорним тепловим ефектом (ΔU). Співвідношення між ними описуються рівняннями:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$ – зміна числа моль газоподібних речовин в реакції; n_1 і n_2 – число моль початкових та кінцевих газів; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T – температура, при якій протікає реакція, К.

Для систем, в яких реагують лише конденсовані (тверді і рідкі) речовини, зміна об'єму мала, $P\Delta V \rightarrow 0$ і $\Delta H \approx \Delta U$. При 0 К $\Delta nRT = 0$ і $\Delta H_0 = \Delta U_0$.

Тепловий ефект реакції залежить від природи і агрегатного стану реагуючих речовин та температури. Часто користуються стандартним тепловим ефектом реакції - ΔH_{298}^0 . Це тепловий ефект реакції при стандартних умовах: $T = 298$ К, $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Вважають також, що реакція протікає з участю речовин, стійких за даних умов. Стандартні теплові ефекти багатьох реакцій визначені і наводяться в довідниках. В системі одиниць СІ за одиницю вимірювання теплового ефекту реакції взято джоуль (Дж).

Якщо реакція протікає з виділенням теплоти, її називають екзотермічною. Для неї $\Delta H < 0$. Якщо ж реакція супроводжується поглинанням теплоти, її називають ендотермічною. Для ендотермічних реакцій $\Delta H > 0$.

Тепловий ефект і теплота реакції не завжди співпадають. Тільки при умовах, коли **корисна робота процесу W' дорівнює нулю**, тепловий ефект і теплота процесу співпадають. Якщо ж $W' \neq 0$, $\Delta H \neq Q_P$.

В термохімії користуються так званими **термохімічними рівняннями**. Це рівняння хімічних реакцій з обов'язковим наведенням величин теплових ефектів, наприклад



З огляду на те, що теплові ефекти реакцій залежать від агрегатного стану і кристалічної модифікації реагуючих речовин, в термохімічних рівняннях необхідно приводити відповідні вказівки.

З термохімічними рівняннями можна проводити різні математичні вправи (додавання, віднімання і т.д.). Такі ж математичні вправи здійснюють і з величинами теплових ефектів реакцій.

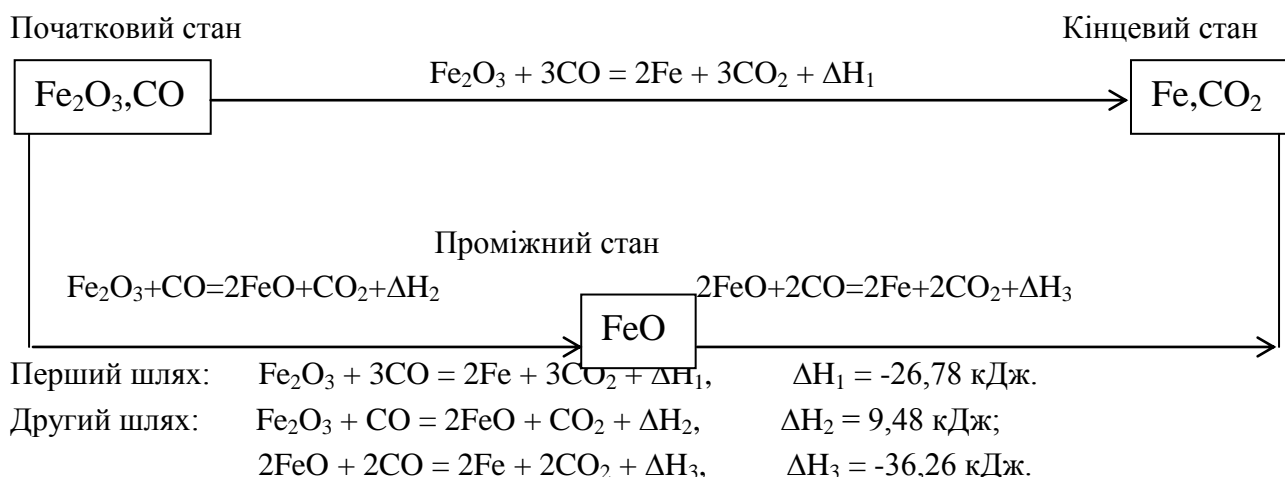
2. Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій

Термохімія базується на двох законах – Гесса і Кірхгофа.

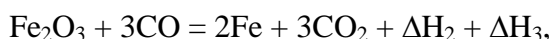
Г.Гесс у 1836 році, ще до того, як було сформульоване перше начало термодинаміки, відкрив основний закон термохімії, названий законом сталості сум теплоти: **тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції (від проміжних реакцій), а залежить лише від виду та стану початкових і кінцевих речовин.**

Слід зазначити, що це формулювання має сенс тільки за умов, що хімічна реакція здійснюється **при сталих тиску або об'ємі**, коли незалежність від шляху процесу може бути розповсюджена і на теплоти процесу.

Проілюструємо закон Гесса на реакціях відновлення оксидів заліза до заліза оксидом вуглецю (II), що відбуваються у доменному процесі. Відновлення оксиду заліза (III) можливе як безпосередньо до заліза, так і через проміжну стадію утворення оксиду заліза (II). Наведемо схему процесів.



При складанні реакцій другого шляху, одержуємо термохімічну реакцію



яка тотожна реакції, що здійснена першим шляхом. Отже і теплові ефекти реакцій однакові. Тому можна записати

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

що підтверджується чисельними розрахунками. Дійсно,

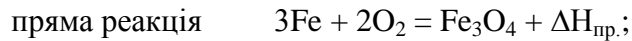
$$-26,78 = 9,48 + (-36,26) = -26,78.$$

Закон Гесса має велике значення, бо дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це особливо важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій, що відбуваються в умовах високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його наслідками, основними з яких є такі:

- **Теплові ефекти прямої і зворотної хімічних реакцій однакові за величиною та протилежні за знаком**

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{зв.}}$$

Проілюструємо цей наслідок на прикладі реакції, що відбувається при корозії заліза:



При складанні рівнянь реакцій, одержуємо:

$$\Delta H_{\text{пр.}} + \Delta H_{\text{зв.}} = 0,$$

тобто

$$\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{зв.}}$$

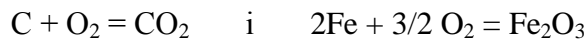
Наступні наслідки з закону Гесса дозволяють обчислити стандартні теплові ефекти реакцій, користуючись деякими термодинамічними характеристиками, величини яких відомі.

