

Основи на химичната термодинамика.

Обект и област на термодинамиката

Във всички трансформации на материята, физични (топене, изпарение ...) или химични (реакция), има две нива на реалност, на които съответстват две нива на описание:

- *ненаблюдаема реалност с директни методи, която е тази на атомите и молекулите, тяхното взаимодействие и поведение, промените в организацията на материята (микроскопско ниво);*
- *наблюдаема реалност, която се характеризира със свойствата на материята, физични параметри за охарактеризиране: налягане, обем, температура, електропроводимост, произвеждане на топлина и работа, промяна в природата на материята . . . (макроскопско ниво).*

Термодинамиката е дял от науката (от физикохимията), който се използва за изучаване на макроскопското състояние на системите. Тя оперира с макровеличини величини.

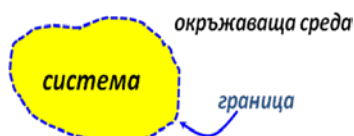
Термодинамиката позволява да се прогнозира обмяната на енергиите между системата и външната среда.

Целта на термодинамиката е да предвижда развитието на една система при дадените условия.

1. Основни понятия в термодинамиката

За да се разберат, химиците имат нужда от прецизен речник, в който използват думи от ежедневието, но често с различно съдържание от познатото ни. Такива са понятията “система”, “състояние”, “процес”.

а) система – част от пространството, което се изследва; всичко останало е външната среда.



Термодинамичната система съдържа всичко от термодинамичен интерес за отделен химичен процес, извършващ се в определени граници. **Границата** е всяка реална или хипотетична повърхност, която ограничава системата и я отделя от оръжаващата я среда.

- **отворена** система – обменя енергия и маса с околната среда;
- **затворена** система – обменя енергия (под форма на топлина и работа), но не и маса;
- **изолирана** система – не обменя енергия и маса.

Според свойствата в отделни части на една система, тя бива **хомогенна** или **хетерогенна**.

Системите могат да бъдат хомогенни (с еднакви свойства във всички части) или хетерогенни (съдържат две или повече различни хомогенни **фази**, които се разделят една от друга от граници на прекъсване). Точното дефиниране на тези понятия е трудно, но може да бъде прието, че когато се говори за хетерогенни системи, трябва да се разбира, че в системата всяка отделна хомогенна част е пространствено достатъчно голяма, за да се пренебрегне влиянието на повърхностната енергия. Хомогенните системи (твърди, течни или газообразни) се наричат разтвори, ако съставът им може да се променя. Компонент на разтвор са всички вещества с точен състав, които могат да бъдат смесвани в различно съотношение до образуване на разтвор.

б) параметър на състоянието на системата – всяка променлива (изменяема) величина, характерна за дадено състояние на системата, чиято стойност е не зависи от пътя, по който е достигнато това състояние.

В зависимост от това дали параметърът зависи от размера на системата, параметрите могат да бъдат:

- **екстензивни** параметри (променят се, могат да се събират) – V , m , **броя молекули** (при съединяване на две еднакви системи стойностите на тези параметри се удвоят)
- **интензивни** параметри (не се променят, не могат да се събират) – p , T , E , C , ρ , **топлопроводност** . . .

Термодинамичните закони се основават на понятията вътрешна енергия (U) и ентропия (S), които са **функции** от параметрите на състоянието. Това са свойства на системата (величини), които имат стойности, зависещи от условията (състоянието) на системата и не зависят от това как системата е достигнала до тези условия.

в) състояние – съвкупността от всички параметри на състоянието.

- **равновесно** състояние – не зависи от времето, при което не се наблюдават по-нататъшни макроскопски физични или химични промени. Това състояние се характеризира чрез еднакви стойности на параметрите на състоянието навсякъде в системата.
- **неравновесно** състояние – системата се движи (от необратим процес) към равновесно състояние, но то все още не е достигнато. Скоростта, с която системата се движи към равновесие може да е от екстремно бърза до екстремно бавна. В последния случай изолираните системи могат да явяват като достигнали равновесие.
- **метастабилно** състояние - система, която изпълнява характеристиките на равновесните системи, обаче не е в истинско равновесно състояние (неравновесно състояние, с екстремно бавна скорост на движение).

