

# *Основы химической термодинамики*

**Химическая термодинамика** – это наука, которая изучает условия устойчивости химических систем и законы, по которым системы переходят из одного состояния в другое.

**Система** – это тело или группа тел, мысленно или при помощи реальных границ обособленных от окружающей среды.

## ***Системы бывают:***

***открытые,*** в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;

***закрытые,*** в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;

***изолированные,*** в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние системы описывают с помощью макроскопических **параметров**.

Параметры бывают:

- **внутренние**, которые определяются только координатами тел системы, например: плотность  $\rho$  или внутренняя энергия  $U$ ;
- **внешние**, которые определяются координатами тел в окружающей среде, например, объем  $V$  (при фиксированном положении стенок сосуда) или напряженность электрического поля  $E$ ;
- **экстенсивные**, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем  $V$ , энергия  $U$ , энтропия  $S$ , теплоемкость  $C$ ;
- **интенсивные**, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура  $T$ , плотность  $\rho$ , давление  $p$ .

Состояние системы описывается также с помощью термодинамических **функций**, которые зависят от параметров. Различают:

**функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;

**функции перехода**, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ . Термодинамические параметры объем  $V$ , давление  $p$ , температуру  $T$  также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы.

Примеры функций перехода: теплота  $Q$  и работа  $A$ .

Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит **процесс**. Процессы бывают:

**обратимые**, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;

**квазистатические**, или **равновесные**, термодинамические параметры которых одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени;

**необратимые**, или **неравновесные**, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Первое исходное положение,  
или основной постулат термодинамики:

**Любая изолированная система с течением времени  
приходит в равновесное состояние и самопроизвольно  
не может из него выйти.**

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики  
описывает свойства систем, находящихся в состоянии  
теплового равновесия:

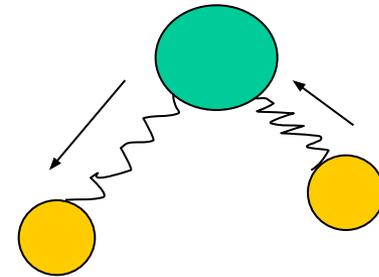
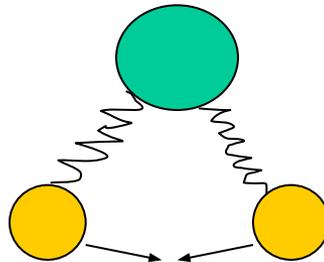
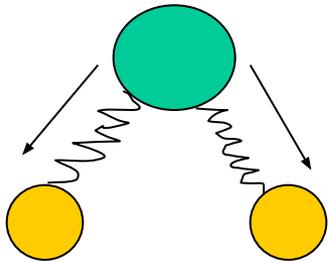
**Если система А находится в тепловом равновесии с системой В  
(например, если происходит равновесный обмен теплом между  
системами), а та, в свою очередь, находится в равновесии с  
системой С, то системы А и С также находятся в  
тепловом равновесии.**

*Любая система характеризуется запасом  
**внутренней энергии (U)***

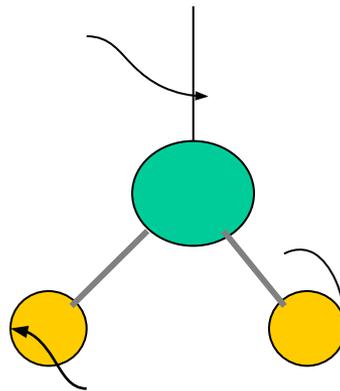
***внутренней энергия** зависит от количества вещества, строения и состояния ( $t^\circ$ ,  $p$ ,  $V$ ) вещества и складывается из колебательного и вращательного движения молекул, атомов, протонов, электронов,...*

***внутренней энергия** не учитывает кинетическую и потенциальную энергию системы во внешней среде*

***внутреннюю энергию** нельзя подсчитать, важно знать изменение внутренней энергии*



*колебания*

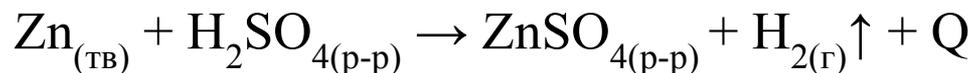


*вращение*

***Примеры колебательного и вращательного движения молекул воды.***

*Колебательные движения происходят в результате периодического смещения атомов относительно друг друга. Вращательные движения происходят в результате веретенообразного вращения молекулы воды вокруг некоторой оси.*

*Поскольку система может обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты ( $Q$ ) и работы ( $A$ ), то изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты*



При  $p=\text{const}$  выделяется 163,2 кДж теплоты;  $Q_p = 163,2$  кДж/моль

При  $V=\text{const}$  выделяется 165,7 кДж теплоты;  $Q_v = 165,7$  кДж/моль

(часть теплоты расходуется на работу по расширению системы)

*Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **Первый закон термодинамики***

Первый закон (первое начало) термодинамики:

**Энергия изолированной системы постоянна.**

**В неизолированной системе энергия может изменяться за счет:**

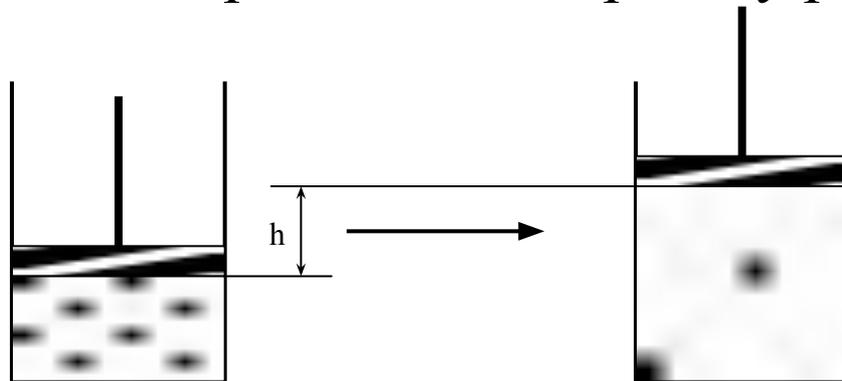
- а) совершения работы над окружающей средой;**
- б) теплообмена с окружающей средой.**

Для описания этих изменений вводят функцию состояния – внутреннюю энергию  $U$  и две функции перехода - теплоту  $Q$  и работу  $A$ .