- **Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі стандартних теплот утворення кінцевих речовин (продуктів) мінус алгебраїчна сума стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин**, тобто

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0,$$

де n_i – кількість моль i -ої речовини (стехіометричний коефіцієнт перед даною речовиною в рівнянні реакції); $\Delta H_{f,298,i}^0$ – стандартна теплота утворення i -ої речовини, кДж/моль.

Теплотою утворення сполуки називається тепловий ефект реакції утворення одного моль даної сполуки з відповідних простих речовин (але не атомів). Наприклад, теплоти реакцій



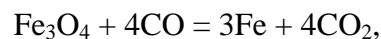
є теплотами утворення CO_2 і Fe_2O_3 , а теплоти реакцій



не є теплотами утворення CO_2 і FeO , бо CO – складна речовина, а O – атом кисню.

Звичайно користуються стандартними теплотами утворення речовин – $\Delta H_{f,298}^0$, які для багатьох сполук визначені і наводяться у довідниках. Для простих речовин (C , Fe , Cu , Mn , O_2 , H_2 тощо) стандартні теплоти утворення дорівнюють нулю. За одиницю вимірювання теплот утворення в системі СІ взято Дж/моль (кДж/моль).

Тепловий ефект реакції



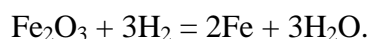
визначений за допомогою стандартних теплот утворення реагуючих речовин, складатиме

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 3\Delta H_{f,298,\text{Fe}}^0 + 4\Delta H_{f,298,\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{f,298,\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - 4\Delta H_{f,298,\text{CO}}^0 = \\ &= 3 \cdot 0 + 4(-393,51) - (-1117,13) - 4(-110,53) = -14,79 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

3. Залежність теплових ефектів реакцій від температури. Закон Кірхгофа

Здебільшого металургійні процеси проводяться не при кімнатній (298 К), а при значно вищих температурах, оскільки реакції окислення-відновлення і розкладу при низьких температурах протікають дуже повільно.

Тому стає задача визначати теплові ефекти реакцій при будь-яких температурах. Це можна зробити за законом Кірхгофа. Вивід закону проведемо, використавши реакцію відновлення заліза з оксидів воднем



Як вище вказувалось, тепловий ефект реакції – це зміна ентальпії системи у ході реакції. Тому

$$\Delta H = 2H_{Fe} + 3H_{H_2O} - H_{Fe_2O_3} - 3H_{H_2}.$$

Візьмемо диференціал рівняння по температурі при сталому тиску і одержимо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p &= 2\left(\frac{\partial H_{Fe}}{\partial T}\right)_p + 3\left(\frac{\partial H_{H_2O}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_{Fe_2O_3}}{\partial T}\right)_p - 3\left(\frac{\partial H_{H_2}}{\partial T}\right)_p = \\ &= 2C_{p,Fe} + 3C_{p,H_2O} - C_{p,Fe_2O_3} - 3C_{p,H_2} = \Delta C_{p,i} \end{aligned}$$

або

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_{p,i},$$

де $\Delta C_{p,i}$ - зміна теплоємності у ході реакції, яку можна визначити за рівнянням

$$\Delta C_{p,i} = \sum n_i C_{p,кін.,i} - \sum n_i C_{p,поч.,i}.$$

Останнє рівняння є законом Кірхгофа в диференціальній формі: **температурний коефіцієнт ізобарного теплового ефекту реакції** $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ **дорівнює зміні ізобарної теплоємності реакції.**

Аналіз рівняння свідчить про складну залежність теплового ефекту реакції від температури. Дійсно, якщо $\Delta C_{p,i} > 0$ і величина $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$, тобто з ростом температури тепловий ефект реакції збільшується. Якщо $\Delta C_{p,i} < 0$, то і $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$. Отже з ростом температури тепловий ефект реакції зменшується. Нарешті, при $\Delta C_{p,i} = 0$ і величина $\frac{d\Delta H}{dT} = 0$. У цьому випадку температура на тепловий ефект реакції не впливає.

Закон Кірхгофа в диференціальній формі дозволяє лише якісно оцінити вплив температури на тепловий ефект реакції. Щоб мати змогу кількісно обчислювати теплові ефекти при будь-яких температурах, треба проінтегрувати рівняння (3.5) в межах температур від T_1 до T_2 :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_{p,i}; \quad d\Delta H = \Delta C_{p,i} \cdot dT; \quad \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,i} \cdot dT; \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,i} \cdot dT.$$

Рівняння відоме як закон Кірхгофа в інтегральній формі: **тепловий ефект реакції при будь-якій температурі (T_2) дорівнює тепловому ефекту цієї реакції при певній температурі (T_1), плюс інтеграл Кірхгофа.**

На практиці найчастіше беруть $T_1 = 298$ К, бо стандартні теплові ефекти багатьох реакцій відомі, а при потребі їх можна визначити за законом Гесса. Тому закон Кірхгофа можна представити рівнянням

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{p,i} \cdot dT.$$

Розв'язати інтеграл Кірхгофа можна двома методами. Перший метод полягає в використанні емпіричного ступеневого ряду теплоємності

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT =$$

$$= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c'(T - 298)}{T \cdot 298},$$

де Δa , Δb , Δc і $\Delta c'$ – зміна коефіцієнтів емпіричного ступеневого ряду у ході реакції, яку можна визначити за рівнянням:

$$\Delta a = \sum n_i a_{кин.,i} - \sum n_i a_{поч.,i};$$

$$\Delta b = \sum n_i b_{кин.,i} - \sum n_i b_{поч.,i} \text{ і т.д.}$$

При обчисленні інтегралу Кірхгофа за другим методом користуються функціями тепловмісту реагуючих речовин

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_0^0) - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0),$$

