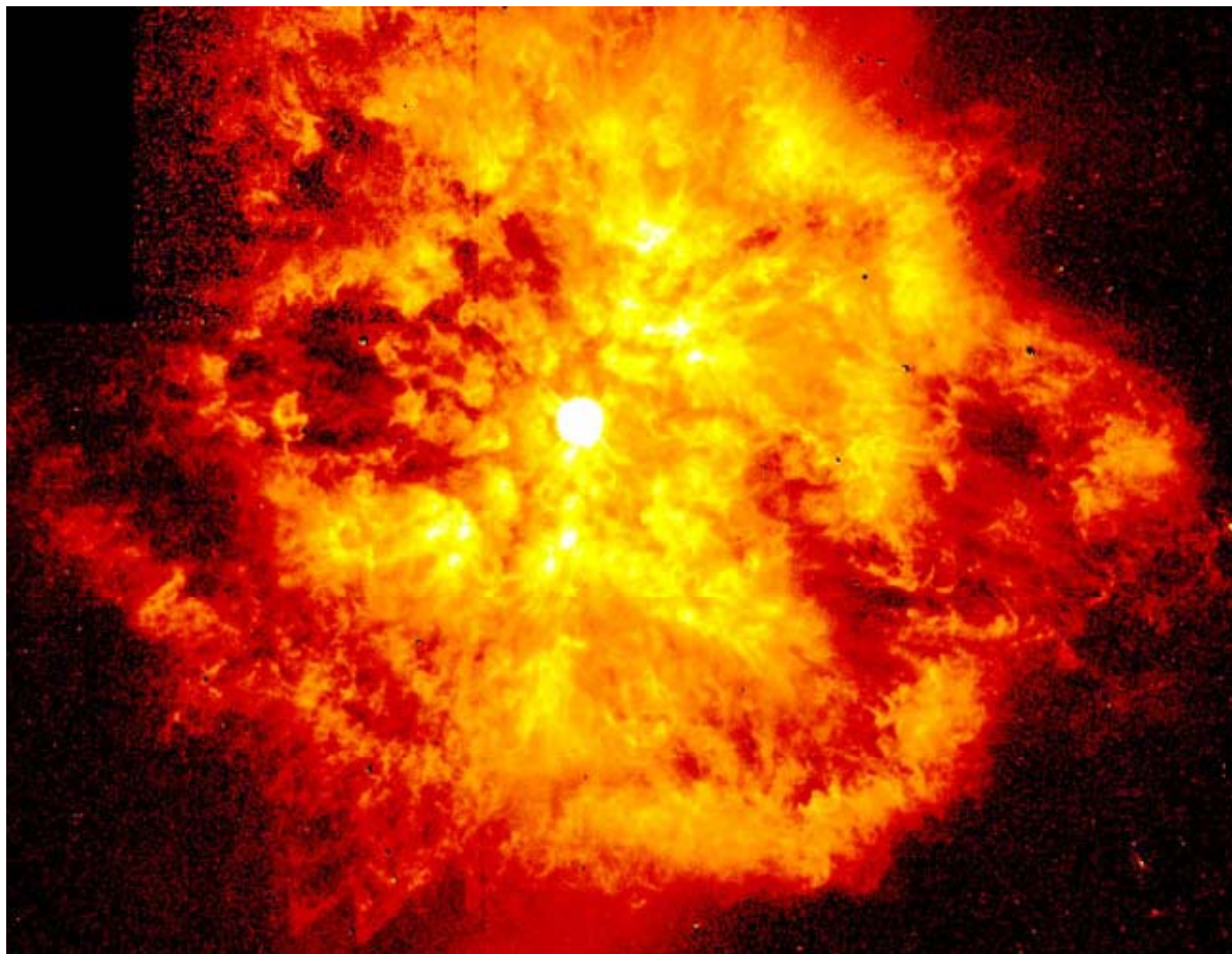




Направление процессов в физико – химических системах (часть 2)

Свободная энергия

Самопроизвольный процесс



Самопроизвольный процесс с

$$\Delta H < 0$$



✓ Аллюмотермия $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$

✓
...



Возрастание энтропии



- при плавлении, испарении, возгонке

$$S^0_{298}(I_2(\text{тв.})) = 117 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(I_2(\text{г})) = 260.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при растворении тв. или ж.

$$S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{тв.})) = 72.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}, S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{р-р})) = 115.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

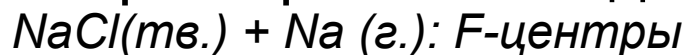
- при усложнении химического состава/"сложности"

$$\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4: 61.5 \rightarrow 110.5 \rightarrow 154.8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

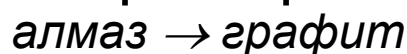
- увеличении количества г/о веществ в реакции

$$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г}), \Delta_r S^0 = S^0(\text{CO}_2(\text{г})) + S^0(\text{CaO}(\text{тв.})) - S^0(\text{CaCO}_3(\text{тв.})) = 231.5 + 40.14 - 23.59 = 248.05 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

- при образовании дефектов и загрязнении кристаллов



- при образовании "рыхлых" кристаллических структур



- при аморфизации кристаллических веществ

$$S_{\text{ромб.}} \rightarrow S_{\text{ж}} \rightarrow S_{\text{аморфн}}$$

- при нагревании веществ

$$S^0_{1000} - S^0_{298}(\text{TiO}_2) = 82.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Процессы «вопреки»

- ✓ $\Delta H < 0$ ($N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$, $\Delta H > 0$)
- ✓ $\Delta S > 0$ (кристаллизация солей из пересыщенных растворов, $\Delta S < 0$)
- ✓ ...