Математическая формулировка первого закона:

$$U = Q - A \text{ (интегральная форма)}$$

Если система совершает только работу расширения:



$$A = F \cdot h; \quad F = p \cdot S; \quad A = p \cdot S \cdot h = p \cdot \Delta V,$$

где  $A$  – работа, совершаемая системой, Дж;  $F$  – сила, с которой система давит на поршень, Н;  $h$  – высота поднятия поршня, м;  $p$  – давление системы, Па;  $S$  – площадь поршня, м<sup>2</sup>.

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$U + pV = H - \text{энтальпия системы [кДж/моль]}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

В случае изобарного процесса теплота, подведенная к системе равна изменению энтальпии системы.

*таким образом,*  
**ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ**

*может быть сформулирован так:*

**Энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.**

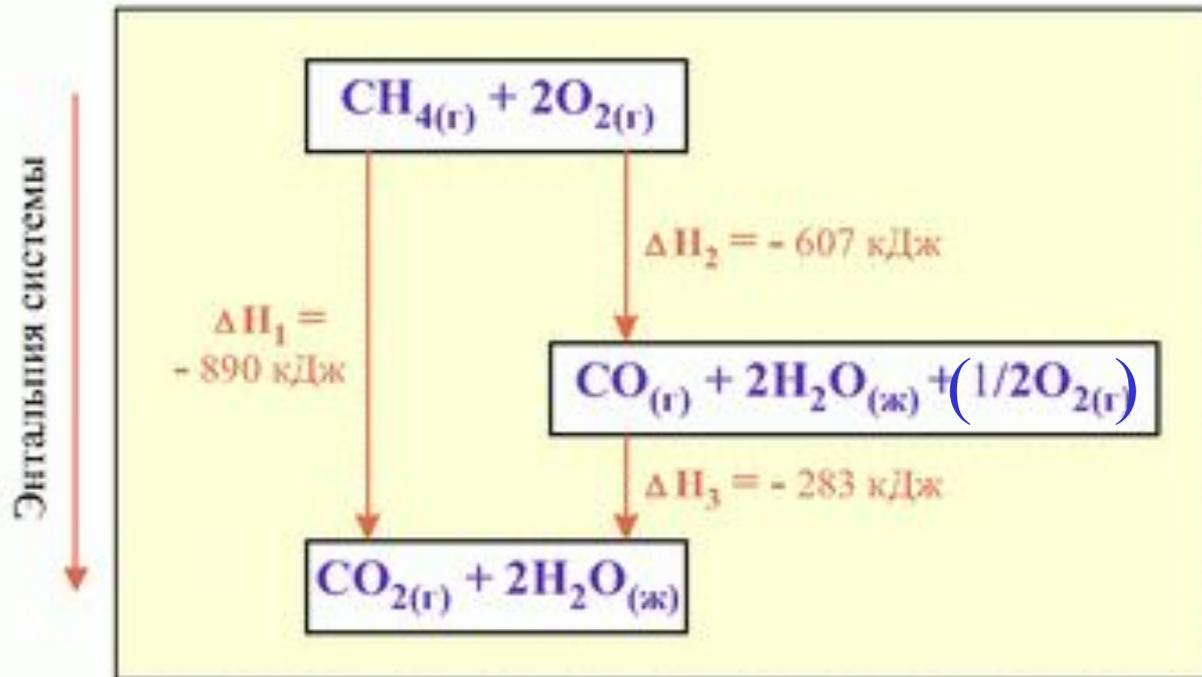
*т.е. изменение энергии в химическом процессе (изменение химической энергии) можно зафиксировать через эквивалентное изменение теплоты системы.*

*Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется **тепловым эффектом химической реакции.***

*$\Delta H^0$  - стандартная энтальпия реакции (при протекании реакции в стандартных условиях).*

стандартные условия:  $P = 1 \text{ атм.}$ ,  $T = 298 \text{ К.}$

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА



### СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

(P = 1 атм, T = 298 К)