де $\Delta(H_T^0 - H_0^0)$ і $\Delta(H_{298}^0 - H_0^0)$ – зміна функцій тепловмісту у ході реакції, яку можна визначити за рівняннями:

$$\Delta(H_T^0 - H_0^0) = \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_{кин.,i} - \sum n_i (H_T^0 - H_0^0)_{поч.,i};$$

$$\Delta(H_{298}^0 - H_0^0) = \sum n_i (H_{298}^0 - H_0^0)_{кин.,i} - \sum n_i (H_{298}^0 - H_0^0)_{поч.,i}.$$

Якщо в інтервалі температур від 298 до T К є фазові перетворення, обчислення теплового ефекту треба вести за рівнянням, в якому всі можливі фазові перетворення враховані. При користуванні рівнянням необхідно врахувати теплоти фазових перетворень, а також зміну теплоємності речовини, що при цьому відбувається. У цьому випадку рівняння набуває вигляду

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{нл.}} \Delta C_{p(m)} \cdot dT + Q_{нл.} +$$

$$+ \int_{T_{нл.}}^{T_{кип.}} \Delta C_{p(p),i} \cdot dT + Q_{кип.} + \int_{T_{кип.}}^T \Delta C_{p(z),i} \cdot dT.$$

4. Другий закон термодинаміки. Ентропія, властивості, методи розрахунку

Загальні положення. Формулювання II закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки встановлює енергетичний баланс у всіх можливих процесах, але він не визначає, в якому напрямку пройдуть самодовільні процеси. Так за цим законом однаково можливий процес переходу теплоти від гарячого тіла до холодного і навпаки. Однак на практиці, в повсякденному житті, можна впевнитись у тому, що процеси в природі мають певний напрям. Закономірності цієї спрямованості процесів і визначає другий закон термодинаміки. Він встановлює можливість, напрямок і межу протікання процесів.

Як і перший закон термодинаміки, другий закон не може бути виведений теоретично із якихось інших законів, а є узагальненням досвіду всього людства.

Історично другий закон термодинаміки був сформульований раніш за перший. Основні його положення є в роботах М.Ломоносова (1747р.), С.Карно (1824р.), Клаузіуса

(1850р.), Томсона (1854р.). В кінці XIX століття Максвелл, Больцман і Гіббс встановили статистичний характер другого закону. У сучасному вигляді закон дозволяє визначити:

- які з процесів системи за даних умов можуть протікати самодовільно;
- яку кількість роботи можна отримати при цьому;
- яка межа самодовільної течії процесу;
- якими повинні бути зовнішні умови (P, T тощо), щоб певний процес проходив у потрібному напрямку;
- яку кількість роботи треба витратити, щоб провести процес у негативному напрямку, та як впливають зовнішні умови на кількість цієї роботи.

При вивченні процесів слід розрізняти позитивний та негативний напрямок процесів.

Позитивний напрямок – це напрямок, в якому процес протікає **самочинно**, без витрати зовнішньої енергії, і при цьому може відбуватися робота. Система при позитивних процесах наближається до стану рівноваги.

Негативний напрямок – це напрямок, в якому процес не може протікати самочинно, без витрати зовнішньої енергії. Негативний напрямок віддаляє систему від стану рівноваги. Негативний напрямок процесу не завжди можна здійснити, бо є гранично необоротні процеси – вибух, біологічне старіння.

Розглянемо питання оборотності процесів.

Обернення процесу – це повернення системи із кінцевого стану (2) в вихідний стан (1) тим же шляхом, через ті ж самі проміжні стадії (реакції). Наприклад, зарядження розрядженого акумулятора, зворотна хімічна реакція тощо.

Оборотність процесу – це можливість його обернення без залишкових змін у навколишньому середовищі. Тобто не тільки система, але й навколишнє середовище повертається у вихідний стан. Очевидно, що всі реальні фізичні і хімічні процеси необоротні. Але є як гранично необоротні процеси, так і процеси різного ступеня необоротності (оборотності).

Оборотність процесу – це ідеальний, граничний стан системи. Оборотними можуть бути тільки рівноважні процеси. **Рівноважною називається система**, що перебуває в незмінному стані, до того ж ця незмінність не обумовлена зовнішніми процесами. Якщо ж незмінний стан системи обумовлений зовнішніми процесами – така система називається стаціонарною. Особливостями рівноважного оборотного процесу є:

- двобічність процесу, тобто можливість обернення процесу при зміні напрямку дії навколишнього середовища на систему;
- нескінченна повільність процесу (незмінний стан у часі);
- рівність сил, що діють на систему ззовні і сил, що протидіють цьому з боку системи;
- рівність температур системи і навколишнього середовища;
- максимальна кількість роботи, що вироблена системою.

Історично склалось декілька формулювань другого закону термодинаміки. Всі вони свідчать про існування самочинних і вимушених процесів і виражають різницю між ними. Більш загальними є такі формулювання.

Постулат Клаузіуса: теплота не може самочинно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

Постулат Томсона: неможливим є процес, єдиним наслідком якого є перетворення теплоти в роботу.

Постулат Планка: будь-яка форма енергії може повністю перетворюватися в теплоту, але теплота перетворюється в інші види енергії лише частково.

Постулат Оствальда: неможливо створити вічний двигун другого роду, тобто машину, яка б повністю перетворювала підведену до неї теплоту в роботу.

Очевидно, що всі формулювання другого закону є еквівалентними і вказують на неможливість самодовільного протікання певних процесів.

Методи визначення можливості і напрямку самочинних процесів. Ентропія

Перший метод – **метод факторів інтенсивності**. Інтенсивними факторами можуть бути тиск, температура тощо. За цим методом самодовільні процеси можуть проходити в напрямку вирівнювання певного фактора інтенсивності. Рівновазі відповідає однакове значення цього фактора у всіх частинах системи.

Метод факторів інтенсивності є обмеженим. Він не придатний для визначення напрямку процесів в однорідних системах, де фактори інтенсивності однакові, наприклад, в хімічних реакціях.

Більш загальним є **метод термодинамічних функцій**. Він полягає в тому, що для конкретних умов існування певної термодинамічної системи підбирається термодинамічна функція стану системи, яка при протіканні самодовільного процесу збільшується (або зменшується) і в стані рівноваги досягає екстремального значення.

Клаузіус показав, що для **ізолюваних** систем такою функцією може бути **ентропія (S)**.