✓ Энтальпийные и энтропийные факторы, обуславливающие самопроизвольность протекания физико-химических процессов – стремление к уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$) и стремление к увеличению энтропии ($\Delta S > 0$)



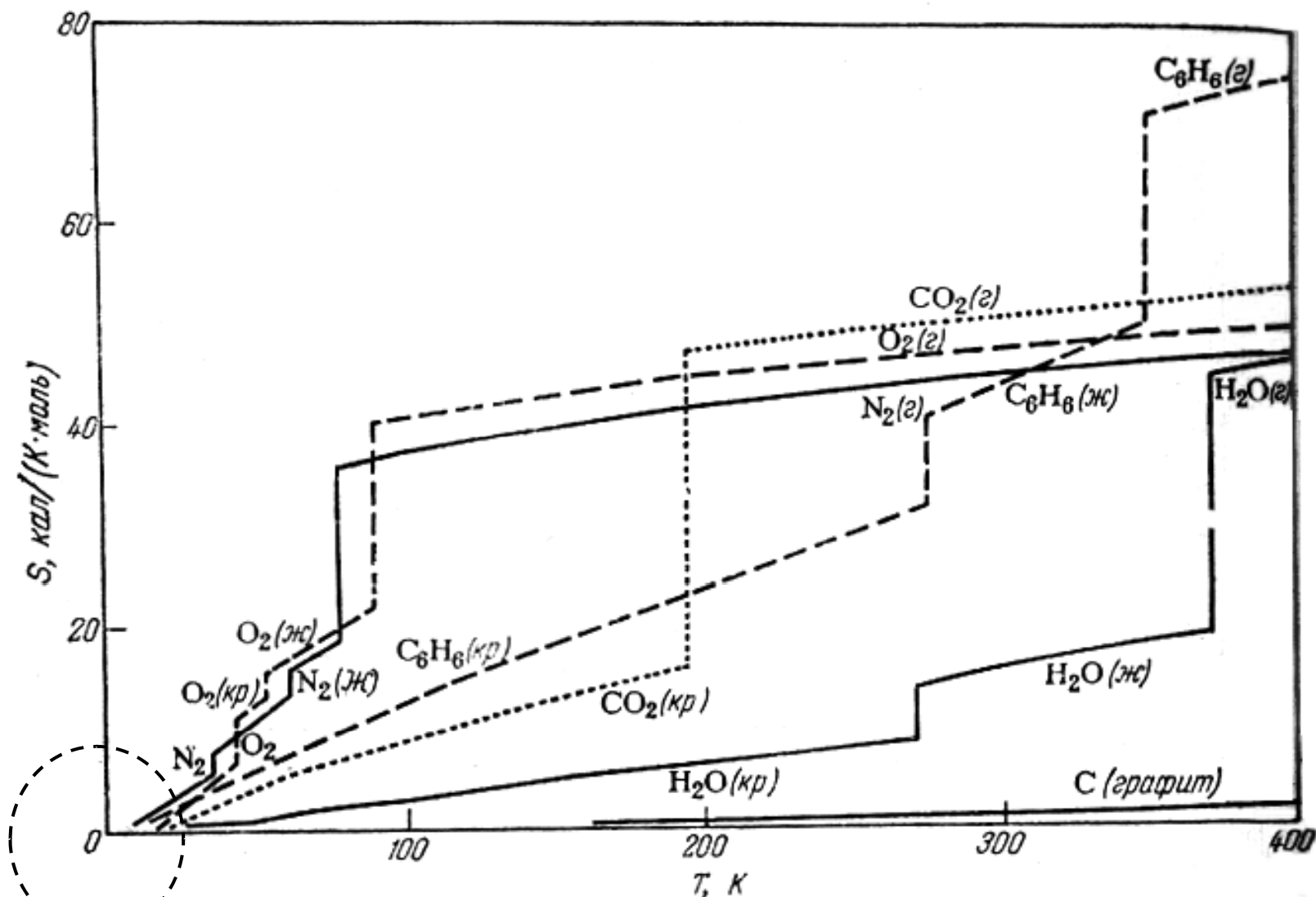
✓ В реальных условиях действуют оба фактора, которые можно сопоставить друг с другом количественно, выразив их в одинаковых единицах

ΔH (Дж/моль), ΔS (Дж/К · моль)

$$\Delta H \sim T \Delta S$$

Равновесное состояние системы

Температурная зависимость



III з.т.

Расчет энтропии



$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C / T) dT + \dots + \sum_i \Delta S_{\text{ф.н.}(i)}$$

1. $C = \text{const}$: $\Delta S = C \ln(T_2/T_1)^*$

2. $C = \text{полином}$ ($T \gg 0\text{K}$)

$C \sim T^3$ (вблизи 0K)

$C=0$ (при 0K , III з.т.)

Для химических реакций:

ΔC - алгебраическая разность
теплоемкостей продуктов и
реагентов (энтропия - функция
состояния!)