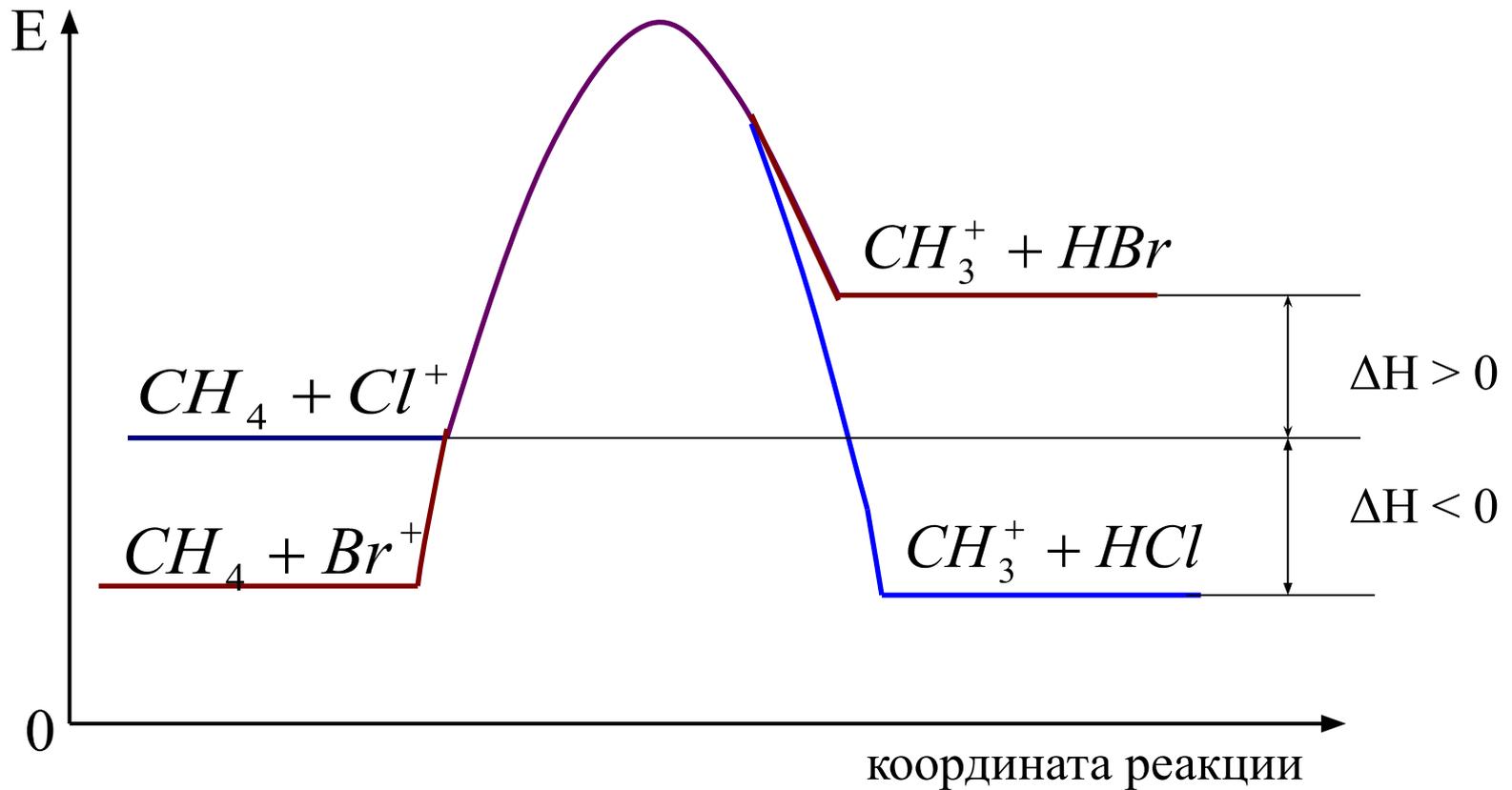
| Вещество                      | Состояние | $\Delta H_f^{\circ}, 298,$<br>кДж/моль | Вещество  | Состояние | $\Delta H_f^{\circ}, 298,$<br>кДж/моль | Вещество                       | Состояние | $\Delta H_f^{\circ}, 298,$<br>кДж/моль |
|-------------------------------|-----------|--|---|-----------|--|--------------------------------|-----------|--|
| Ag                            | к         | 0                                      | CO  | г         | -110,5                                 | HI                             | г         | 26,4                                   |
| AgCl                          | к         | -127,1                                 | CO <sub>2</sub>                                 | г         | -393,5                                 | H <sub>2</sub> S               | г         | -20,8                                  |
| Ag <sub>2</sub> S             | к         | -32,8                                  | CaO   | к         | -635,5                                 | NH <sub>3</sub>                | г         | -46,2                                  |
| Al                            | ж         | 0                                      | Ca(OH) <sub>2</sub>                             | к         | -986,8                                 | NO                             | г         | 90,4                                   |
| AlO <sub>3</sub>              | к         | -1669,8                                | CaCO <sub>3</sub>                               | к         | -1207,9                                | NaOH                           | к         | -425,9                                 |
| Al(OH) <sub>3</sub>           | к         | -1275,7                                | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | к         | -4123,6                                | NaCl                           | к         | -411,3                                 |
| BaCl <sub>2</sub>             | к         | -860,1                                 | CuSO <sub>4</sub>                               | к         | -771,4                                 | O <sub>2</sub>                 | г         | 0                                      |
| BaSO <sub>4</sub>             | к         | -1465,2                                | FeO   | к         | -264,8                                 | P белый                        | к         | 0                                      |
| C графит                      | к         | 0                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | к         | -822,2                                 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | к         | -1507,2                                |
| C алмаз                       | к         | 1,9                                    | H <sub>2</sub>                                  | г         | 0                                      | S монокл                       | к         | 0,38                                   |
| CH <sub>4</sub>               | г         | -74,9                                  | H <sub>2</sub> O                                | г         | -295,8                                 | SO <sub>2</sub>                | г         | -297,1                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | г         | 226,8                                  | H <sub>2</sub> O                                | ж         | -241,8                                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ж         | -814,0                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | г         | 52,3                                   | HCl   | г         | -92,3                                  | SiO <sub>2</sub> кварц         | к         | -911,6                                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | ж         | 85,0                                   | HBr   | г         | -36,3                                  | ZnO                            | к         | -350,9                                 |

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция называется **экзотермической**

Если в результате реакции теплота поглощается, т.е. энтальпия системы повышается ( $\Delta H > 0$ ), то реакция называется **эндотермической**

Самопроизвольно протекающие химические реакции должны сопровождаться выделением энергии

Энергетические диаграммы: **а.** – экзотермической;  
**б.** – эндотермической реакции.