Ентропія системи – це функція стану системи, диференціал якої (dS) для елементарного рівноважного (оборотного) процесу дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), що підведена системі, до абсолютної температури системи

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Для нерівноважного (необоротного, самочинного) процесу

$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$

Ентропія залежить від хімічної природи речовин і температури. Згідно з **постулатом Планка**, ентропія індивідуальної кристалічної речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю: $S_0 = 0$. Із зростанням температури ентропія збільшується, а при фазових перетвореннях збільшується стрибкоподібно. Ентропію речовини при стандартних умовах позначають S_{298}^0 . Для багатьох речовин стандартна ентропія визначена і наводиться у довідниках. Одиницею вимірювання ентропії є Дж/(моль·К).

Для ізолюваних систем, де відсутній обмін теплотою з навколишнім середовищем, $\delta Q = 0$. Тоді впливає, що для **оборотних процесів** $dS = 0$ (тобто ентропія стала), а для **необоротних, самочинних процесів** $dS > 0$ (тобто ентропія у ході процесу зростає).

Таким чином, визначивши зміну ентропії при процесі, можна робити висновок про напрямок процесу. Враховуючи, що ентропія – функція стану системи і dS є повним диференціалом ентропії, можна сформулювати **правила визначення напрямку процесів:**

- **якщо $\Delta S > 0$ (ентропія зростає), то процес протікає самочинно;**

- якщо $\Delta S < 0$ (ентропія зменшується), то **прямий процес самочинно не проходить. Самочинно протікає зворотний процес;**
- якщо $\Delta S = 0$ (ентропія не змінюється), то **система знаходиться у стані рівноваги.**

Методи розрахунків ентропії речовин і зміни ентропії процесів (реакцій)

Зміну ентропії при фазовому перетворенні речовини ($\Delta S_{ф.п.}$) можна визначити за рівнянням

$$\Delta S_{ф.п.} = \frac{Q_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}},$$

де $\Delta H_{ф.п.}$ ($Q_{ф.п.}$) – теплота фазового перетворення, Дж/моль; $T_{ф.п.}$ – температура фазового перетворення, К.

Ентропію речовини при будь-якій температурі можна визначити з наступних міркувань:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad C_p = \frac{\delta Q}{dT}; \quad \delta Q = C_p \cdot dT; \quad dS = \frac{C_p \cdot dT}{T};$$

$$\int_{298}^T dS = \int_{298}^T \frac{C_p \cdot dT}{T}; \quad S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p \cdot dT}{T}.$$

Останнє рівняння можна розв'язати як за допомогою емпіричного ступеневого ряду

$$S_T = S_{298}^0 + 2,3al g \frac{T}{298} + \epsilon(T - 298) + \frac{c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{c'(T^2 - 298^2)}{2 \cdot T^2 \cdot 298^2},$$

так і через функції тепловмісту і приведеної енергії Гіббса

$$S_T = \frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T} + \left(- \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right),$$

де $\left(- \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)$ - приведена енергія Гіббса, Дж/(моль·К); $(H_T^0 - H_0^0)$ - тепловміст, кДж/моль.

Приведена енергія Гіббса для багатьох речовин наводиться в довідниках.

Якщо в інтервалі температур від 298 до T К має місце фазове перетворення, треба користуватись рівнянням, бо рівняння у цьому випадку набуває вигляду

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{нл.}} \frac{C_{p(m)}}{T} \cdot dT + \frac{Q_{нл.}}{T_{нл.}} + \int_{T_{нл.}}^{T_{куп.}} \frac{C_{p(p)}}{T} \cdot dT + \frac{Q_{куп.}}{T_{куп.}} + \int_{T_{куп.}}^T \frac{C_{p(z)}}{T} \cdot dT.$$

Наведені рівняння визначення ΔS_T придатні як для оборотних, так і необоротних процесів. Це є наслідком властивості ентропії як функції стану системи, бо зміна функції стану від шляху процесу не залежить.

Статистичний характер другого закону термодинаміки. Ентропія і ймовірність

Розглядаючи зміну ентропії в різних процесах, можна помітити, що збільшення ентропії завжди супроводжується зростанням хаотичності молекулярного стану. Наприклад, перехід системі з кристалічного в рідкий або газоподібний стани супроводжується зменшенням упорядкування і зростанням хаотичності у розподілі молекул. Одночасно зростає і ентропія системи.

Макроскопічний стан системи є сукупністю мікростанів, в яких беруть участь молекули з різними ознаками. Імовірність кожного макростану пропорційна числу мікростанів, через які він здійснюється. Це число називають термодинамічною імовірністю (W). У 1896 році Больцман дав визначенню ентропії як термодинамічної імовірності

$$S = K \ln W,$$

де K – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹).

Поняття термодинамічної імовірності дозволяє уточнити зміст другого закону термодинаміки. З точки зору статистичної термодинаміки, процеси, що наближають систему до стану рівноваги, відповідають переходу системи від менш імовірних станів до більш імовірних. Процеси, що віддаляють систему від стану рівноваги не є неможливими, але є менш імовірними.

Розрахунки свідчать, що для систем, які складаються з великої кількості частинок, більш імовірний напрямок самочинного процесу абсолютно неминучий, а процеси, що виводять систему з стану рівноваги – практично неможливі. Чим менше число частинок у системі, тим менш строго дотримується це положення. Отже, другий закон термодинаміки справедливий лише для систем з великою кількістю частинок, тобто має статистичний характер.

Лекція 3 ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ СТАНУ СИСТЕМИ ТА ПРОЦЕСІВ. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ. ТЕПЛОВА ТЕОРЕМА НЕРНСТА

План

1. Термодинамічні потенціали. Хімічна спорідненість, методи розрахунку.
2. Хімічна рівновага. Константа рівноваги
3. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари реакції
4. Вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги. Принцип Ле Шательє
5. Вплив температури на константу рівноваги реакції. Рівняння ізохори-ізобари
6. Теплова теорема Нернста. Методи розрахунку константи рівноваги

В ізольованих системах зміна ентропії може служити критерієм напрямку самодовільних процесів. Проте, в металургійній практиці більшість процесів протікає не в ізольованих, а у відкритих системах. Для цих випадків в якості критеріїв напрямку процесів потрібні інші термодинамічні функції. Якщо процеси відбуваються при сталій температурі, то критерієм їх напрямку може служити робота. Важливим є те, що величина роботи дорівнює зміні деякої функції стану системи.

