

## Лекция №6 Химическая термодинамика. Термохимия

В термодинамике весь объективный мир делится на систему и окружающую среду.

**Система** – это некоторая часть материального мира, ограниченная реальной или воображаемой поверхностью. Система, у которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, называется **закрытой**, а если отсутствует также и обмен энергией – **изолированной** системой.

Совокупность всех свойств системы есть её состояние. Те свойства, которые задаются, называются **параметрами состояния**, а вычисляемые – **функциями состояния**.

*Внутренняя энергия  $U$  (кДж), энтальпия  $H$  (кДж), энтропия  $S$  (Дж/К), энергия Гиббса  $G$  (кДж)* обычно выступают в качестве функции состояния и рассчитываются на один моль вещества, кДж/моль.

Запас энергии системы характеризует количество **внутренней энергии** .  
Эту находящуюся в скрытом виде энергию обозначают символом ***U***.  
Количество внутренней энергии в теле зависит от количества вещества, содержащегося в этом теле (число моль), его состава, состояния, температуры, давления и других факторов.

Абсолютную величину содержания внутренней энергии определить невозможно. Об изменении внутренней энергии системы можно судить по количеству энергии, отданной системой окружающей среде или принятой от окружающей среды.

Посмотрим, что происходит при взаимодействии цинка с серной кислотой.



Количество выделенной или поглощенной теплоты называется **тепловым эффектом реакции (*Q*)**:

Стехиометрическое уравнение реакции, записанное с указанием агрегатных состояний веществ и теплового эффекта называется **термохимическим**.  
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций и переходы из одного агрегатного состояния в другое, называется **термохимией**.  
Реакции могут быть **экзотермические** (с выделением теплоты) и **эндотермические** (с поглощением теплоты).

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии: теплота, поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и на совершение работы ( $A$ ):

$$Q = \Delta U + A.$$

**Внутренняя энергия системы  $U$**  – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и т.д. Внутренняя энергия является функцией состояния, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

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

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии от начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ .

При химических процессах  $A$  – работа против внешнего давления, т.е.:

$$A = p \cdot \Delta V,$$

где  $\Delta V$  – изменение объема системы ( $V_2 - V_1$ ).

Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса:

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

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

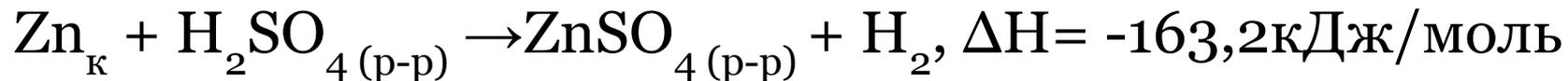
Сумма  $U + pV$  обозначается через  $H$  – **энтальпия**. Теплота реакции равна изменению энтальпии системы:

$$Q_p = -\Delta H.$$

**Энтальпия** показывает теплосодержание системы. По знаку энтальпия противоположна тепловому эффекту реакции.

Тепловой эффект показывает сколько теплоты выделилось в окружающую среду, а энтальпия характеризует изменение энергии в самой системе.

Изменение энтальпии в реакции записывают справа от уравнения реакции и относят к числу моль реагентов и продуктов, которое соответствует уравнению реакции:



## Первый закон термодинамики

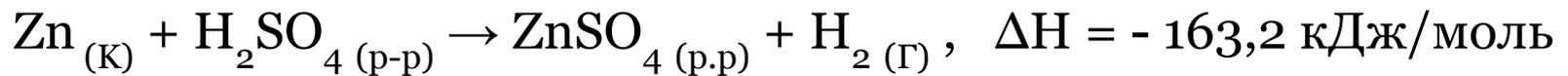
Первый закон термодинамики - это одно из выражений закона сохранения энергии: *энергия не создается из ничего и не исчезает бесследно, а превращается из одной формы в другую в эквивалентных количествах.*

*Сумма энергетических изменений при проведении химического процесса различными способами не зависит от пути процесса, т. е от числа и вида стадий, а зависит только от начального и конечного состояний системы.*

Важнейшим свойством любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или пути, изменения состояния системы. Данное заключение отражено в **законе Гесса**: *тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном давлении или объеме, не зависит от пути протекания реакции и определяется состоянием исходных веществ и продуктов реакции.*

Энтальпия разложения химического соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования из тех же продуктов разложения, находящихся в том же состоянии (при тех же условиях).