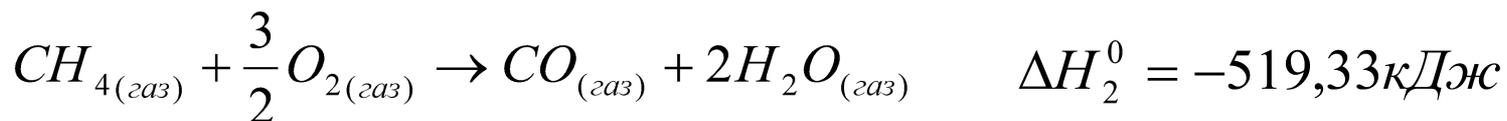
## закон Гесса:

*Тепловой эффект реакции зависит от природы*

*состояния исходных веществ и конечных*

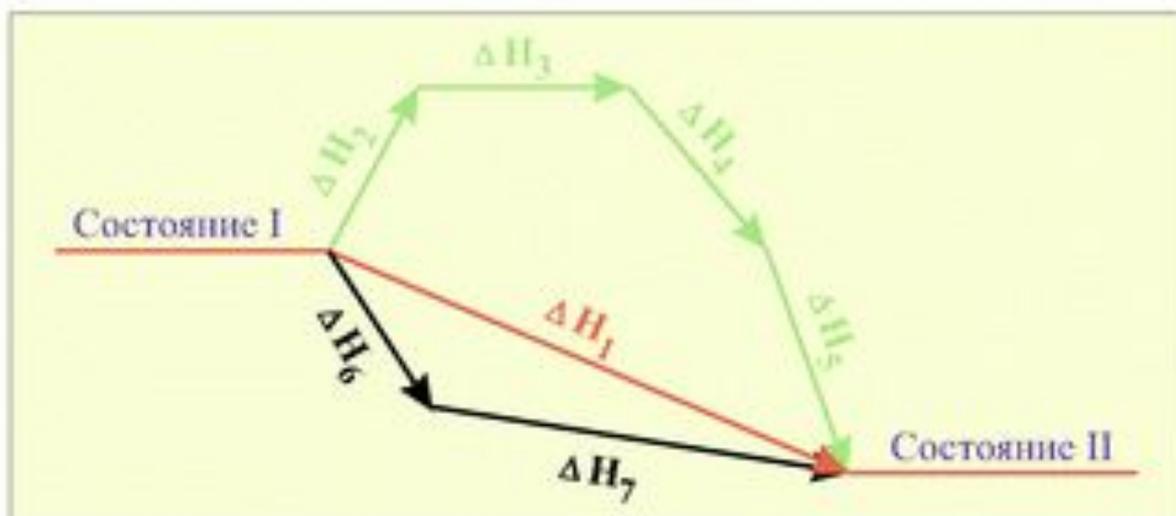
*продуктов,*

*но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.*



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = -519,33 + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж}$$

ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

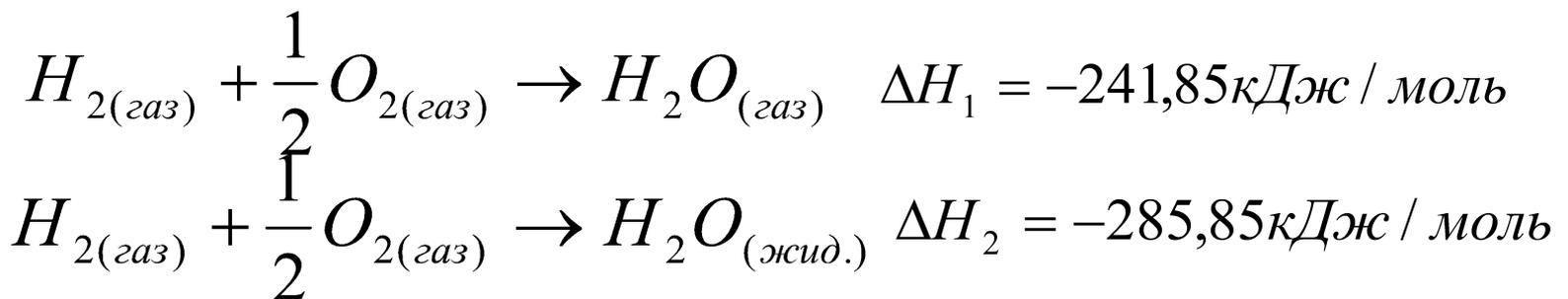


По закону Гесса суммы изменений энтальпий для различных путей реакции должны быть равны, т. е. все энтальпии должны быть связаны между собой равенствами:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6 + \Delta H_7$$

