

# Основы химической термодинамики

Лекция



**Термодинамика** –это наука о превращениях различных видов энергии друг в друга.

Все химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами.

Термодинамика позволяет определить:

1. Количество поглощенной или выделенной энергии в ходе химической реакции;
2. Возможность самопроизвольного протекания химической реакции без эксперимента.



# Первый закон термодинамики.

## Основные понятия

- Теплота  $Q$ , подводимая к термодинамической системе, расходуется на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$

$$Q = \Delta U + A$$



**Внутренняя энергия  $U$**  – это энергия частиц, составляющих данную систему.

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры, поэтому с ростом температуры внутренняя энергия растет.

Абсолютное значение  $U$  определить невозможно, но можно рассчитать  $\Delta U$ .

**Работа  $A$**  – это работа против всех внешних сил, но обычно это работа изменения объема.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

 Теплота  $Q$  и работа  $A$  – две формы передачи энергии.

В зависимости от условий протекания различают 4 типа процессов:

1. **изохорный** – протекает при постоянном объеме ( $V=\text{const}$ );
2. **изобарный** – протекает при постоянном давлении ( $p=\text{const}$ );
3. **изотермический** – протекает при постоянной температуре ( $T=\text{const}$ );
4. **адиабатный** – протекает без теплообмена с окружающей средой ( $\Delta Q=0$ ).



Химические процессы протекают либо при постоянном объеме ( $V=\text{const}$ ), либо при постоянном давлении ( $p=\text{const}$ ).

а)  $V=\text{const}$

$$dV=0, A=0$$

$$Q_V=\Delta U$$

Вся теплота, подводимая в изохорных условиях, идет на изменение внутренней энергии.

б)  $p=\text{const}$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$



$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = \\ = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$\boxed{U + pV = H}$$

**H** – энтальпия, теплосодержание.

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

Вся теплота, подводимая в изобарных условиях, идет на изменение энтальпии.



Тепловой эффект реакции – количество выделенной или поглощенной в ходе реакции теплоты.

По знаку теплового эффекта все реакции делятся на 2 типа.

1) Экзотермические реакции – это реакции, сопровождающиеся выделением теплоты.

При этом энтальпия уменьшается, т.к. энергия из системы уходит, выделяется.

$$\Delta H < 0 \text{ – экзо.}$$

2) Эндотермические реакции – это реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты.

В результате этого теплосодержание системы возрастает.

$$\Delta H > 0 \text{ – эндо.}$$



**Термохимические уравнения** – это химические уравнения, в которых указывается тепловой эффект реакции  $\Delta H$  и состояние веществ:

(к) – кристаллическое,

(ж) – жидкое,

(г) – газообразное,

(р) – растворенное.

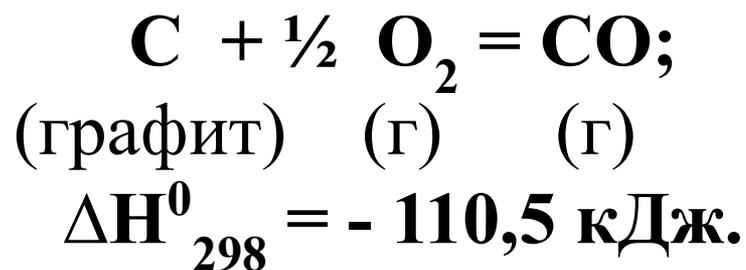
Как правило,  $\Delta H$  приводится для стандартной температуры  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298,15\text{ K}$ ) и стандартного давления  $1\text{ атм}$ .

$$\Delta H_{298}^0 \equiv \Delta H^0$$

Если температура не равна  $298,15\text{ K}$ , она должна быть указана в нижнем индексе.