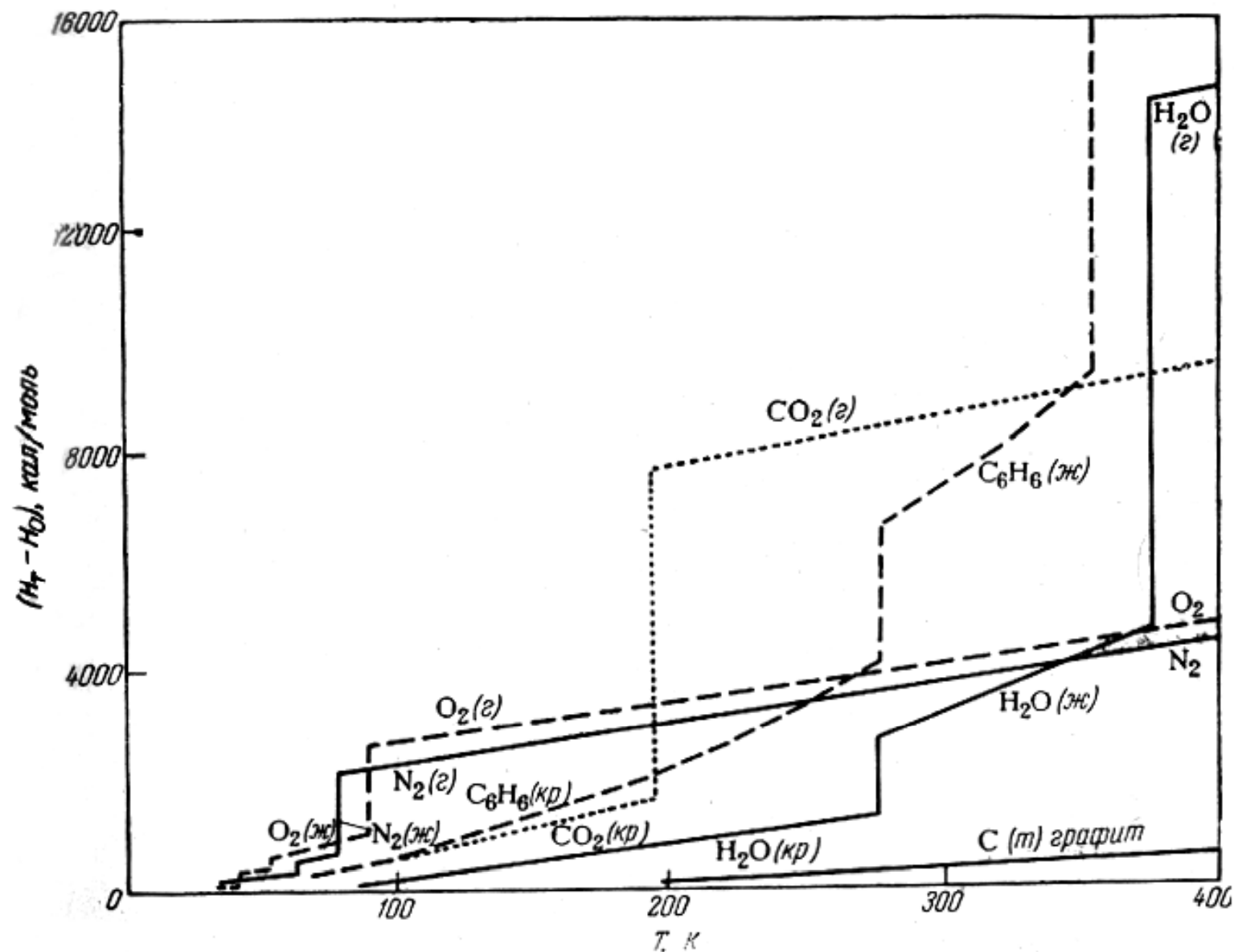
$$\delta Q = C_V dT \quad (V = \text{const})$$

$$\delta Q = C_p dT \quad (p = \text{const})$$

$$dS = \delta Q / T$$

**Ид. газы: $\Delta S = C \ln(T_2/T_1) = R \ln(V_2/V_1) = R \ln(p_1/p_2)$*

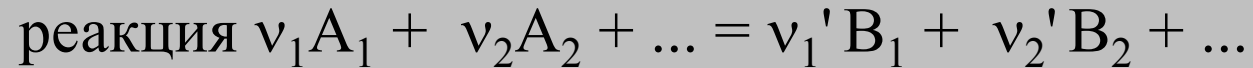
Зависимость ΔH от температуры



Формула Кирхгоффа



Необходимо знать: $\Delta H = f(T)$...



$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{реак}} = \nu_1' H_1' + \nu_2' H_2' + \dots - \nu_1 H_1 - \nu_2 H_2 - \dots$$

$$d(\Delta H)/dT_{p=\text{const}} = \nu_1' (C_p)_1' + \nu_2' (C_p)_2' + \dots - \nu_1 (C_p)_1 - \nu_2 (C_p)_2 - \dots, \text{ т.к.}$$

$$(C_p)_i = d(\Delta H_i)/dT_{p=\text{const}} \longrightarrow \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{pi}$$

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \sum_i \Delta H_{\text{ф.н.}}(i)$$

1. приближение: $\Delta C_p = 0 \rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = 0$
2. приближение: $\Delta C_p = \text{const} \rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p(T_2 - T_1)$
3. приближение: $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots (\dots + \Delta dT^2)$

Характеристические функции



Характеристическая функция - функция состояния системы, посредством которой (или ее производных) могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы

U , $H=U+pV$ (комбинация!), S , ...?