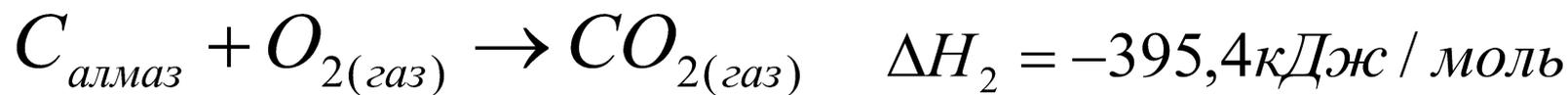
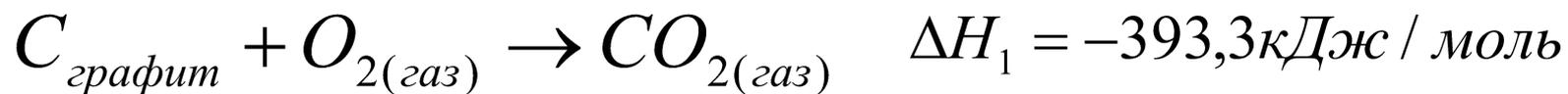
## Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции по замкнутому контуру равен нулю;
2. Если из одинаковых начальных состояний системы переходят в различные конечные состояния, то разность между тепловыми эффектами этих реакций есть теплота перехода из одного конечного состояния в другое;

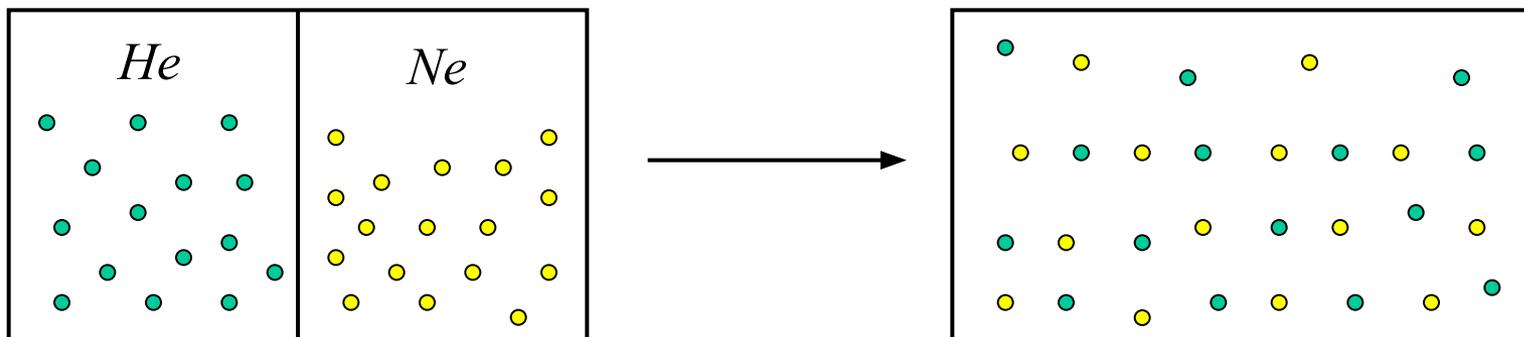


$$\Delta H_{\text{жидк.}} - \Delta H_{\text{газ.}} = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -285,85 - (-241,85) = -44,00 \text{ кДж / моль}$$

3. Если из различных начальных состояний системы переходят к одинаковым конечным состояниям, то разность между тепловыми эффектами этих реакций есть теплота перехода из одного начального состояния в другое.



$$\Delta H_{\text{графит}} - \Delta H_{\text{алмаз}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,3 - (-395,4) = 2,1 \text{ кДж / моль}$$



*Схема опыта, иллюстрирующего самопроизвольно протекающий процесс смешивания инертных газов, сила взаимодействия между молекулами которых мала. Чтобы снова разделить газы, надо затратить энергию. Температура системы газов при смешивании практически не изменилась, в тоже время процесс протекал самопроизвольно. Почему???*

### **ВОЗРОСЛА МЕРА БЕСПОРЯДКА В СИСТЕМЕ**

*Беспорядок вычислить невозможно, но вероятность ( $W$ ) расположения молекул в том или ином месте пространства легко поддается вычислению. Для этого было введено понятие функции энтропии ( $S$ ), [Дж/моль · К]*

$$S = k \cdot \ln W, \quad \text{где } k - \text{постоянная Больцмана.}$$

## **Второй закон термодинамики:**

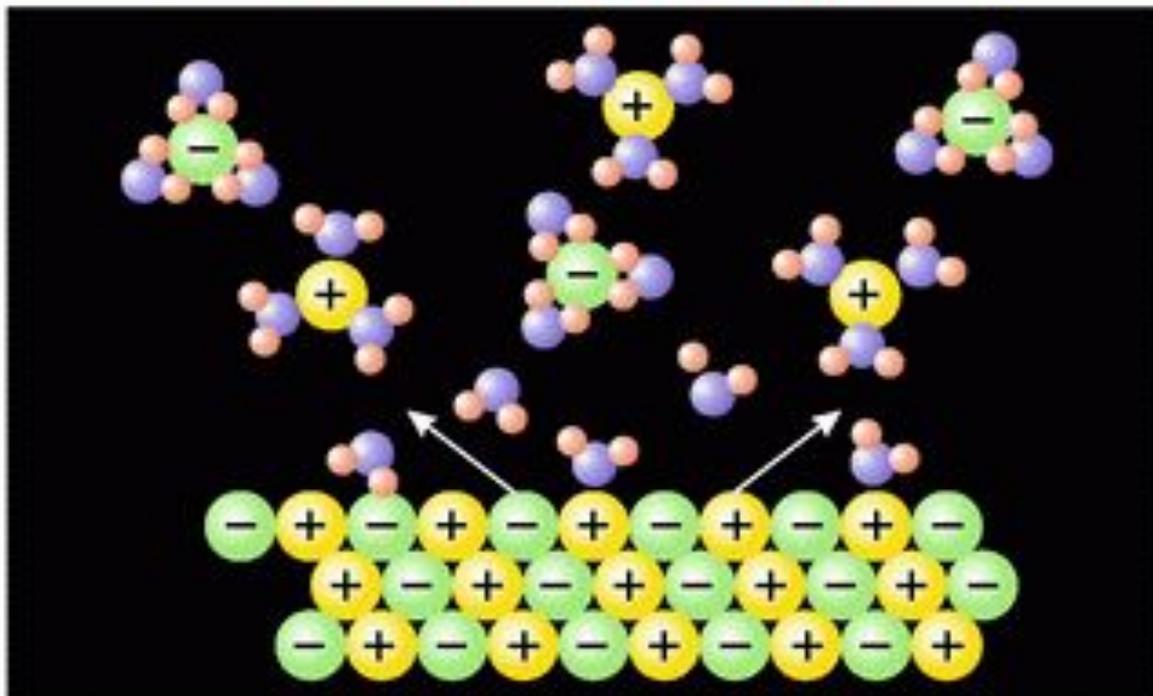
*В изолированной системе самопроизвольно совершаются только те процессы, которые приводят к увеличению энтропии.*