В соответствии с законом Гесса, если уравнение реакции переписывается в противоположном направлении, то знак изменения энтальпии изменяется тоже на противоположный. Например:



Если общее количество затраченной энергии больше выделенной, то процесс идет с поглощением энергии и является **эндотермическим** ( $\Delta H > 0$ ).

Если же количество выделенной энергии больше затраченной, то процесс осуществляется с выделением энергии и является **экзотермическим** ( $\Delta H < 0$ ).

При расчетах энтальпии реакций особое значение имеет энтальпия образования соединения.

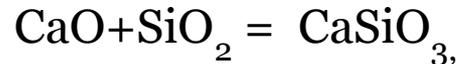
**Энтальпией образования** соединения называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моль химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Энтальпии образования относят к 1 моль образующего соединения и, как правило, в справочных таблицах приводят для температуры 25°C (298 К) и давления 101 325 Па, т.е. для **стандартных условий**.

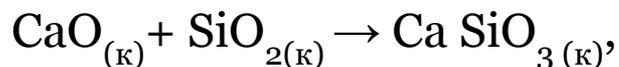
Энтальпии образования при стандартных условиях называют **стандартными энтальпиями образования** из простых веществ.

Энтальпии образования простых веществ в их наиболее устойчивых состояниях при стандартных условиях принимаются равными нулю.

По энтальпиям образования участников реакции вычисляются стандартные энтальпии реакций. Например, для вычисления  $\Delta H$  реакции между оксидами кальция и кремния с образованием силиката кальция



необходимо знать энтальпии образования всех участников реакции. Напишем уравнения реакций образования из простых веществ всех этих веществ, приписав рядом энтальпии образования. Далее скомбинируем уравнения так, чтобы получить искомое уравнение. Получится следующее:



$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -\Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CaO}) - \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{SiO}_2) + \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CaSiO}_3) = 3,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CaSiO}_3) - (\Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CaO}) + \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{SiO}_2))$$

Из этого расчета видно, что *энтальпия реакции равна разности суммы энтальпии образования продуктов и исходных веществ (с учетом коэффициентов)*:

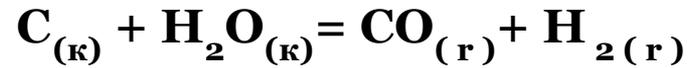
$$\Delta H^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр. (прод.)}} - \sum_{\text{исх.}} \nu \Delta H^{\circ}_{\text{обр. (исх.)}},$$

где  $\nu$  - это количество вещества (моль) исходных реагентов или продуктов реакции.

## Энтропия и её изменение в химическом процессе. Энергия Гиббса

Большинство реакций при обычных условиях проходит с выделением теплоты или уменьшением энтальпии. Для таких реакций знак  $\Delta H$  служит критерием возможности прохождения реакции.

Однако известно немало процессов, протекающих *самопроизвольно*, в которых *теплота поглощается*. А это означает, что система самопроизвольно переходит на более высокий энергетический уровень.



***Степень порядка 2 < степени порядка 1***

*Самопроизвольный процесс без изменения энергетического состояния системы совершается в направлении, при котором порядок в системе уменьшается.*

***Степень беспорядка 2 > степени беспорядка 1***

*Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается в направлении, при котором беспорядок в системе возрастает.*

***Вероятность состояния 2 с большим беспорядком > вероятности состояния 1 с меньшим беспорядком***

*Самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается в направлении, при котором система переходит в более вероятное состояние.*

Логарифмическая функция от вероятности – **энтропия (S)**:

$$S = \int(\ln W), \text{ [Дж/моль·К]}$$

Изменение энтропии не зависит от пути перехода из одного состояния в другое при условии, что исходное и конечное состояния вещества одинаковы.