За разлика от метастабилното състояние, ако някакво външно въздействие промени параметрите на една равновесна система, то след неговото отстраняване първоначалните стойности на параметрите на състоянието се възстановяват и системата отново се връща в изходното си равновесно състояние.

д) процес (трансформация) – изменението на термодинамичното състояние на една система от едно начално равновесно в друго крайно, също равновесно състояние. Ако системата не е изолирана, в резултат на взаимодействието с окръжаващата среда процесът може да продължи произволно дълго време.

- **обратим** (равновесен) – възможност на системата да се върне в изходното си състояние, без при това в нея или окръжаващата я среда да останат никакви трайни изменения (двупосочност). Това е идеализиран процес, към който реалните процеси могат да се доближават, без да го достигнат.
- **необратим** (самоволен, неравновесен) – протича от само себе си в една-единствена посока. В обратна посока се извършват само под действие на външни сили, но при отстраняване на тези сили, системата не се възстановява изходното си състояние. При необратимите процеси, системата се променя спонтанно от дадено начално до определено крайно състояние, т.е. без да се упражнява външно въздействие – самоволен, спонтанен, естествен процес. Термодинамичните зависимости са невалидни за неравновесни процеси.

Според параметъра, който остава постоянен при трансформацията:

- **адиабатен** – $Q_f = Q_i$ (без обмен на топлина с външната среда, напр. ако системата е идеално изолирана).
- **изотермичен** – при $T = \text{const}$
- **изобарен** – при $p = \text{const}$
- **изохорен** – при $V = \text{const}$.

химичен процес (трансформация) - представлява разкъсването и/или образуването на една или повече химични връзки. Ако при трансформацията крайното състояние е идентично с първоначалното се говори за **цикъл**.

г) уравнение на състоянието – зависимостта между определен минимален брой параметри, достатъчен за да се опише еднозначно състоянието на равновесна система. Колкото по-сложна е системата, толкова повече параметри я характеризират. Например, ако системата съдържа еднокомпонентен газ, то нейното уравнение на състоянието е:

$$V = f(p, T) \text{ или } f(V, p, T) = 0$$
$$pV = nRT$$

е) **енергия** – възможност за извършване на работа или за получаване на топлина

Най-познатите форми на енергията са:

- кинетична свързана с движение (скорост) $E=mv^2/2$
- потенциална – при покой на тялото
- химична, механична, топлинна, електрична, радиационна . . .

2. Първи термодинамичен принцип:

а) закон за запазване на енергията

Енергията на една изолирана система не се създава и не се разрушава. Тя е постоянна и може само да преминава от една форма в друга в съответно еквивалентно количество.

$$E=\text{const}$$

Твърдението, че енергията може да се трансформира, но се запазва, води до другата формулировка на първия принцип: **Съществува еквивалентност между различните форми на енергия.**

Следователно количеството енергия трябва да се измерва с една и съща единица в различните й форми. За целта се използват най-често две единици: **J** и **cal** (**1 kcal = 4,184 J**)

Изменението на енергията на една химична система може да стане по два основни начина:

- чрез топлообмен с окръжаващата среда – внасяне или изнасяне на топлина в системата или от системата;
- чрез извършване на работа – от или върху системата;

$$\Delta E=W+Q$$

W – енергия, обменена между системата и околната среда в резултат на извършване на работа;

Q – енергия, обменена чрез топлообмен.

Друга известна формулировка на закона е:

Не е възможно построяването на “perpetum mobile” – машина, която би могла да върши работа без при това да консумира някаква енергия.

б) **вътрешна енергия (U)**

В случай на затворена система, която обменя енергия, но не и маса с окръжаващата я среда, първият термодинамичен принцип (за запазване на енергията) приема следната форма:

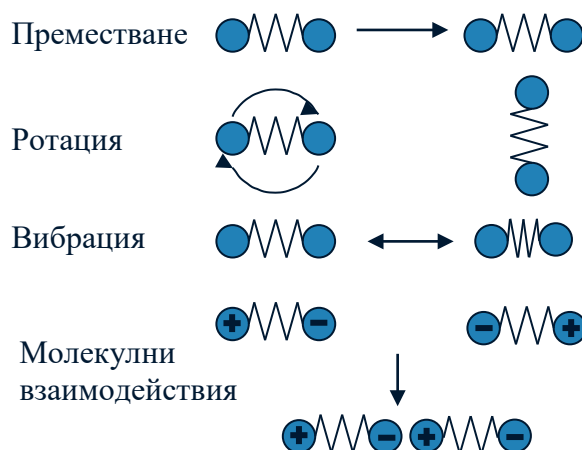
Приетата енергия от дадена система е точно равна на отдадената от окръжаващата среда.