*Т.о., системы эволюционируют в направлении большей вероятности.*

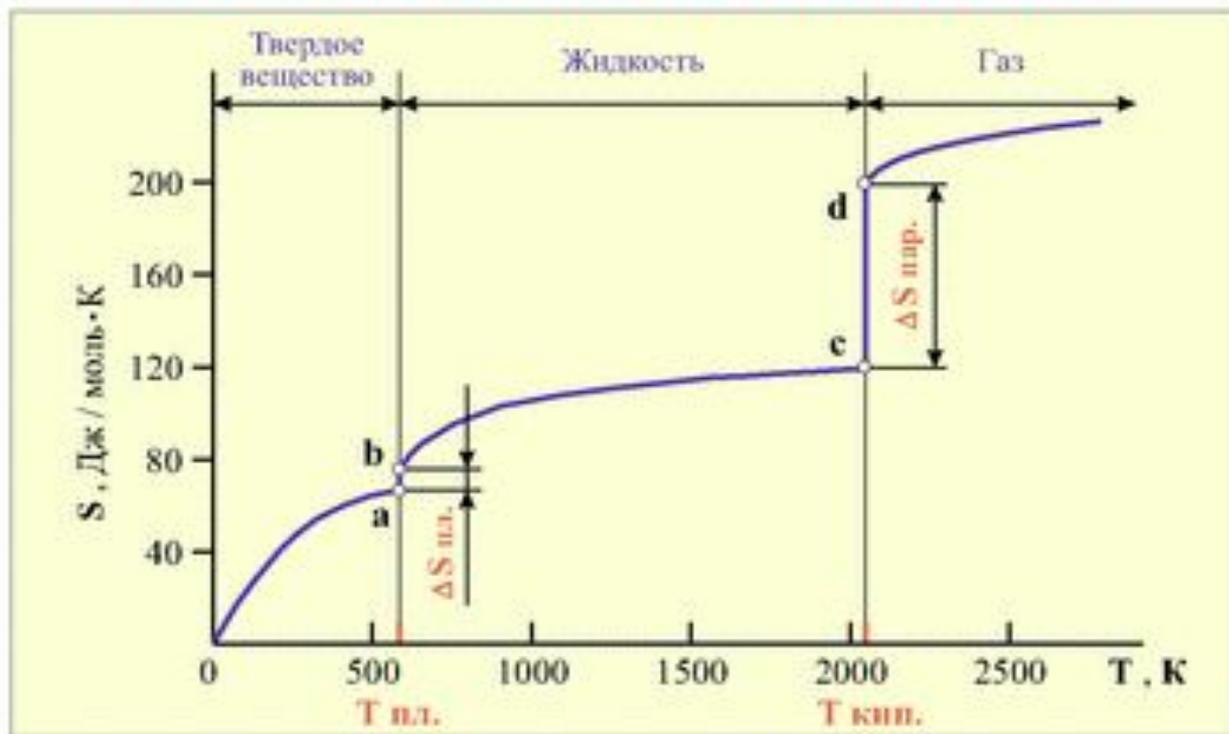
## **Третий закон термодинамики:**

*Энтропия идеально сформированного кристалла при абсолютном нуле равна нулю.*

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ  
ИОННОГО КРИСТАЛЛА В ВОДЕ



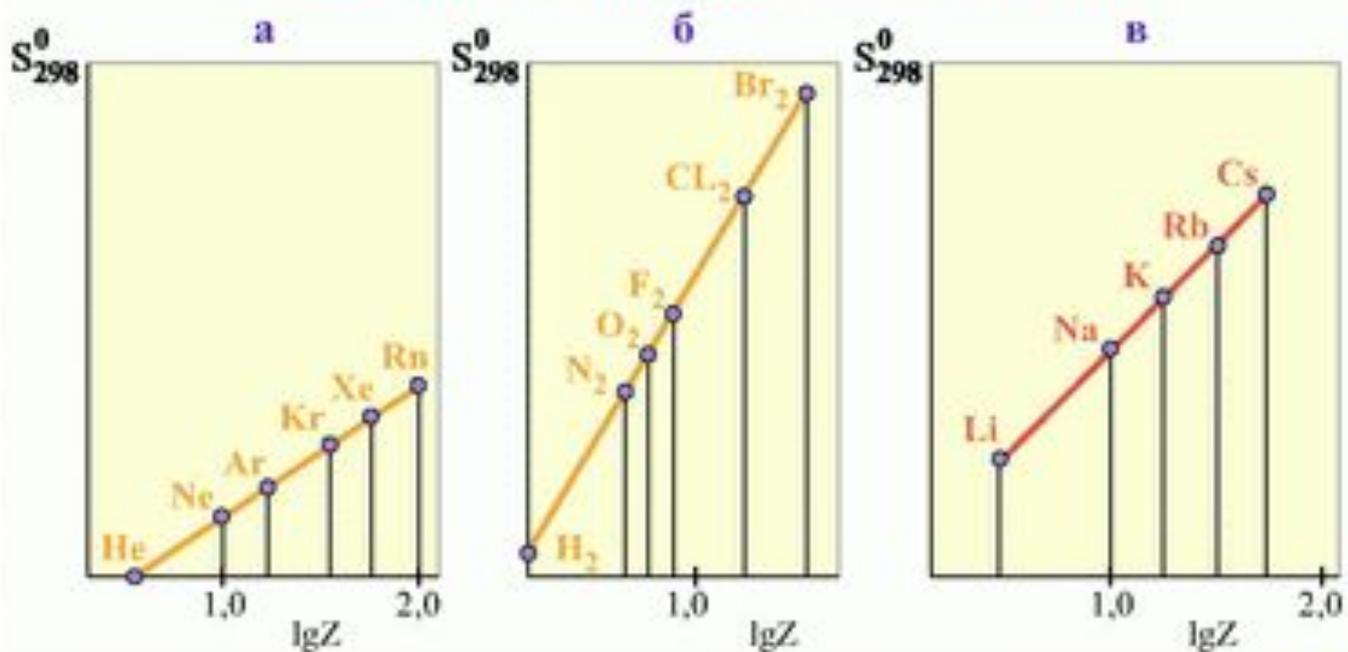
### ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТРОПИИ СВИНЦА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии системы,  $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  
 $Q$  – тепловой эффект реакции,  $\text{кДж/моль}$ ,  $T$  –  
температура системы.

ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ( $P = 1\text{ атм}$ ,  $T = 298\text{ К}$ )



$Z$  – порядковый номер элемента

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ**  
( $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ )

| Вещество                       | Состояние | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·К | Вещество  | Состояние | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·К | Вещество                       | Состояние | $S_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·К |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|---|-----------|----------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------------|
| Ag                             | к         | 42,6                       | CO  | г         | 197,9                      | HI                             | г         | 206,5                      |
| AgCl                           | к         | 96,1                       | CO <sub>2</sub>                                 | г         | 213,7                      | H <sub>2</sub> S               | г         | 205,7                      |
| Ag <sub>2</sub> S              | к         | 144,0                      | CaO   | к         | 39,9                       | NH <sub>3</sub>                | г         | 192,6                      |
| Al                             | к         | 28,3                       | Ca(OH) <sub>2</sub>                             | к         | 83,4                       | NO                             | г         | 210,2                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | к         | 51,0                       | CaCO <sub>3</sub>                               | к         | 88,8                       | NaOH                           | к         | 64,4                       |