Изолированная система:

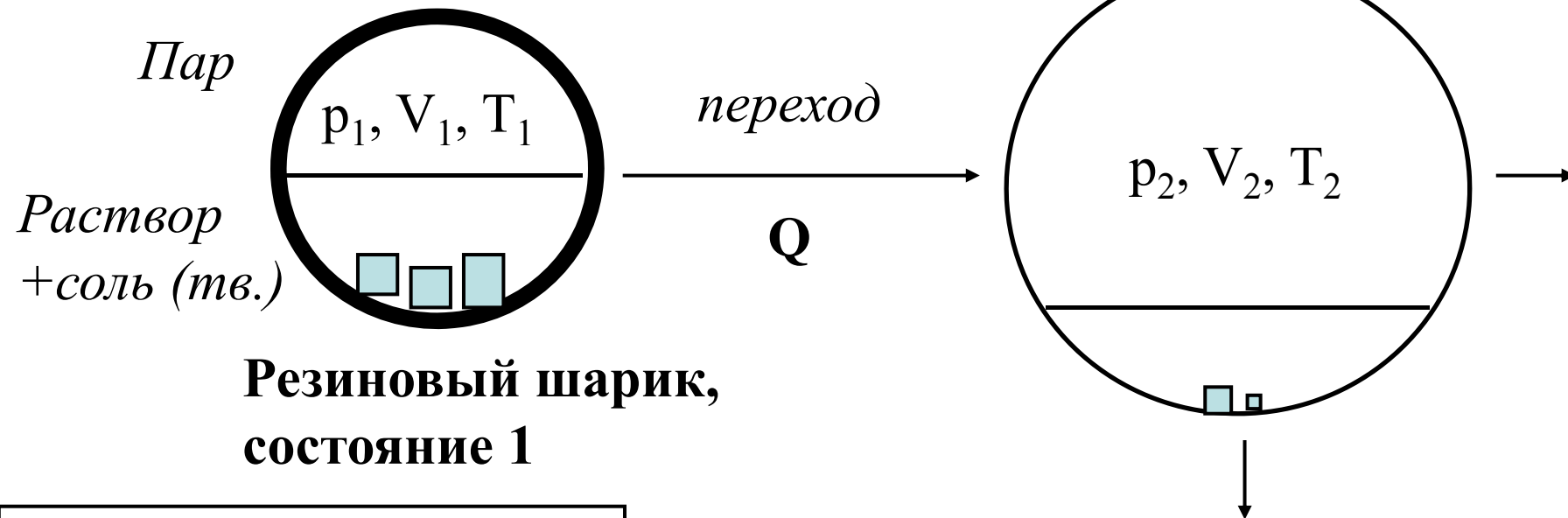
$dS \geq 0$, максимум: $dS=0$, $d^2S < 0$ (самопроизвольные процессы)

- | |
|--|
| <p>1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ - самопроизвольная: $C_{\text{тв.}} + O_{2(\text{г})} = 2CO_{(\text{г})}$</p> <p>2. $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ - НЕсамопроизвольная: $3O_{2(\text{г})} = 2O_{3(\text{г})}$ (эл.разр.)</p> <p>3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ - при <u>высоких T</u>: $Cu_2O_{\text{тв.}} = 4Cu_{\text{тв.}} + O_{2(\text{г})}$</p> <p>4. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ - при <u>низких T</u>: $2NO_{2(\text{г})} = N_2O_{4(\text{г})}$</p> |
|--|

Неизолированные системы:

I + II з.т. + T=const + V=const (или p=const) - Гиббс

Типы работ



Резиновый шарик, состояние 1

Резиновый шарик, состояние 2:

Из т.:

$$Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E$$

$A_{\text{расш.}} = p\Delta V$
 $W = Xdx...$ (упругая, поверхностные силы, электрический потенциал...)
 $E \sim A_{\text{хим.}}$

- изменилась U
- механическая работа расширения против внешн. сил ($A_{\text{расш.}}$)
- работа растяжения оболочки и пр. (W)
- работа перераспределения веществ (E)

Энергия Гельмгольца



- Изохорно-изотермический потенциал = изохорный потенциал = энергия Гельмгольца (**$V=\text{const}$, $T=\text{const}$**)

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{I з.т.:} \\ Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + W + E \end{array}} \xrightarrow{(W=0)} Q = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}}$$
$$T\Delta S = \Delta U + A_{\text{расш.}} + A_{\text{химич.}} \xleftarrow[\text{(равн.)}]{(\Delta S=Q/T \text{ (II з.т.)})}$$

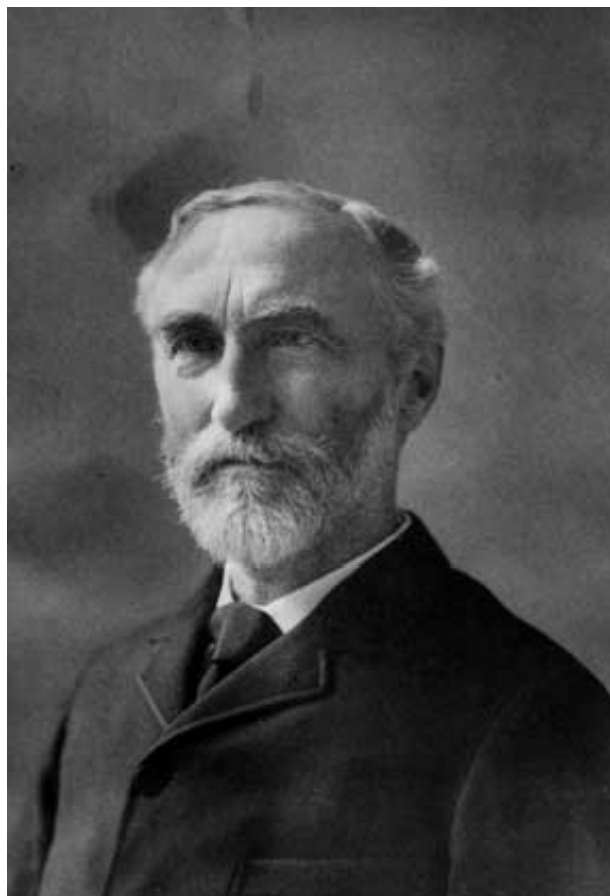
или: $-A_{\text{химич.}} = \Delta U + A_{\text{расш.}} - T\Delta S,$

при $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ $A_{\text{расш.}}=0$: $-A_{\text{химич.}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$

$F \equiv U - TS$ (энергия Гельмгольца),

$U = F + TS$ ("свободная" + "связанная")

Энергия Гиббса



Джозайя-Уиллард Гиббс
(Gibbs J. W.)