У 1875 році була запропонована Гіббсом у якості критерія напрямку ізобарно-ізотермічних процесів функція стану системи G , яка одержала назву **ізобарно-ізотермічного** (коротко ізобарного) **термодинамічного потенціалу** системи або вільної енергії Гіббса.

$$W' = G_1 - G_2 = - \Delta G,$$

В оборотних процесах максимальна корисна робота при ізобарно-ізотермічних процесах дорівнює зменшенню **ізобарного потенціалу** при двох сталих параметрах (P, T).

Зв'язок ізобарного потенціалу з іншими функціями стану системи описується рівнянням, що виводиться з першого закону термодинаміки.

Для ізобарно-ізотермічного процесу:

$$G = H - TS.$$

Для ізохоро-ізотермічного процесу ($W' = G_1 - G_2 = -\Delta F$):

$$F = H - TS.$$

Якщо вираз $G = H - TS$ записати для ізобарно-ізотермічного процесу, то одержимо рівняння **Гіббса-Гельмгольца**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

яке можна змінити таким чином

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S.$$

Останнє рівняння свідчить, що зміна ентальпії системи складається з двох частин. Перша частина – це зміна ізобарного потенціалу, що дорівнює роботі, яку можна одержати у випадку проведення оборотного процесу. Друга частина $T\Delta S$ – це теплота, що при жодних умовах не може бути перетворена в роботу, але яка при оборотному процесі передається іншій системі або розсіюється в навколишньому середовищі.

З рівняння Гіббса-Гельмгольца видно, що навіть при здійсненні процесу (реакції) в ідеальних умовах оборотності неможливо перетворити всю ентальпію вихідних речовин в роботу. Ту частину енергії, що може бути перетворена в роботу (ΔG), називають вільною (роботоспроможною). $T\Delta S$ називають зв'язаною енергією (нероботоспроможною), оскільки вона не перетворюється в роботу.

Хімічна спорідненість як критерій спрямованості самочинних процесів. Стандартна хімічна спорідненість

Хімічна спорідненість – це здатність речовин реагувати між собою.

Раніше за міру хімічної спорідненості приймали тепловий ефект реакції (ΔH). За принципом Берто-Томсона самочинно можуть протікати лише екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$). Пізніше було показано, що самочинно можуть перебігати і ендотермічні реакції ($\Delta H > 0$).

Зараз за міру хімічної спорідненості приймають зміну ізобарно-ізотермічного термодинамічного потенціалу - ΔG (ΔG часто називають ізобарним потенціалом реакції).

Як було вказано, у системах де температура і тиск сталі, **самочинно можуть протікати процеси**, які супроводжуються зменшенням ізобарного потенціалу системи, тобто такі, для яких $\Delta G < 0$.

Якщо $\Delta G > 0$, то пряма реакція самочинно не проходить (самочинно йде зворотна реакція).

Умовою рівноваги є досягнення деякого **мінімального значення** ізобарного потенціалу ($\Delta G = 0$).

З рівняння Гіббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ випливає, що ΔG залежить не тільки від теплого ефекту реакції, але й від температури та зміни ентропії процесу.

Вант-Гофф показав, що ΔG залежить також від **вихідних та кінцевих** (рівноважних) значень тиску реагуючих речовин. Згідно з рівнянням ізотерми реакції Вант Гоффа

$$\Delta G_T = RT(\Delta \ln P_{\text{вих.}i} - \Delta \ln P_{\text{рівн.}i})$$

або

$$\Delta G_T = RT(\Delta \ln P_{\text{вих.,i}} - \ln K_{p,m}),$$

де $P_{\text{вих.,i}}$ і $P_{\text{рівн.,i}}$ – вихідні та рівноважні (кінцеві) тиски реагуючих речовин; K_p – константа рівноваги реакції.

Початкові (вихідні) тиски (концентрації) реагуючих речовин для однієї і тої ж реакції можуть бути різні. Отже і ΔG буде мати різне значення. Це не зручно, бо не дозволяє порівнювати хімічну спорідненість різних реакцій. Тому звичайно користуються **стандартною хімічною спорідненістю ΔG_T^0** . Це хімічна спорідненість реакцій за умов, коли початкові тиски (концентрації) кожної з вихідних речовин **дорівнюють одиниці**. Тоді $\Delta \ell n P_{\text{вих.,i}} = 0$ і рівняння Вант-Гоффа приймає вигляд

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{p,m} = -2,3RT \lg K_{p,m} \quad (\text{Дж})$$

Методи розрахунку стандартної хімічної спорідненості

Температура не входить в умови стандартної хімічної спорідненості. Звичайно визначають стандартну хімічну спорідненість при 298 К та при будь-якій іншій температурі.

Визначити стандартну хімічну спорідненість реакції при 298 К можна за допомогою стандартних ізобарних потенціалів утворення реагуючих речовин: **стандартна хімічна спорідненість при 298 К дорівнює алгебраїчній сумі стандартних ізобарних потенціалів утворення кінцевих речовин (продуктів реакції) мінус алгебраїчна сума стандартних ізобарних потенціалів утворення вихідних (початкових) речовин, тобто**

$$\Delta G_{298}^0 = \sum n_i \Delta G_{f,298,\text{кін.,i}}^0 - \sum n_i \Delta G_{f,298,\text{поч.,i}}^0,$$

де n_i – кількість моль i -ої речовини; $\Delta G_{f,298}^0$ – стандартний ізобарний потенціал утворення речовини, Дж/моль.

Стандартним ізобарним потенціалом утворення сполуки ($\Delta G_{f,298}^0$) називається ізобарний потенціал реакції утворення одного моль сполуки при $T = 298 \text{ К}$ і $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ з простих речовин (але не з атомів). Величини $\Delta G_{f,298}^0$ для багатьох речовин відомі і наводяться в довідниках. Для простих речовин $\Delta G_{f,298}^0 = 0$. Визначаються $\Delta G_{f,298}^0$ в джоулях на моль (Дж/моль).

