

Лекция № 2

1.1 Основные определения и понятия термодинамики

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов, процессов в растворах. Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений.

Исследование химических (биохимических) процессов термодинамическим методом позволяет:

1. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси.
2. Оценить максимально возможный выход продуктов реакции.
3. Подобрать оптимальные условия (P и T) проведения реакции.
4. Определить возможность протекания того или иного процесса (химической реакции) и, как следствие этого, оценить вероятность протекания процесса по тому или иному механизму, отбросив те из них, которые противоречат ее законам.

Объект изучения термодинамики – *термодинамические системы*, т.е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

1.2. Классификация термодинамических систем

I. Наличие или отсутствие в системе фаз, разделенных внутренней поверхностью раздела.

Фаза – это совокупность однородных материальных частей системы, отделенных от других частей поверхностями раздела:

1. *Гомогенная система* – система, которая одинакова и однородна во всех точках и представляет собой одну фазу, например, раствор соли.
2. *Гетерогенная система* – система, состоящая из нескольких фаз, например, вода со льдом.

II. Характер взаимодействия системы с окружающей средой.

1. *Изолированная система* – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, например, водный раствор соли в термосе.
2. *Открытая система* – система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией, например: чай в стакане, живые организмы.

3. *Закрытая система* – система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, например: раствор соли в колбе, закрытой пробкой.

4. *Адиабатически изолированная система* – система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией путем теплообмена.

III. Количество компонентов.

1. *Однокомпонентная система* – система, состоящая из одного компонента, например, вода.

2. *Двухкомпонентная система* – система, состоящая из двух компонентов, например, вода и спирт.

3. *Трехкомпонентная система* – система, состоящая из трех компонентов, например, вода, спирт и сахар и т.д.

Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему. Термодинамическая система характеризуется рядом присущих ей термодинамических свойств (*параметров состояния*):

1. *Экстенсивные параметры*, пропорциональны массе системы или числу частиц и при составлении сложной системы суммируются, например, масса, объем, энергия, энтропия, теплоемкость и т.д.).

2. *Интенсивные параметры* не зависят от массы системы или числа частиц, при составлении сложной системы выравниваются (давление, температура, плотность, концентрация).

Отнесение экстенсивного свойства к единице объема или массы превращает это свойство в интенсивное (мольный объем, плотность, химический потенциал).

Уравнения, связывающие независимые параметры, называются *уравнениями состояния* (уравнение Клапейрона–Менделеева).

Термодинамический процесс – изменение параметров состояния (свойств) системы. Обычно термодинамические процессы проводятся при постоянстве определенных параметров системы:

1. Изотермический ($T = \text{const}$).
2. Изобарный ($P = \text{const}$).
3. Изохорный ($V = \text{const}$).
4. Адиабатический (нет обмена теплотой между системой и внешней средой, $Q = 0$).
5. Изобарно-изотермический ($P, T = \text{const}$).
6. Изохорно-изотермический ($V, T = \text{const}$).
7. Изобарно-изоэнтروпийный ($P, S = \text{const}$).
8. Изохорно-изоэнтропийный ($V, S = \text{const}$).

Круговой процесс (цикл) – процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и, претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние. В этом процессе изменение любого параметра равно нулю.

Термодинамические функции разделяют на:

1) функции состояния – функции, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца);

2) функции перехода, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы (теплота, работа).

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия частиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т.д.), но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия в поле внешних сил.

Работа A – форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Существуют разные виды работы: механическая, электрическая и т.д.

Теплота Q – форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы.

1.3. Первый закон (начало, постулат) термодинамики

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой:

– в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным;
– разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах;

– вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможно построить такую машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Математическое выражение первого закона термодинамики для конечного изменения состояния:

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

где Q – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы; ΔU – изменение внутренней энергии; A – работа. Изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях.

Для бесконечно малого изменения этих величин имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.2)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты; dU – полный дифференциал внутренней энергии системы; δA – бесконечно малое количество работы.

1.4. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах

1. Изохорный процесс ($V = \text{const}$, $dV = 0$)

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.3)$$

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии системы.

2. Изобарный процесс ($P = \text{const}$)

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

В химической термодинамике важное значение имеет термодинамическая функция – энтальпия H (функция состояния), которая связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + PV.$$

Тогда

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.4)$$

Таким образом, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса.

Для бесконечно малого изменения теплоты в изохорном и изобарном процессах можно записать:

$$\delta Q_V = dU; \delta Q_P = dH. \quad (1.5)$$

1.5. Теплоемкость

При термохимических и термодинамических расчетах используются значения теплоемкостей газообразных, твердых и жидких тел.

Теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости. *Удельной теплоемкостью (c)* называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а *молярной теплоемкостью C* – количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

При физико-химических и термодинамических расчетах обычно используют молярную теплоемкость.

Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной теплоемкостью* называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (1.6)$$

где C – молярная теплоемкость, Дж/(моль·К).