11.II.1839 - 28.IV.1903)
100 лет

Изобарно-изотермический потенциал
= изобарный потенциал = энергия
Гиббса (**$p=\text{const}$** , **$T=\text{const}$**)

$$-A_{\text{химич.}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS)$$

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS$$

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \neq \Delta F \text{ (если } V \neq \text{const)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

✓ величина ΔG характеризует ту
часть изменения внутренней
энергии, которая может быть
превращена в полезную работу

Свойства "свободной энергии"



- абсолютное значение неизвестно (U!)
- является функцией состояния (комбинация параметров системы U, S, T, p, V)

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (V=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (p=\text{const}, T=\text{const})$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{\text{прод.}(i)} - \sum_j \nu_j G_{\text{реак.}(j)}$$

- может быть применена к неизолированной системе в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций
- объединяет энергетические и энтропийные характеристики

Критерий протекания процесса



$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\underline{V=\text{const}}, T=\text{const})$$

Самопроизвольный процесс или равновесие:

$$\Delta S \geq Q/T = \Delta U/T \Rightarrow T\Delta S \geq \Delta U \text{ или } \Delta F \leq 0.$$

$$\Delta F \leq 0 \quad (T=\text{const}, V=\text{const})$$

< 0 - самопроизвольный процесс

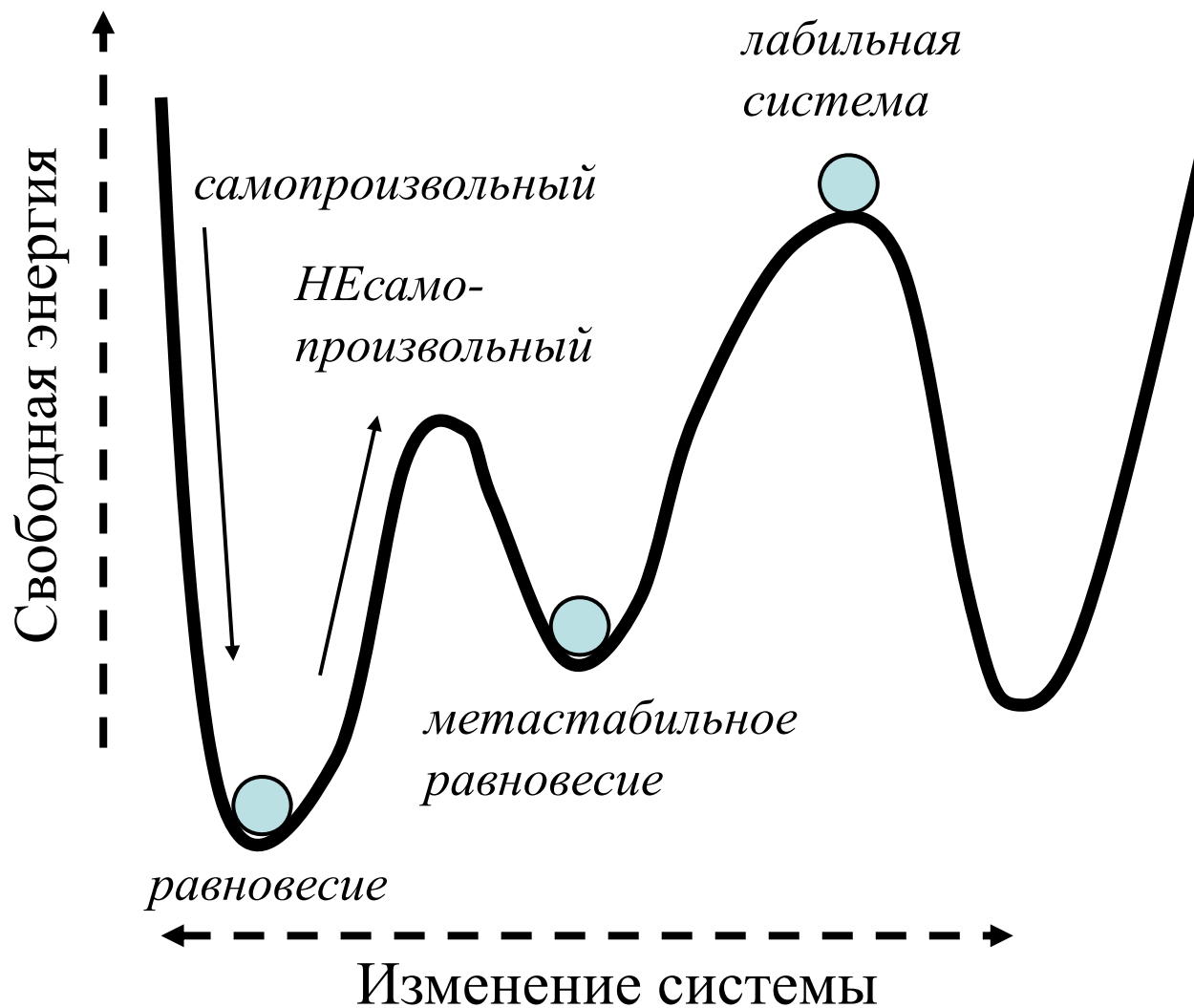
$= 0$ - равновесие

$$\Delta G \leq 0 \quad (T=\text{const}, p=\text{const})$$

< 0 - самопроизвольный процесс

$= 0$ - равновесие

Направление процессов



Смесь идеальных газов



$$TdS = dU + pdV$$

$$dU = nC_v dT, p = nRT/V \text{ (ид. газ),}$$

$$dS = (nC_v/T)dT + (nR/V)dV$$

Интегрирование ($C_v = \text{const}$):