В основі розрахунків стандартної хімічної спорідненості при будь-якій температурі лежить рівняння Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T \Delta S_T,$$

яке можна розв'язати двома способами.

Перший спосіб полягає в визначенні ΔH_T і ΔS_T за допомогою емпіричного ступеневого ряду теплоємності. Тоді рівняння Гіббса-Гельмгольца перетворюється в рівняння Тьомкіна-Шварцмана

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}),$$

де M_0 , M_1 , M_2 і M_{-2} – температурні функції, визначені Тьомкіним і Шварцманом.

Температурні функції залежать **тільки від температури**. Їх величини для різних температур наводяться в довідниках.

Якщо ж при визначенні ΔH_T і ΔS_T користуються функціями тепловмісту і приведеною енергією Гіббса (3.9;4.10), то рівняння Гіббса-Гельмгольца набуває вигляду

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) - T\Delta\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right).$$

Таким чином, реакція відновлення кремнію і при 298, і при 1000 К самодовільно проходить у прямому напрямку. З ростом температури стандартна хімічна спорідненість реагуючих речовин зменшується.

2. Хімічна рівновага. Константа рівноваги реакції

Хімічні реакції з будь-якого початкового стану не протікають, як правило, до повного перетворення початкових (вихідних) речовин в продукти. Вони йдуть лише до стану рівноваги.

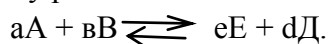
Звичайно при протіканні реакцій в металургійних процесах мають справу зі стійкою рівновагою. Це рівновага, при якій система, виведена із стану рівноваги будь-якою зовнішньою дією, повертається в стан рівноваги при припиненні цієї дії. Головними ознаками стійкої рівноваги є:

- незмінність рівноважного стану при збереженні зовнішніх умов;
- рухливість рівноваги – самодовільне відновлення рівноваги при припиненні зовнішньої дії;
- динамічний характер рівноваги, тобто установа і збереження рівноваги внаслідок рівності швидкостей прямої та зворотної реакцій;
- можливість підходу до стану рівноваги з двох протилежних сторін;
- мінімальне значення ізобарного потенціалу в момент рівноваги.

Константа хімічної рівноваги

Як вже зазначалось, стан рівноваги настає не від того, що хімічна реакція зупинилась, а тому що швидкість прямої і зворотної реакцій стають рівними.

Розглянемо оборотну хімічну реакцію в загальному вигляді



На підставі закону діючих мас, формулювання і кінетичний вивід якого були дані в 1867 році Гульбергом і Вааге, швидкість реакції пропорційна концентраціям (тискам для газів) реагуючих речовин, взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

Виходячи з цього, швидкість прямої реакції $v_{пр.}$, що протікає зліва направо, дорівнює

$$v_{пр.} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

а швидкість зворотної реакції ($v_{зв.}$), що протікає справа наліво, становить

$$v_{зв.} = K_2 \cdot C_E^e \cdot C_D^d,$$

де K_1 і K_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій; C_A і C_B – рівноважні концентрації початкових речовин А і В, кмоль/м³; C_E і C_D – рівноважні концентрації кінцевих речовин Е і Д, моль/м³; а, в, е і d – відповідно число моль реагуючих речовин А, В, Е і Д за рівнянням реакції.

В момент рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{зв.}};$$

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_E^e C_D^d.$$

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими величинами для кожної оборотної реакції. Тому відношення цих констант також стала величина (**K**), яка називається **константою хімічної рівноваги реакції** і визначається рівнянням

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_E^e \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Таким чином, **константою рівноваги хімічної реакції називається добуток рівноважних концентрацій кінцевих речовин, поділений на добуток рівноважних концентрацій початкових речовин, причому всі концентрації взяті у ступенях, які однакові із стехіометричними коефіцієнтами реакції.**

Константа рівноваги не залежить від концентрацій початкових і кінцевих речовин, але залежить від природи речовин і температури.

Для реакцій, що протікають між газами, константу рівноваги визначають через парціальні тиски реагуючих речовин за таким рівнянням

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b},$$

де P_A і P_B – рівноважні парціальні тиски початкових газів А і В, P_A ; P_E і P_D – рівноважні парціальні тиски кінцевих газів Е і Д, P_A ; а, в, е і d – відповідно число моль реагуючих і утворених газів А, В, Е і Д за рівнянням реакції.

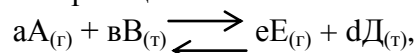
Для оборотної реакції, що протікає в концентрованих розчинах (або між реальними газами), константу рівноваги визначають через активності (або фугітивності) реагуючих речовин, наприклад, рівнянням

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

де a_A , a_B , a_E і a_D – відповідно активності реагуючих речовин А, В, Е і Д.

Така константа рівноваги називається термодинамічною константою рівноваги.

Для оборотної гетерогенної реакції



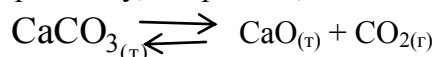
де $A_{(г)}$ і $E_{(г)}$ – газоподібні речовини; $B_{(т)}$ і $D_{(т)}$ – тверді речовини, константа рівноваги дорівнює

$$K_p = \frac{P_E^e}{P_A^a},$$

де P_A і P_E – рівноважні парціальні реагуючих газів А і Е.

Парціальні тиски твердих речовин при даній температурі сталі і не залежать від маси твердих речовин. Тому вони не входять до рівняння константи рівноваги.

Для оборотних реакцій розкладу, наприклад,



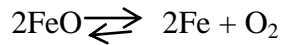
константа рівноваги дорівнює

$$K_p = P_{CO_2},$$

де P_{CO_2} - тиск оксиду вуглецю (IV), що перебуває в рівновазі з карбонатом кальцію.

P_{CO_2} називається тиском (пружністю) дисоціації карбонату кальцію. Температура, при якій тиск (пружність) дисоціації карбонату дорівнює зовнішньому тиску ($1,013 \cdot 10^5$ Па), називається температурою розкладу карбонату кальцію.

Термічний розклад оксидів, наприклад, FeO, протікає за рівнянням



і константа рівноваги реакції дорівнює

$$K_p = P_{\text{O}_2},$$

де P_{O_2} - тиск кисню, що перебуває в рівновазі з оксидом заліза (II) і називається тиском (пружністю) дисоціації оксиду заліза (II).