Средней молярной теплоемкостью \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.7)$$

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают изобарную (ΔC_P) и изохорную (ΔC_V) теплоемкости:

$$\Delta C_P = \frac{d(\Delta H)}{dT}; \quad \Delta C_V = \frac{d(\Delta U)}{dT}. \quad (1.8)$$

Теплоемкость – экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах обычно табулируют значения молярной теплоемкости с шагом в 100 К, либо приводят величины C_P при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически методами статистической термодинамики, так например, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов – молярная теплоемкость $C_V = \frac{3}{2}R$, для

двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2}R$, где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Для моля идеального газа справедливо соотношение:

$$C_P - C_V = R.$$

1.6. Термохимия. Закон Гесса

Термохимия – раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов.

Основным законом термохимии является закон Гесса, который гласит: *тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции, при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.*

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. для экзотермической реакции $\Delta H_r < 0$ или $\Delta U_r < 0$.

В термодинамике принято описывать любую химическую реакцию *термохимическим уравнением*, в котором приведены исходные вещества и продукты реакции с указанием их агрегатного состояния и кристаллических форм, указаны тепловой эффект реакции и условия ее проведения.

Для реакции, протекающей в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx \Delta U. \quad (1.9)$$

Если в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT), \quad (1.10)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ;

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие «стандартного состояния», которое обозначается надстрочным индексом «0».

Энтальпия реакции с участием веществ, находящихся в стандартном состоянии при температуре T , обозначается $\Delta_r H_T^0$.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции (I)

$$\sum_i n_i A_i = \sum_j n_j B_j \quad (I)$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j n_j \Delta_f H_T^0(B_j) - \sum_i n_i \Delta_f H_T^0(A_i). \quad (1.11)$$

где A_i – исходные вещества, B_j – конечные продукты, n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества $\Delta_f H_T^0$ при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках, а энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре.

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции (I) равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i n_i \Delta_c H_T^0(A_i) - \sum_j n_j \Delta_c H_T^0(B_j). \quad (1.12)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов реакций с участием органических соединений.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергии разрывающихся и образующихся химических связей.

Энергия связи представляет собой долю энергии, которая поглощается при диссоциации молекулы на атомы и приходится на данную связь. Энергия связи всегда положительна.

1.7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Формула Кирхгофа

Для расчета тепловых эффектов при температурах, отличных от 298 К, используется *уравнение Кирхгофа* в дифференциальной форме:

$$\Delta_r C_P = \frac{d(\Delta H)}{dT}, \quad (1.13)$$

где $\Delta_r C_P = \sum_j n_j C_P(B_j) - \sum_i n_i C_P(A_i)$ – разность изобарных теплоемкостей конечных и исходных веществ.

В интегральной форме:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P(T) dT \quad (1.14)$$

Если разница температур $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta C_P = \text{const}$; при большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta C_P(T)$, которая описывается степенными полиномами вида:

$$\Delta C_P(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

Коэффициенты a , b , c и c' для большинства веществ приведены в справочниках.

2. ВТОРОЙ ЗАКОН (НАЧАЛО, ПОСТУЛАТ) ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики позволяет решать большинство проблем химии и химической технологии, связанных с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах, но первый закон термодинамики не позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс; при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия. Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Самопроизвольными, естественными или *положительными процессами* называются процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды. Эти процессы протекают, сопровождаясь уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы, полученной из окружающей среды. Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой и др.

Несамопроизвольными, неестественными или *отрицательными процессами* называют процессы, которые сами собой, без «вмешательства извне», совершаться не могут. Такие процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для этого они требуют взаимодействия извне,

со стороны окружающей среды. Примерами самопроизвольных процессов являются, например, переход теплоты от холодного тела к горячему, переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации, выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и др.

Необратимыми процессами называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду нельзя вернуть в прежнее состояние. При необратимом процессе систему можно вернуть к первоначальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения. Примерами необратимых реакций являются, например, разложение бертолетовой соли, реакции горения соединений.

Обратимыми процессами называют такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние. К обратимым реакциям, например, относится синтез аммиака из водорода и азота, разложение карбоната кальция, окисление диоксида азота до триоксида азота.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но достигнуть нельзя. Некоторые процессы являются истинно необратимыми, т.е. их никаким способом нельзя провести как обратимые.

2.1. Формулировки второго начала термодинамики

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой:

- никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (*Р. Клаузиус*).

- никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (*У. Томсон*).

- невозможно создание вечного двигателя второго рода (*В. Оствальд*).

Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодному телу). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

2.2. Энтропия

Для того, чтобы охарактеризовать способность системы к самопроизвольным превращениям, вводится понятие энтропии.

Существует еще одна формулировка второго закона термодинамики, связанная с энтропией.