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \text{ или}$$

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) = nC_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(p_2/p_1)$$

$$\text{или } S = C_p \ln T - R \ln p^* + S^*$$

($T_2=T, T_1=1K, p^*=p/p^0, S^*$ - энтропийная постоянная идеального газа (S^0_1))

$$U = \sum_i n_i (C_{V(i)} T + U_{0(i)}) \quad S = \sum_i n_i (C_{p(i)} \ln T - R \ln p_i^* + S_i^*)$$

$$G = U + pV - TS = \dots$$

$$pV = \sum_i n_i RT$$

Химический потенциал



$$\sum_i n_i ((C_{V(i)} T + U_{0(i)} + RT - C_{p(i)} T \ln T - S_i^* T) + RT \ln p_i^*)$$

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^0(\text{ид. газ}, T) + RT \ln p_i^*)$$

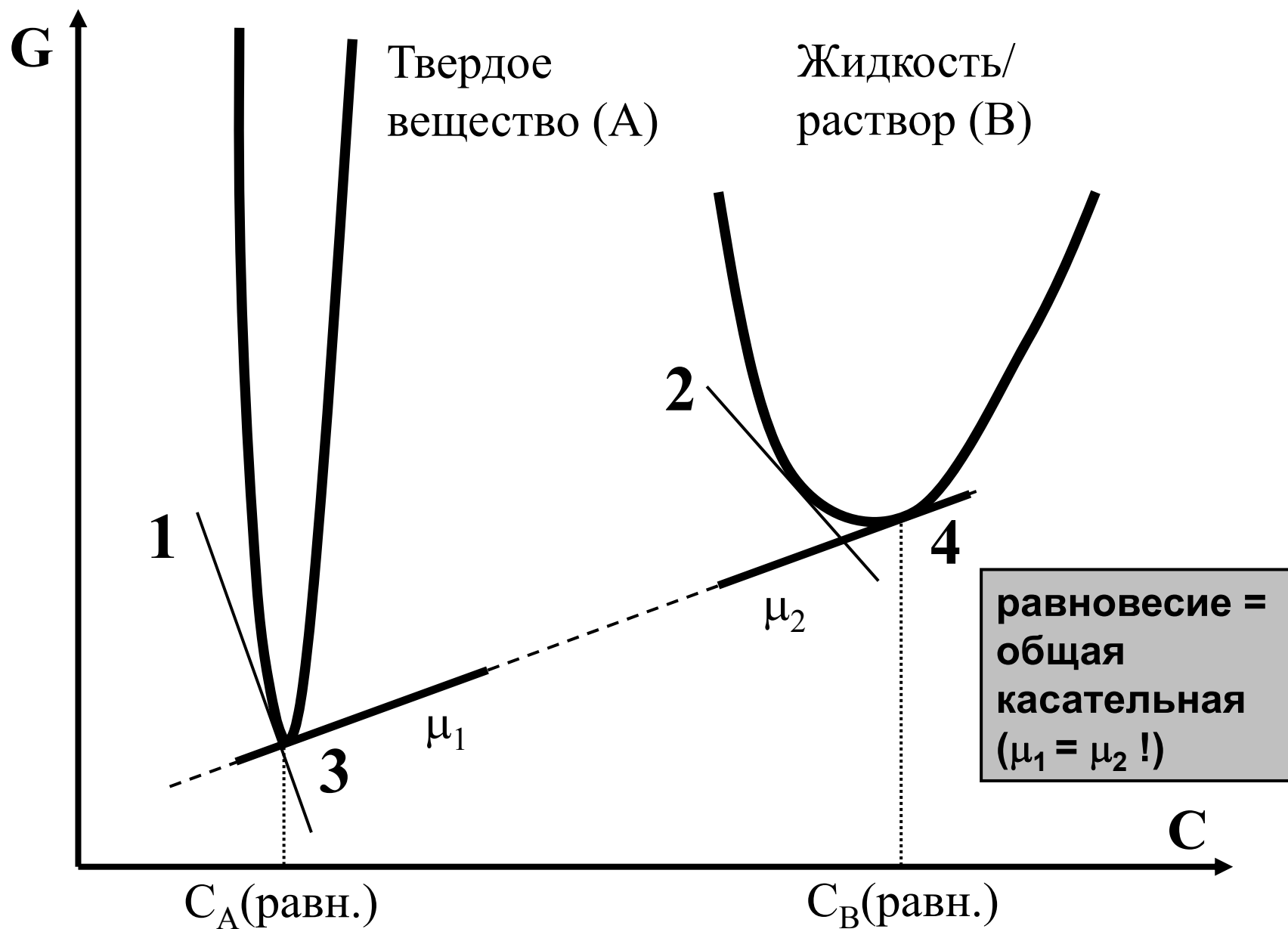
μ_i^0 – стандартный потенциал ($p_i^* = 1$, если $p = p^0$)

$$G = \sum_i (\mu_i^{0'} + RT \ln x_i) n_i$$

Химический потенциал вещества (1) равен мольному приращению изобарного потенциала смеси при добавлении к ней i -го компонента (объем смеси велик или добавка мала, парциальный мольный изобарный потенциал), (2) показывает тенденцию (выражает количественно при обратимом процессе) перейти из одного состояния в другое.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Графический образ



Реальные системы



Формализм: “реальные”, «кажущиеся», «проявляющиеся» концентрации и парциальные давления, отклонения от идеальности (учет взаимодействий) – **«активности»**
(Льюис, 1901)