Съществува една функция на състоянието, наречена **вътрешна енергия**, чиято промяна (ΔU) в хода на един процес е равна на сумата от работата и топлината ($W+Q$) обменени със заобикалящата я среда.

$$\Delta U=W+Q$$

Изменението на вътрешната енергия (ΔU) на една затворена система е равно на сумата от обменената между системата и околната среда топлина (Q) и извършената върху или от системата работа (W). Т.е.

Енергията, съдържаща се в термодинамичната система се нарича **вътрешна енергия, U** . На микроскопско ниво тя може да се дефинира като сума от всички кинетични енергии, свързани с движението на частиците и с всички потенциални енергии, свързани с тяхното взаимодействие на ниво молекули, атоми, електрони и ядра ...



Ако върху дадена изолирана система се извършва работа, то нейната енергия се увеличава ($W > 0$). Когато системата извършва работа, нейната енергия намалява ($W < 0$), защото тя вече може да извърши по-малко работа, от колкото преди. Когато енергията на системата се променя в резултат на температурна разлика между системата и околната среда ѝ, енергията се преобразува в **топлина**.

И налягането и обемът на една система могат да се променят едновременно в хода на един процес. Все пак най-често се променя само един от тези два параметъра и се наблюдава съответно изобарен и изохорен процес.

При $V = \text{const}$, обменената механична работа ще е равна на нула и изменението на вътрешната енергия ще се редуцира само до: $\Delta U = Q$
т.е. при тези условия изменението на вътрешната енергия ще се измерва в обмененото количество топлина.

в) енталпия

В случай, че $p = \text{const}$, изразът за механична работа $W = -p \cdot \Delta V \neq 0$

$$\Delta U = Q + W = Q - p \cdot \Delta V$$

$$\text{или } Q = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta(U + p \cdot V)$$

При тези условия, количеството обменена топлина е равна на промяната на нова функция на състоянието, дефинирана чрез израза $U + p \cdot V$ и наречена **енталпия (H)**.

Q_p измерва промяната на енталпията (ΔH) на система в хода на процес, извършващ се при постоянно налягане.

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Реакция (процес), при който се отделя енергия като топлина се нарича **екзотермична** ($\Delta H < 0$), а тази която поглъща енергия като топлина – **ендотермична** ($\Delta H > 0$). (exo – навън; endo – на вътре).

Изменението на всяка функция на състоянието (напр. вътрешна енергия и енталпия) на дадена система при протичане на някакъв процес в нея, зависи единствено от началното състояние, от което е излязла системата, и от крайното състояние, до което е достигнала, но не зависи от механизма (начина, пътя, междинните етапи), по който е реализиран процесът.

3. Ентропия

Химиците, в търсенето си на критерия, който да им позволи да предвиждат посоката на спонтанната трансформация, най-напред са приели, че са го намерили в промяната на енталпията – спонтанната трансформация трябва да бъде екзотермична. Този критерий обаче бързо е определен като некоректен или по-скоро като недостатъчен, защото са установени множество случаи на спонтанни ендотермични процеси (като при по-висока температура тези случаи стават по-чести). Установено е обаче, че когато една система съдържа голям брой частици, съществува и тенденция за достигане на най-вероятното състояние на системата – максималната неподреденост в разпределението на частиците в нея. За да опишат този стремеж, учените са въвели нов параметър на състоянието – **ентропия**.