Температура, при якій пружність дисоціації оксиду дорівнює зовнішньому тиску, називається температурою розкладу оксиду.

Часто концентрація (особливо при реакціях між твердими речовинами, або твердими і рідкими) виражається через мольні частки – N . Мольна частка даної речовини (N_i) дорівнює відношенню числа моль даної речовини (n_i) до загального числа моль всіх компонентів у системі ($\sum n_i$)

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

У такому разі константу рівноваги виражають через мольні частки реагуючих речовин

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b},$$

де N_A , N_B , N_E і N_D – мольні частки початкових (вихідних) і кінцевих (продуктів) речовин. Мольна частка безрозмірна величина.

Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни моль газоподібних речовин, то

$$K_c = K_p = K_N.$$

Для реакцій, що супроводяться зміною числа моль газоподібних речовин, чисельні значення констант рівноваги, що виражені різними способами, розрізняються. Зв'язок між ними легко встановити, використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона для суміші ідеальних газів:

$$P_i = C_i RT;$$

$$P_i = N_i P_{\text{заг.}}$$

де P_i – парціальний тиск даного газу, Па; $P_{\text{заг.}}$ – загальний тиск в системі, Па; R – універсальна газова стала, $8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К; C_i і N_i – концентрація (моль/м³) і мольна частка відповідно.

Враховуючи (6.6), одержуємо співвідношення $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_N (P_{\text{заг.}})^{\Delta n}$,

де Δn – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції ($\Delta n = n_2 - n_1$, де n_1 – число моль вихідних газоподібних речовин; n_2 – число моль кінцевих газоподібних речовин реакції).

Числове значення константи рівноваги залежить від хімічної природи реагуючих речовин і температури, але не залежить від концентрації (P , N) реагуючих речовин. K_N залежить також від загального тиску в системі.

При змішуванні всіх реагуючих речовин (початкових і кінцевих) перебіг реакції може відбуватись у бік утворення продуктів реакції або в бік утворення вихідних речовин. Чисельне значення константи рівноваги є мірою (критерієм) термодинамічної імовірності тієї чи іншої реакції.

Аналізуючи рівняння, можна зробити висновок: чим більша величина константи рівноваги, тим більша концентрація (P, N) продуктів реакції, порівняно з вихідними речовинами, тобто тим більше рівновага реакції зміщена праворуч. І навпаки. Якщо концентрації вихідних і кінцевих речовин однакові (тобто зміщення реакції не відбувається), константа рівноваги дорівнює одиниці.

Таким чином, при визначенні напрямку хімічної реакції можна користуватися правилом:

- якщо $K > 1$, то самочинно протікає пряма реакція, при $K \geq 10^5$ – пряма реакція проходить на 100%;
- якщо $K < 1$, то самочинно проходить зворотна реакція, при $K \leq 10^{-5}$ – зворотна реакція проходить на 100%;
- якщо $K = 1$, швидкості прямої і зворотної реакцій однакові і з будь-якого боку (від вихідних чи від кінцевих речовин) реакція проходить на 50%.

Зміщення стану рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Рівновага є динамічним процесом, бо вона зумовлена одночасним протіканням процесів у двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю.

Зміна одного з факторів, що визначають рівноважний стан, порушує рівновагу. Згодом система самодовільно, без затрати роботи, переходить з нерівноважного стану в рівноважний.

Напрямок переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний, тобто зміщення рівноваги залежно від зміни зовнішніх умов, визначається **принципом Ле-Шательє: якщо змінити одну з умов, при яких система перебуває в стані рівноваги, то рівновага зміщується в напрямі того процесу, який протидіє зробленій зміні.**

При підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти, а при зниженні температури – в бік процесу, що протікає з виділенням теплоти.

При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік меншого об'єму, тобто в бік утворення меншого числа моль газів, а при зменшенні тиску – в бік утворення більшого числа моль газів.

При збільшенні концентрації однієї з початкових (вихідних) речовин рівновага зміщується в бік утворення кінцевих речовин (продуктів), а при зменшенні концентрації вихідної речовини – в бік утворення початкових речовин.

Наприклад, для реакції одержання карбїду заліза: $3\text{Fe}_{(т)} + 2\text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_3\text{C}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$, що проходить з виділенням теплоти ($\Delta H_{298}^0 = -149,84$ кДж), при підвищенні температури рівновага зміщується в бік процесу, що протікає з поглинанням теплоти, тобто ліворуч. Підвищення загального тиску зміщує рівновагу реакції в бік утворення CO_2 , тобто праворуч. І навпаки.

Для реакції одержання міді :

$$2\text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \text{Cu}_2\text{S}_{(т)} = 6\text{Cu}_{(т)} + \text{SO}_{2(г)},$$

що відбувається з поглинанням теплоти ($\Delta H_{298}^0 = 128,96$ кДж), підвищення температури зміщує рівновагу в бік протікання ендотермічного процесу, тобто праворуч. Збільшення загального тиску зміщує реакцію в бік меншого числа моль газів, тобто ліворуч. І навпаки.

Якщо число моль газоподібних речовин у вихідних і кінцевих речовин однакове, зміна тиску не призведе до зміщення рівноваги реакції.

4. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари реакції

Принцип Ле-Шательє дозволяє лише якісно судити про вплив температури на зміщення рівноваги реакції. Визначити вплив температури на величину константи рівноваги можна за **рівнянням ізобари**, яке було відкрите Гіббсом у 1879 році і знайшло широке застосування завдяки працям Вант-Гоффа. Це рівняння виражає залежність константи рівноваги від температури при сталому тиску і має вигляд

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2},$$

де ΔH_T – тепловий ефект реакції, Дж; T – температура, К; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); K_p – константа рівноваги реакції.

З рівняння ізобари виходить, що вплив температури на величину константи рівноваги залежить від знака і величини теплового ефекту реакції. Дійсно, якщо реакція проходить з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$), то підвищення температури супроводжується збільшенням величини константи рівноваги. Для екзотермічних реакцій ($\Delta H < 0$) підвищення температури приводить до зменшення константи рівноваги. Якщо $\Delta H = 0$, температура на величину константи рівноваги не впливає (рис. 1).