- Фугитивность (газы): $(f_i)_{p \rightarrow 0} = x_i P$, $f_i = \gamma_i p_i$

- Активность (растворы): $(a_i)_{c \rightarrow 0} = c_i$, $a_i = \gamma_i c_i$

γ - коэффициент активности/фугитивности

$\ln(a) = (\mu_i - \mu_i^0)/(RT)$, a – активность,

Чистый газ: $a = p / p^0$,

растворитель: $a=1$,

твердые фазы в присутствии г/о: $a \sim 1$ (часто)

раств.в-во (разб.): $a \sim c$,

смесь газов (низк. давл.): p_i/P

Изотерма химической реакции



степень протекания реакции ξ : $-\Delta n_i / \nu_i = \xi$, $\Delta n_j / \nu_j' = \xi$,

$$(dG)_{p,T} = 0 = \sum_{i,j} \mu_k dn_k = \left(\sum_{i,j} \mu_k \nu_k \right) d\xi$$

$$\sum_{i,j} \mu_k \nu_k = \sum_{i,j} (\mu_k^0 + RT \ln p_k^*) \nu_k = 0$$

Закон

действующих масс,

Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_{i,j} \mu_k^0 \nu_k / RT} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Изотерма

реакции

Вант-Гоффа:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

« $\Delta G = - RT \ln K$ »

1 (равн.)

2

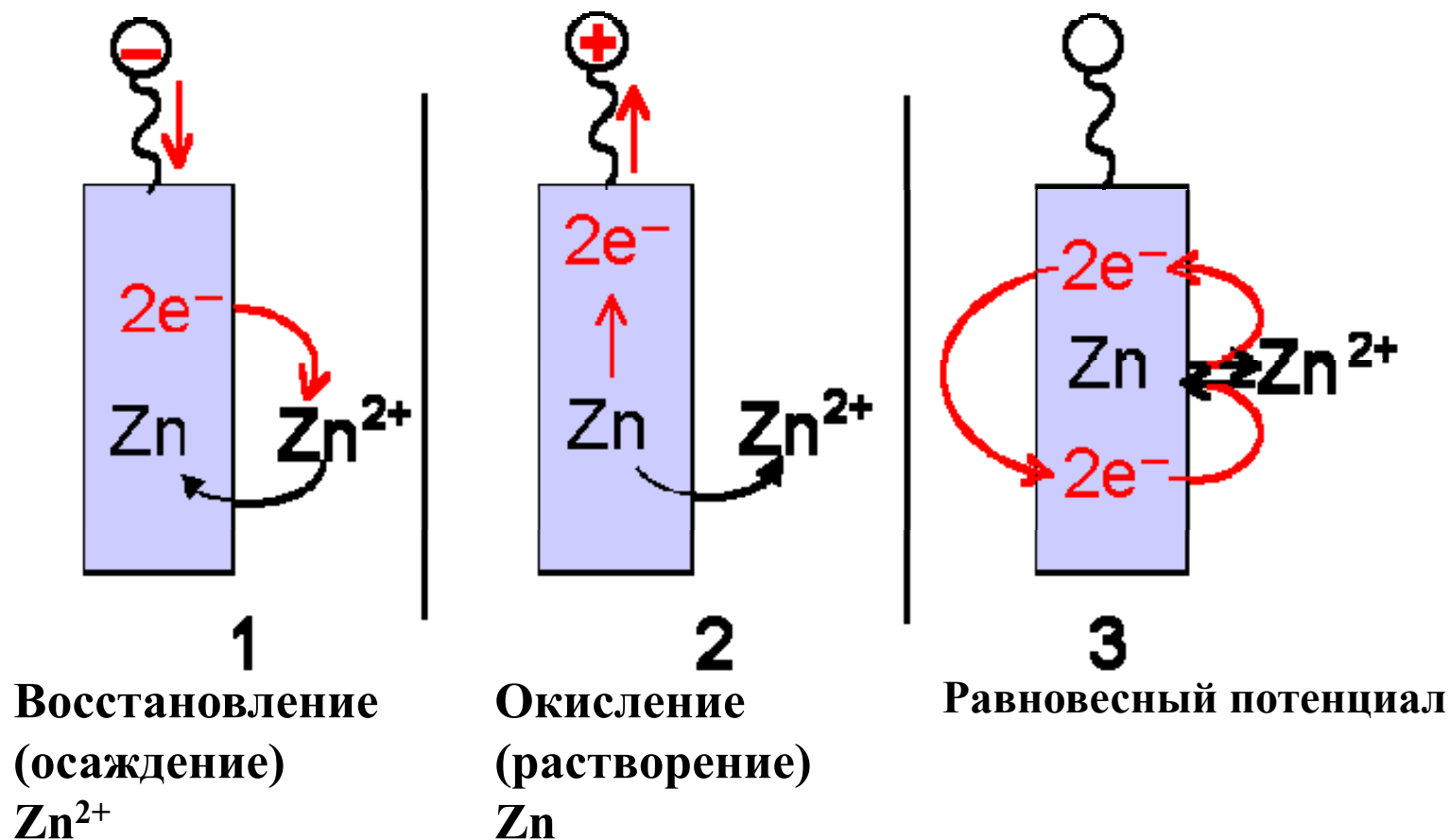
Принцип смещения равновесий



Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886) - "действие равно противодействию"

*увеличение (уменьшение) p - уменьшение (увеличение) объема
увеличение (уменьшение) T - эндо (экзо)- процессы*

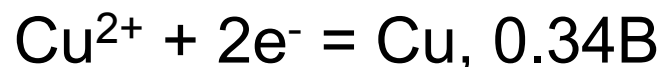
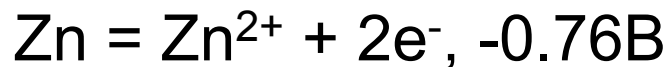
Электродные процессы