| Al(OH) <sub>3</sub>            | к         | 101,3                      | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | к         | 236,1                      | NaCl                           | к         | 72,2                       |
| BaCl <sub>2</sub>              | к         | 125,5                      | CuSO <sub>4</sub>                               | к         | 109,3                      | O <sub>2</sub>                 | г         | 205                        |
| BaSO <sub>4</sub>              | к         | 132,2                      | FeO   | к         | 60,8                       | Р белый                        | к         | 44,4                       |
| С графит                       | к         | 5,7                        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | к         | 87,4                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | к         | 140,3                      |
| С алмаз                        | к         | 2,4                        | H <sub>2</sub>                                  | г         | 130,5                      | S монокл.                      | к         | 32,6                       |
| CH <sub>4</sub>                | г         | 186,2                      | H <sub>2</sub> O                                | г         | 188,7                      | SO <sub>2</sub>                | г         | 248,2                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | г         | 200,8                      | H <sub>2</sub> O                                | ж         | 70                         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ж         | 156,9                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | г         | 219,5                      | HCl   | г         | 186,8                      | SiO <sub>2</sub> кварц         | к         | 41,9                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | ж         | 173,3                      | HBr   | г         | 198,6                      | ZnO                            | к         | 43,7                       |

Для того, чтобы предсказать будет протекать реакция или нет, было введено понятие изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), который связывает две движущие силы процесса – энтропию и энтальпию.

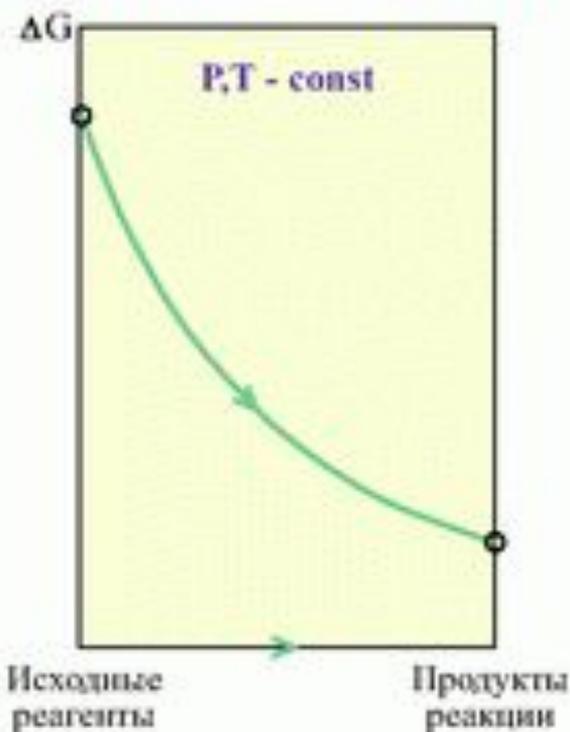
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{кДж/моль}]$$