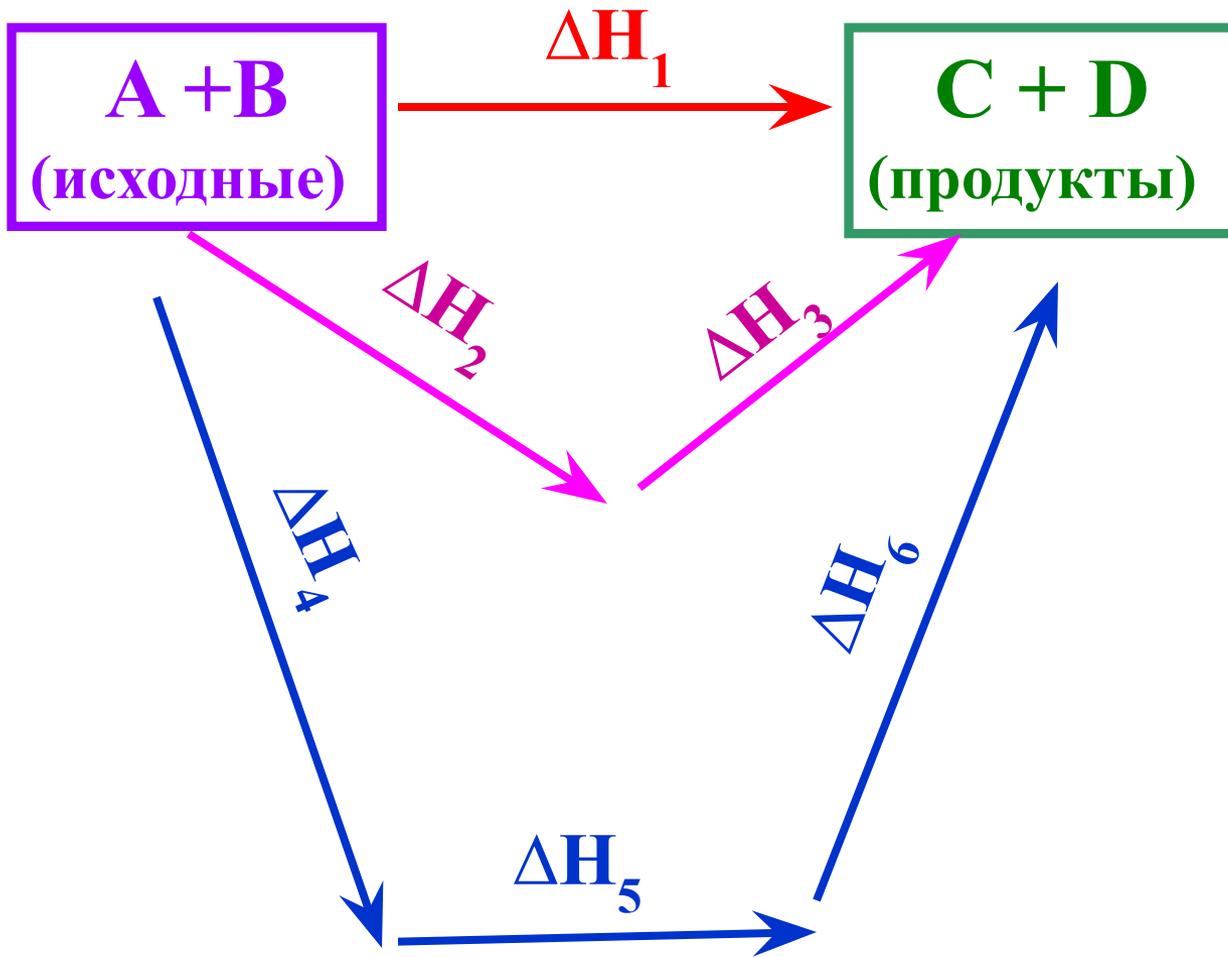
В термохимии приняты дробные коэффициенты, при этом число атомов должно быть целым.



## 2. Закон Гесса

- *Тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции.*





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

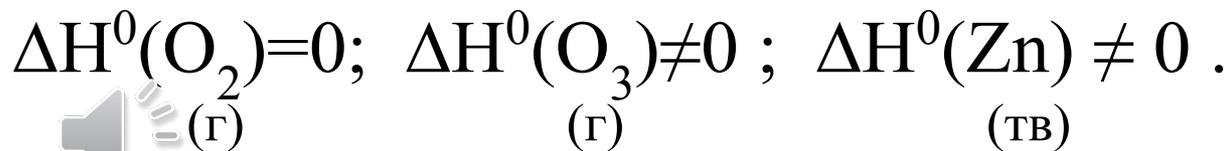
## Следствие из закона Гесса

**Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ.**

Теплота (энтальпия) образования  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при  $T=298,15\text{ К}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ) и  $p=1\text{ атм}$ , т. е. в стандартных условиях.

Это справочная величина.

Теплота образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, равна 0.



$[\Delta H^0] = \text{кДж/моль}$ .

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0(\text{прод}) - \sum \Delta H^0(\text{исх})$$

Суммирование ведется по каждому моллю, т.е. с учетом коэффициентов:

если в уравнении реакции есть коэффициенты, не равные 1, то  $\Delta H^0$  такого вещества надо умножить на коэффициент.



$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0(\text{прод}) - \sum \Delta H^0(\text{исх}) = \\ (d \Delta H^0(D) + e \Delta H^0(E)) - (a \Delta H^0(A) + b \Delta H^0(B))$$



# Второй закон термодинамики

- Самопроизвольно в изолированной системе могут протекать только те процессы, которые сопровождаются повышением энтропии.
- Энтропия  $S$  – мера беспорядка системы, мера хаотичности.