Следователно е прието, че всяка система се стреми едновременно към две неща:

- (1) да заеме състояние отговарящо на минимална енергия ($\Delta H \rightarrow \min$) – отразява се с промяната на енталпията, което изразява стремежа на системата да премине в състояние, отговарящо на най-ниската енергия чрез отделяне на енергия. Този стремеж съответства на стремежа на системата към максимална подреденост. Енергия се отделя, когато атомите се свързват в молекули чрез образуване на химични връзки, когато се изгражда кристална решетка и т.н., изобщо когато във веществото протича агрегиране и се намалява неговия обем.
- (2) максимална неподреденост в разпределението на частиците в нея ($\Delta S \rightarrow \max$) – отразява се с промяната (изменението) на ентропията, която изразява стремежа на системата да премине в състояние на максимална неподреденост, което отговаря на дезагрегиране на веществото, на придобиване на възможно най-голяма свобода на движение на частиците, заемане на възможно най-голям обем и т.н.

Ентропията е мярка за степента на неподреденост, безпорядък (хаоса) в една система, състояща се от голям брой частици. Стойността ѝ зависи от температурата, налягането и другите параметри на състоянието.

За чистите вещества при абсолютната температура ентропията се приема за нула, защото в това състояние гравитните частици на кристалната решетка не извършват нито едно движение и са подредени строго закономерно (характеризират се с точно местоположение и енергия).

$$\text{при } T = 0 \text{ }^{\circ}\text{K} \quad S = 0$$

С повишаване на температурата гравитните частици започват да повишават своята енергия и да извършват колебателни движения във възлите на кристалната решетка. При точно определена температура (температура на фазов преход) ентропията рязко се изменя (нараства) тъй като частиците придобиват допълнителна свобода на движение в течно и още повече в газообразно състояние.

Всяка от тези противоположни тенденции зависи от природата на веществата, които встъпват във взаимодействие, и условията за провеждане на процеса. Посоката на процеса се определя от това, коя от двете тенденции е преобладаваща.

4. Енергия на Гибс

Термодинамичната функция наречена свободна енергия или енергия на Гибс свързва в едно уравнение енталпията и ентропията, тоест тези две противоположни тенденции.

$$G = H - T.S$$

Изменението на състоянието на системата в резултат на протичащи при постоянно налягане и температура процеси се съпровожда с изменение на свободната енергия според израза :

при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

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

При постоянно налягане и температура, самопроизволно ще протичат тези процеси, при които се намалява енталпията на системата ($\Delta H < 0$) и се увеличава ентропията ($\Delta S > 0$). Това означава, че в хода на процеса свободната енергия на системата намалява.

Следователно изменението на свободната енергия е критерий за принципно възможната посока, в която ще протекат химичните реакции.

Химичните реакции протичат самопроизволно в посока на намаляване на свободната енергия на системата т.е. при $\Delta G < 0$.

Свободната енергия се разглежда като «химичен потенциал» при постоянно налягане и температура. Аналогия с механиката – Тенденцията на самоволно движение на тялото отгоре на долу се определя от разликата в потенциалната енергия на крайното и началното състояние, но не зависи от траекторията на движението. По същия начин, ако се разглежда като «химична траектория» начинът на провеждане на химичната реакция, изменението на свободната енергия не зависи от пътя, по-който се провежда реакцията.

В механиката равновесно състояние се установява при достигане на минимума на потенциалната енергия, а в химията – до минимум на свободната енергия, до който може да достигне системата, при дадена температура и налягане.

Установяването на равновесие отговаря на $\Delta G = 0$.

Отрицателния знак на ΔG ($\Delta G < 0$) за една спонтанна химична реакция показва само възможността за нейното протичане, но не дава никакви сведения за механизма, по който се извършва процесът, и за неговата скорост.

Съотношението между ΔH и $T\Delta S$ при различните температури позволява да се определи дали топлинният ефект или изменението на ентропията ще има решаващо значение за самопроизволното протичане на дадено взаимодействие. От израза за свободната енергия следва, че при ниски температури възможността за протичане на реакциите в повечето случаи се определя от топлинния ефект, а при високи – от изменението на ентропията.

В съответствие с това при ниски температури протичат екзотермични реакции, а при високи – реакции, при които нараства броят на частиците или на възможните им състояние. Ето защо при много високи температури не може да съществува нито едно химично съединение. При тези температури всички съединения се разпадат на свободни атоми в газообразно състояние, за които неопределеността в системата, а следователно и ентропията е максимална.

5. Химичен афинитет (A) – мярка за способността на една система да премине към крайно състояние. Той има положителна стойност при спонтанно протичане на реакцията и следователно е с противоположен знак на изменението на свободната енергия. $A = - \Delta G$.