Если  $\Delta G < 0$ , то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении;

Если  $\Delta G = 0$ , то реакция находится в состоянии равновесия, т.е не обладает движущей силой, заставляющей ее протекать в каком-либо направлении;

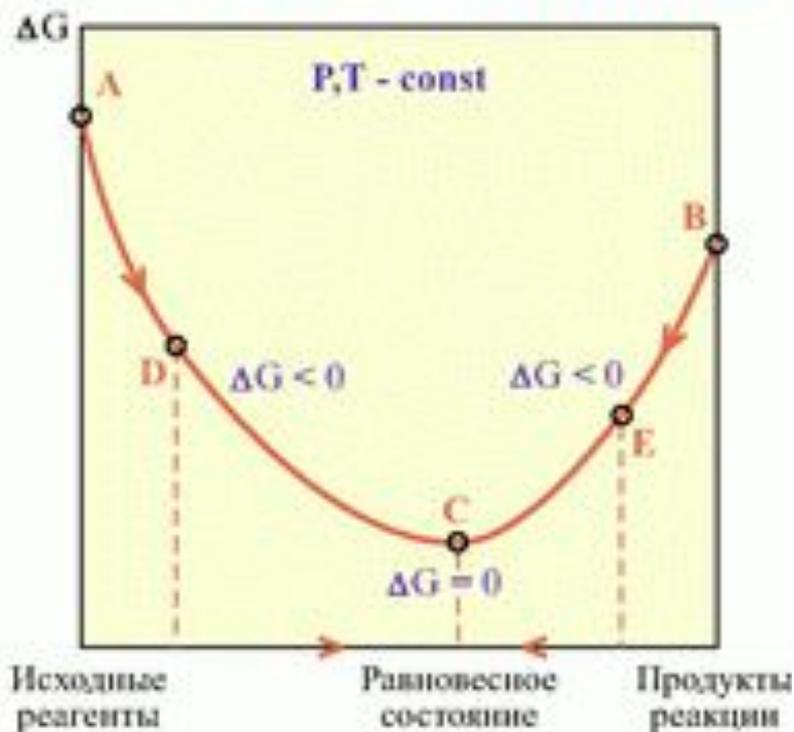
Если  $\Delta G > 0$ , то реакция в прямом направлении не может протекать самопроизвольно.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ( $\Delta G$ )  
В НЕОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ



а.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА ( $\Delta G$ )  
ОТ СОСТАВА ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



б.

кривая ADC – характеризует протекание прямой реакции; кривая BEC – обратной реакции; точка D – характеризует состав системы в определенный момент протекания прямой реакции, точка E – обратной. 30

## СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА

(P = 1 атм, T = 298 К)

| Вещество                       | Состояние | $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$<br>кДж/моль | Вещество  | Состояние | $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$<br>кДж/моль | Вещество                       | Состояние | $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$<br>кДж/моль |
|--------------------------------|-----------|---|---|-----------|---|--------------------------------|-----------|---|
| Ag                             | к         | 0                                       | CO  | г         | -137,3                                  | HI                             | г         | 1,7                                     |
| AgCl                           | к         | -109,8                                  | CO <sub>2</sub>                                 | г         | -394,4                                  | H <sub>2</sub> S               | г         | -33,8                                   |
| Ag <sub>2</sub> S              | к         | -40,8                                   | CaO   | к         | -604,5                                  | NH <sub>3</sub>                | г         | -16,7                                   |
| Al                             | к         | 0                                       | Ca(OH) <sub>2</sub>                             | к         | -899,2                                  | NO                             | г         | 86,7                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | к         | -1576,4                                 | CaCO <sub>3</sub>                               | к         | -1182,6                                 | NaOH                           | к         | -379,7                                  |
| Al(OH) <sub>3</sub>            | к         | -1147,4                                 | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | к         | -3887,4                                 | NaCl                           | к         | -384,2                                  |
| BaCl <sub>2</sub>              | к         | -810,9                                  | CuSO <sub>4</sub>                               | к         | -662,2                                  | O <sub>2</sub>                 | г         | 0                                       |
| BaSO <sub>4</sub>              | к         | -1353,1                                 | FeO   | к         | -244,3                                  | P белый                        | к         | 0                                       |
| C графит                       | к         | 0                                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | к         | -740,3                                  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | к         | -1371,7                                 |
| C алмаз                        | к         | -2,9                                    | H <sub>2</sub>                                  | г         | 0                                       | S монокл.                      | к         | 0,2                                     |
| CH <sub>4</sub>                | г         | -50,8                                   | H <sub>2</sub> O                                | г         | -228,6                                  | SO <sub>2</sub>                | г         | -300,3                                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | г         | 209,2                                   | H <sub>2</sub> O                                | ж         | -237,2                                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | ж         | -690,1                                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | г         | 68,1                                    | HCl   | г         | -95,3                                   | SiO <sub>2</sub> кварц         | к         | -857,4                                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | г         | 124,3                                   | HBr   | г         | -53,3                                   | ZnO                            | к         | -320,9                                  |

При условии постоянства объема состояние системы может быть описано с помощью изохорно-изотермического потенциала (энергии Гельмгольца)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta F$  такое же как между  $\Delta H$  и  $\Delta U$ , т.е. они различаются на величину работы расширения:

$$\Delta G - \Delta F = p \cdot \Delta V$$