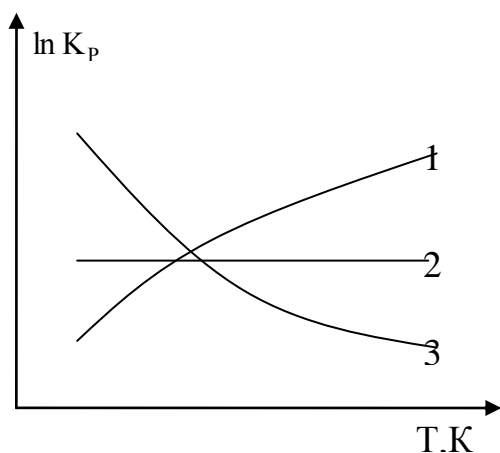


Рис. 1. Залежність $\ln K_p$ від температури: 1. $\Delta H > 0$; 2. $\Delta H = 0$; 3. $\Delta H < 0$

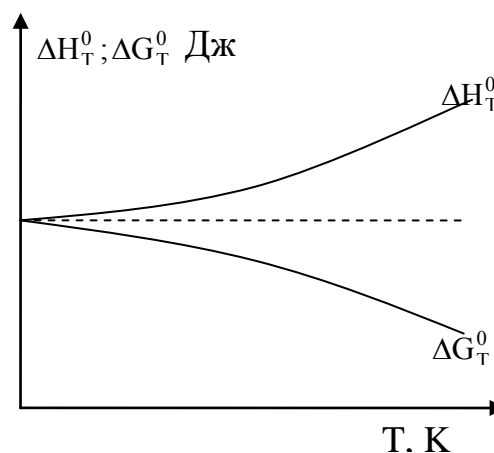


Рис. 2. Залежність ΔH_T^0 і ΔG_T^0 від температури

Для практичних кількісних обчислень треба знати величини констант рівноваги при різних температурах. Тому рівняння ізобари треба інтегрувати. При інтегруванні в межах температур від 0 до T для випадків, коли тепловий ефект залежить від температури (що має місце майже завжди) дістанемо рівняння

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_o^o}{RT} + \int_o^T \frac{\Delta C_p}{RT^2} \cdot dT + B,$$

де В – стала інтегрування, обрахунки якої потребують додаткових постулатів, які не можуть бути одержані на основі першого і другого законів термодинаміки.

Ці постулати одержали назву **теплової теореми Нернста або третього закону термодинаміки**.

5. Теплова теорема Нернста. Методи розрахунку константи рівноваги

Перший закон термодинаміки є загальним законом природи. Він призводить до поняття енергії. Другий закон термодинаміки призводить до понять ентропії та температури (якраз за допомогою цього закону доведено існування абсолютної температури).

Теплова теорема Нернста не вводить нових понять, а лише встановлює граничні властивості знайдених раніше величин – ентропії і теплоємності.

Дослідження залежності ΔH і ΔG різних реакцій від температури аж до температур, близьких до абсолютного нуля, показало, що ці залежності мають вигляд, зображений на рис. 2. Це дозволило Нернсту сформулювати третій закон термодинаміки: **для реакцій, які протікають в конденсованих системах, при наближенні температури до абсолютного нуля криві теплового ефекту і ізобарного потенціалу реакцій зливаються і мають загальну дотичну, що паралельна осі температур (абсцис).**

У математичній формі тепла теорема Нернста має вигляд

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = 0.$$

З теплової теореми випливають наступні важливі наслідки:

- для реакцій, які протікають у конденсованих системах, стала інтегрування дорівнює нулю (**$B = 0$**);

- при абсолютному нулі ентропія і теплоємність будь-якої кристалічної речовини дорівнюють нулю (постулат Планка): **$S_o = 0$ і $C_o = 0$** .

У зв'язку з цим показано, що ніякими процесами неможливо досягти температури рівної нулю кельвіна. Дійсно, оскільки теплоємність речовин при наближенні до нуля прагне теж до нуля, то неможливо повністю відібрати тепло від охолоджуваного тіла і досягти абсолютного нуля.

Слід зазначити, що для реакцій, які проходять з участю газів, тепла теорема не придатна. У цьому випадку **$B \neq 0$** .

Розрахунки константи хімічної рівноваги

В теоретичних розрахунках і на практиці звичайно визначають як константи рівноваги за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$ і $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), так і константи рівноваги при будь-якій температурі.

Константу рівноваги при 298 K ($K_{p,298}$) можна визначити, виходячи з рівняння ізотерми реакції Вант-Гоффа

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3RT}$$

Визначення констант рівноваги реакцій при будь-якій температурі засновано на застосуванні рівнянь ізотерми реакції Вант-Гоффа і Гіббса-Гельмгольца у вигляді:

$$\lg K_{p,m} = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3RT};$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

При визначенні ΔH_T і ΔS_T можна скористатись емпіричним температурним рядом теплоємкості. У цьому випадку дістанемо рівняння Тьомкіна-Шварцмана

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta aM_o + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}).$$

Якщо визначати ΔH_T і ΔS_T за допомогою функцій тепловмісту і приведеної енергії Гіббса, одержимо рівняння

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{2,3RT} + \frac{\Delta(H_{298}^0 - H_o^0)}{2,3RT} + \frac{1}{2,3R} \Delta\left(-\frac{G_T^0 - H_o^0}{T}\right).$$

ЛІТЕРАТУРА:

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия / Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. – М.: Металургия, 1987. – 688 с.
2. Хімічна термодинаміка: Навчальний посібник / Камкіна Л.В., Баркалов В.С., Масленко С.М., Щеглова І.С. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2003. – 75 с.
3. Методичні вказівки до практичних занять та завдання для самостійної роботи з фізичної хімії (розділ «Хімічна термодинаміка»)/ Укладачі: О.М.Арішкевич, Масленко С.М., В.С.Баркалов та інші. – Дніпропетровськ: ДМетІ, 1998. – 67 с.
4. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з дисципліни «Фізична хімія» для студентів напряму 0904 «Металургія» / Укладачі: О.М.Арішкевич, В.С.Баркалов, В.П.Чинчаєва. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2001. -32 с.