Энтропия S – функция состояния, которая обладает следующим свойством:

$$dS \geq \delta Q/T, \quad (2.1)$$

где знак « \geq » относится к обратимым процессам, а знак « $>$ » – к необратимым.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов: статистического и термодинамического. *Статистическое определение* основано на том, что необратимые процессы в термодинамике стремятся перейти в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью (формулой Больцмана):

$$S = k \ln W, \quad (2.2)$$

где k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), W – термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Термодинамическое определение энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$dS = \delta Q_{\text{обр}}/T. \quad (2.3)$$

Для любых адиабатических процессов:

$$dS \geq 0. \quad (2.4)$$

В любой изолированной системе, в которой все процессы протекают без изменения внутренней энергии и объема энтропия системы постоянна, при условии, что в системе протекают только равновесные процессы:

$$dS_{U,V} = 0, \quad (2.5)$$

Если же в изолированной системе имеет место хотя бы один неравновесный процесс, энтропия такой системы возрастает:

$$dS_{U,V} > 0. \quad (2.6)$$

В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии, а в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.

2.3. Изменение энтропии в различных процессах

1. Нагревание или охлаждение при постоянном давлении.

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (2.7)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то уравнение (2.4) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.8)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (2.4) и (2.5) C_P надо заменить на C_V .

2. Изотермическое расширение или сжатие идеальных газов.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.9)$$

или

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.10)$$

3. Фазовые переходы.

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (2.11)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия системы в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$; при этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta S_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно нулю, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

4. Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.

Если два (или более) идеальных газа, находящихся при одинаковом давлении, смешиваются при постоянной температуре, то изменение энтропии каждого из них соответственно с уравнением (2.9) будет равно:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i},$$

где V – общий объем газа после смешения, а V_i – объем газа (i) до смешения.

Суммарное изменение энтропии различных газов окажется равным:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.12)$$

5. Изменение энтропии идеального газа.

Для обратимого процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа расширения справедливо соотношение:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.13)$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (2.14)$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_P \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.15)$$

Эти соотношения применяются в вычислениях изменения энтропии при приведении газа к стандартным условиям.

6. Изменение энтропии при химических реакциях.

Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется стандартной энтропией. Для реакции (I) стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S^0 = \sum_j n_j S^0(B_j) - \sum_i n_i S^0(A_i). \quad (2.16)$$

2.4. Абсолютная энтропия

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается *постулатом Планка (третьим законом термодинамики)*:

При абсолютном нуле ($T \rightarrow 0$) К все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0,$$

где $x = P, V$.

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии. Это утверждение называют *тепловой теоремой Нернста*.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_P от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P(\text{тг})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H^0}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{P(\text{жж})}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{кип}} H^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{P(\text{гг})}}{T} dT .$$

Таким образом, энтропия – критерий возможности самопроизвольного протекания процесса, но только для изолированной системы.

2.5. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики

Математический аппарат термодинамики строится на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов.

$$TdS \geq dU + \delta A, \quad (2.18)$$

или

$$TdS \geq dU + PdV.$$

Это уравнение Дж. Гиббс назвал фундаментальным уравнением термодинамики.

2.6. Характеристические функции.

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Характеристическими функциями (термодинамическими потенциалами) называются функции, если при помощи ее самой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) внутренняя энергия $U(S, V)$,
- 2) энтальпия $H(S, P) = U + PV$,
- 3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$,
- 4) энергия Гиббса $G(T, P) = H - TS = F + PV$.

В скобках указаны естественные переменные для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии, и все они не

имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - PdV, dH = TdS + VdP, dF = -PdV - SdT, dG = VdP - SdT,$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде – только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Если принять, что в системе происходят химические реакции или система открыта, т.е. обменивается с окружающей средой веществом и энергией, то надо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества веществ.

Химический потенциал (μ) характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при массопереносе. Химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент достижения равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.

Зная любой из четырех потенциалов, можно найти все другие термодинамические функции и параметры системы с помощью основного уравнения термодинамики (2.18), а также термодинамические потенциалы позволяют предсказывать направление термодинамических процессов.

Критерии самопроизвольности процессов и равновесия системы в различных условиях представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Критерии самопроизвольности процессов и равновесия системы
в различных условиях

Потенциал	Естественные переменные	Условие само-произвольности	Условия равновесия
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, P = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, P = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при

постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах (автоклавах). О направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре судят по энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) или при постоянных объеме и температуре – по энергии Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использование энтропии в качестве равновесия и направления процесса крайне неудобно.

Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равно максимальной работе, которую может совершить система в этом процессе: $\Delta G = -A_{\text{макс}}$.

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить несколькими способами:

$$1. \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.19)$$

если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре.

2. Для реакции (I) энергия Гиббса равна разности значений энергии Гиббса продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j n_j \Delta_f G_T^0 (B_j) - \sum_i n_i \Delta_f G_T^0 (A_i) \quad (2.20)$$

2.7. Изменение энергии Гиббса в некоторых равновесных процессах

1. Изотермическое сжатие газов.

$$\Delta G = \Delta F = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2.21)$$

2. Изобарный нагрев вещества в небольшом интервале температур.

$$\Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 = (C_P - S_{T_1}^0)(T_2 - T_1) - T_2 C_P \ln(T_2 / T_1) \quad (2.22)$$