*Процесс, проходящий без изменения энергетического состояния системы, совершается самопроизвольно в направлении, при котором **энтропия в системе возрастает.***

Если в самопроизвольном процессе степень беспорядка не изменяется,  $\Delta S = 0$ , то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит в направлении уменьшения энтальпии,  $\Delta H < 0$ .

Если в самопроизвольном процессе не происходит энергетических изменений ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс проходит в направлении при котором степень беспорядка и энтропия возрастают,  $\Delta S > 0$ .

Самопроизвольно реакция проходит в том направлении, в котором *общая суммарная движущая сила реакции будет уменьшаться.*

В химических процессах одновременно действуют две силы: стремление частиц объединиться за счёт прочных связей, что *уменьшает энтальпию* системы  $\Delta H < 0$ , и стремление частиц разъединиться, что *увеличивает энтропию*  $\Delta S > 0$ .

Энтропия  $S$  [Дж/(моль К)] является мерой свободы или мерой беспорядка. Две эти силы всегда направлены навстречу друг другу. При их равенстве система находится в равновесии.

Результат действия энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T\Delta S$ ) факторов отражает термодинамический потенциал.

В условиях постоянных температуры и давления этот потенциал называется **энергией Гиббса  $\Delta G$**  или **изобарно–изотермическим потенциалом**.

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

- $\Delta G = \Delta G_{\text{р-ии}} = \sum \nu \Delta G_{\text{прод}} - \sum \nu \Delta G_{\text{исх-х в-в}}$
- $\Delta H = \Delta H_{\text{р-ии}} = \sum \nu \Delta H_{\text{прод}} - \sum \nu \Delta H_{\text{исх-х в-в}}$
- $\Delta S = \Delta S_{\text{р-ии}} = \sum \nu S_{\text{прод}} - \sum \nu S_{\text{исх-х в-в}}$

$\Delta G$  имеет размерность энтальпии и измеряется в **кДж/моль**.

В *самопроизвольной* реакции всегда изменение изобарного потенциала *отрицательно*:

$$\Delta G < 0$$



Состояние, при котором  $\Delta G = 0$ , характеризуется тем, что в системе сосуществуют и исходные вещества, и продукты реакции. Такое состояние называется **равновесным** или **равновесием**.

При стандартных условиях при равновесии концентрации всех веществ равны по 1 моль/л, а парциальные давления по 1 атм (101 325 Па).

*Чем больше отрицательное значение  $\Delta G$ , тем больше вероятность прохождения реакции, тем больше может быть получено продуктов реакции и тем сильнее, как говорят, равновесие реакции смещено вправо, в сторону продуктов.*

Наоборот, чем больше положительное значение  $\Delta G$ , тем больше вероятность существования исходных веществ и тем сильнее равновесие реакции смещено влево, тем ниже выход продуктов реакции ( $p=\text{const}$ ).

Процессы, которые происходят в природе или которые мы используем в промышленности, можно объединить в две большие группы:

- 1) способные протекать самопроизвольно, для них  $\Delta G < 0$ . Эти процессы позволяют нам получать желаемые вещества, и, кроме того, их можно использовать для получения энергии или работы;
- 2) осуществляемые с затратой энергии или работы. Для этих процессов  $\Delta G > 0$ . К ним относятся: электролиз, синтез неустойчивых веществ, зарядка аккумулятора и т.п.

## Вопросы по лекции

*В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).*

*Задание № 1.* Что называется стандартной теплотой образования вещества  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$  и какие условия приняты за стандартные?

*Задание № 2.* Каков знак величины  $\Delta H$  в эндо– и экзотермическом процессе?

*Задание № 3.* Что такое изобарно–изотермический потенциал или энергия Гиббса?