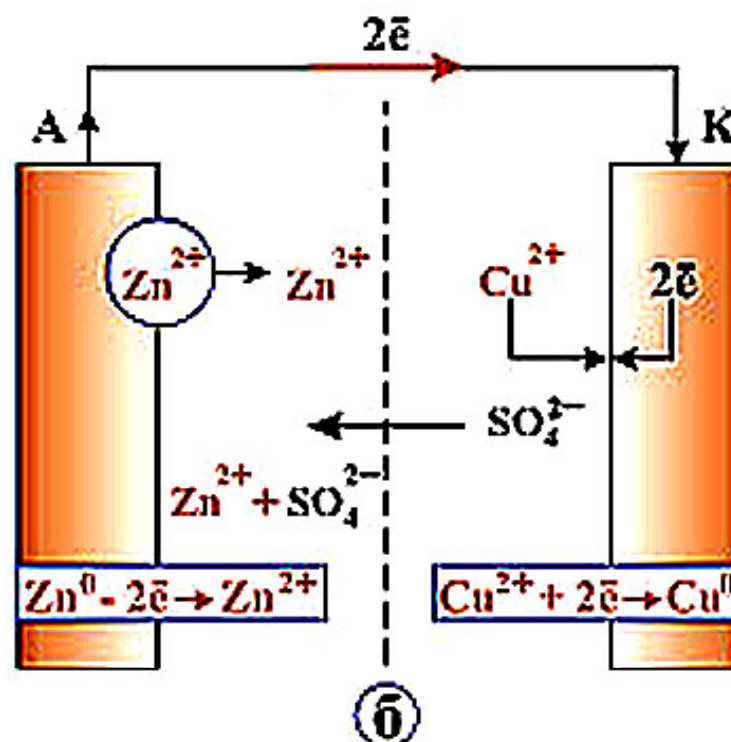
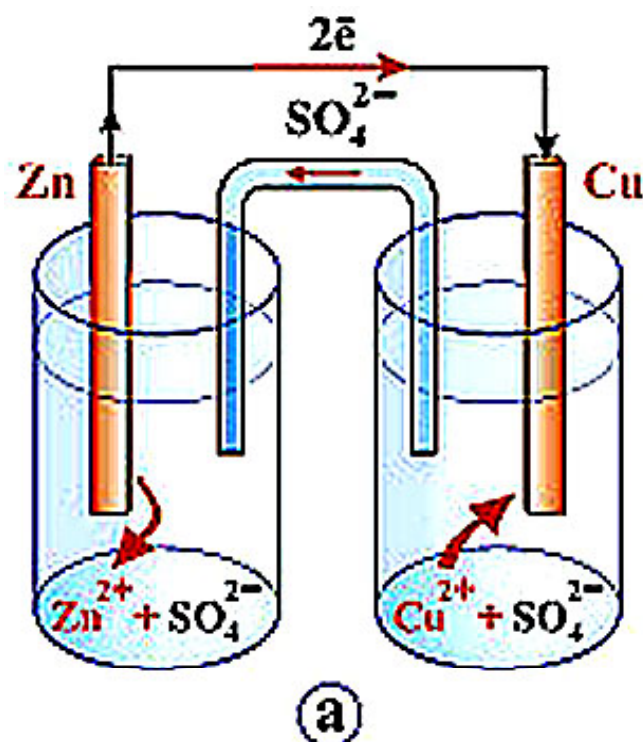
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

a_{Ox} и a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции; E° - стандартный потенциал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$); n - число электронов, участвующих в полуреакции; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея.

Гальванический элемент (Даниэля-Якоби)



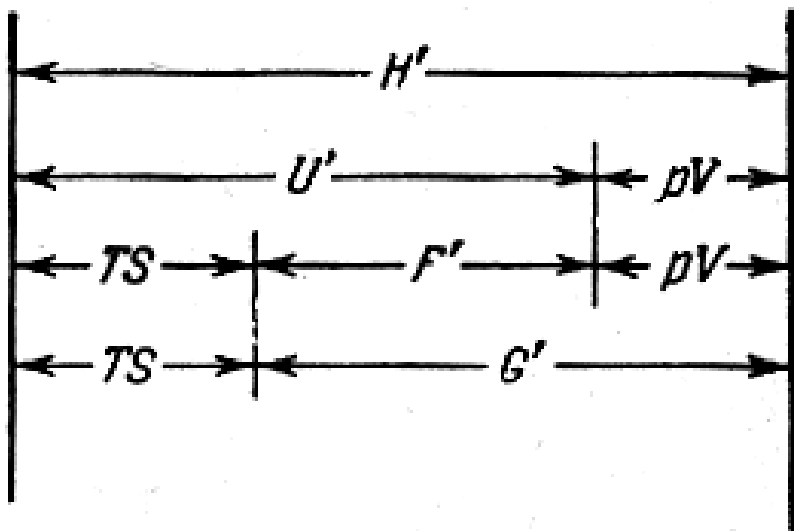
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + T^*\Delta S, \quad \Delta S' = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$



Критерии



Постоянные параметры	Критерии самопроизвольности	Критерии равновесия
$U - V$, изол.	возрастание S	максимум S
$H - p$	возрастание S	максимум S
$T - p$, неизол.	уменьшение G	минимум G
$T - V$, неизол.	уменьшение F	минимум F
$S - p$	уменьшение H	минимум H
$S - V$	уменьшение U	минимум U



Экстремум ф-ии Y : $dY=0$,

Min: $d^2Y > 0$

Max: $d^2Y < 0$