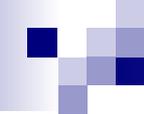
Она растет при:

- повышении температуры,
- плавлении,
- кипении,
- сублимации (возгонке),
- расширении и т.п.

Процессы, связанные с повышением порядка, -

- охлаждение,
- кристаллизация,
- конденсация,
- сжатие – сопровождаются уменьшением энтропии.




$$[S^0]=\text{Дж/моль}\cdot\text{К},$$

это справочная величина.

$$\Delta S^0 = \sum S^0(\text{прод}) - \sum S^0(\text{исх})$$

Суммирование ведется по каждому молю, т.е. с учетом коэффициентов.

# Критерий направленности процесса

- Существует потенциал, характеризующий химические процессы, протекающие при  $p, T = \text{const}$ , он называется изобарно-изотермический потенциал, или, ради краткости, изобарный потенциал. Чаще всего его называют энергия Гиббса G.



$$\Delta G < 0$$

Возможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении.

$$\Delta G_{\text{прямой}} = - \Delta G_{\text{обратной}}$$

$$\Delta G > 0$$

Невозможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении.

$$\Delta G = 0$$

Равновесие, протекает и прямая, и обратная реакции одновременно.

Чем  $\Delta G < 0$ , тем дальше система от состояния равновесия и тем более она реакционноспособна.



Существует 2 способа расчета  $\Delta G$ .

1) Аналогично расчету  $\Delta H$  и  $\Delta S$



$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0(\text{прод}) - \sum \Delta G^0(\text{исх}) = \\ = (d \Delta G^0(D) + e \Delta G^0(E)) - (a \Delta G^0(A) + b \Delta G^0(B)).$$

$\Delta G^0$ , как и  $\Delta H^0$ , для простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, равно 0.

$$\Delta G^0(O_2) = 0; \quad \Delta G^0(O_3) \neq 0 . \\ \text{(г)} \qquad \qquad \text{(г)}$$

$[\Delta G^0] = \text{кДж/моль}$ ,

$\Delta G^0$  – это справочная величина.

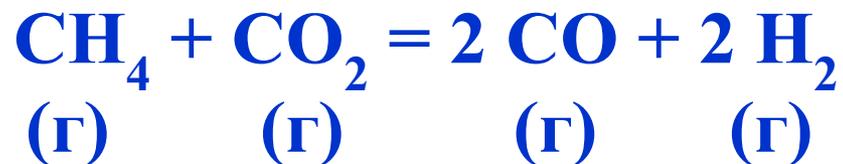


## 2) Расчет по уравнению Гиббса

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Реакция, не идущая самопроизвольно при стандартных условиях, может пойти при других **p** и **T**.

### Задача



1) Определить тепловой эффект реакции  $\Delta H^0$

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum \Delta H^0(\text{прод}) - \sum \Delta H^0(\text{исх}) = \\ &= (2 \Delta H^0(\text{CO}) + 2 \Delta H^0(\text{H}_2)) - (\Delta H^0(\text{CH}_4) + \Delta H^0(\text{CO}_2)) = \\ &= (2 \cdot (-110,52) + 2 \cdot 0) - (-74,85 + (-393,51)) = \\ &= 247,32 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

$\Delta H^0 > 0$ , - реакция эндотермическая.

2) Определить изменение энтропии  $\Delta S^0$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= \sum S^0(\text{прод}) - \sum S^0(\text{исх}) = \\ &= (2 \cdot S^0(\text{CO}) + 2 \cdot S^0(\text{H}_2)) - (S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{CO}_2)) = \\ &= (2 \cdot 197,91 + 2 \cdot 130,59) - (186,19 + 213,65) = \\ &= 257,16 \text{ (Дж/К)}\end{aligned}$$

3) Определить изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 =$$

$$= 247,32 \text{ кДж} - 298,15 \text{ К} \cdot 257,16 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \approx$$

$$\approx 170,65 \text{ кДж.}$$

$\Delta G^0 > 0$ , - процесс самопроизвольно не идет при

$T = 298,15 \text{ К}$  и  $p = 1 \text{ атм.}$

4) При какой температуре процесс пойдет самопроизвольно

Любой процесс идет самопроизвольно при температуре равновесия.

В этом случае  $\Delta G^0 = 0$ ,

тогда правая часть уравнения Гиббса равна нулю:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = 0,$$

$$\Delta H^0 = T_{\text{равн}} \cdot \Delta S^0, \text{ отсюда}$$

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{247,32 \text{ кДж}}{257,16 \cdot 10^{-3} \text{ кДж / К}} \approx 962 \text{ К}$$

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

