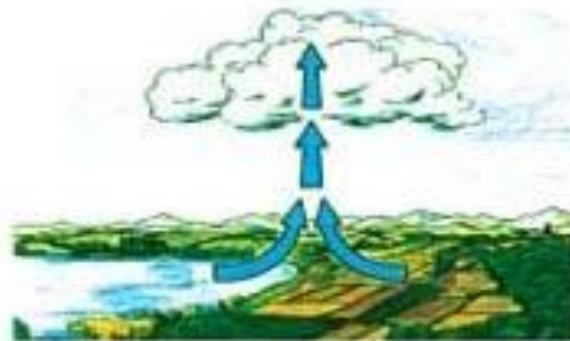
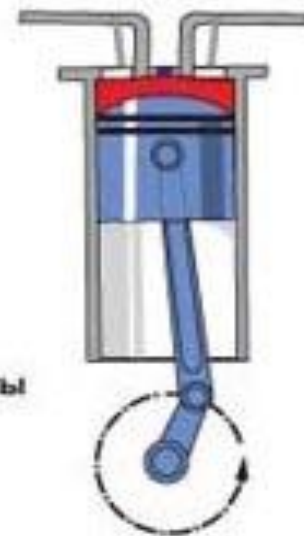


# Химическая Термодинамика



Изменение внутренней энергии совершением работы

$$\Delta U = A$$



Изменение внутренней энергии теплопередачей

$$\Delta U = Q$$



# **Предмет и значимость изучаемой темы**

**Для обоснования любого технологического процесса исключительно важной является проблема самопроизвольного протекания реакций. При осуществлении процесса на практике важно знать: в каких условиях взаимодействие в-в осуществляется наиболее полно и, если процесс обратим, в каком направлении он протекает легче. На эти вопросы отвечает химическая термодинамика.**

---

**Термодинамика — наука, изучающая связи между превращениями вещества и превращениями энергии.**

# Предмет и значимость изучаемой темы

**Термодинамика — наука, изучающая связи между превращениями вещества и превращениями энергии.**

---

**Термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов.**

## **ПОЗВОЛЯЕТ:**

*- предсказать условия устойчивости веществ в заданных условиях и возможность их взаимодействия;*

*- рассчитать тепловые балансы при протекании химических и физико-химических процессов;*

*- раскрыть закономерности, наблюдаемые при равновесии;*

*- выбрать оптимальные режимы процесса по температуре, давлению, концентрации и другим характеристикам;*

*- определить пути подавления или полного прекращения нежелательных побочных реакций.*

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Объект изучения** - макроскопические системы, состоящие из очень большого числа частиц. Это означает, что т/д рассматривает общие свойства системы в целом, например, давление, объём, температуру и не интересуется поведением отдельных частиц, структурой вещества и механизмом различных превращений.

**Изменения состояния** системы связаны с изменением свойств или **т/д параметров**, которые можно разделить на две группы:

**-экстенсивные**,  $\sim$  количеству вещества или массе системы (объём, теплоемкость, внутренняя энергия ...);

**-интенсивные**, не зависящие от массы, а определяемые только природой системы (**T**, **P**, удельные величины — молярная теплоемкость и др.).

# Функции состояния (т/д потенциалы)

- Т/д состояние системы описывается **функциями состояния**, которые определяются через параметры состояния  **$P, T, V$** . Изменение хотя бы одного из них влечет изменение всех функций состояния.
- Функции состояния **не** зависят от *пути и времени* процесса, приводящих систему в данное состояние, а определяются только начальным и конечным состоянием системы.

## К функциям состояния относятся:

- $U$  – внутренняя энергия;
- $H$  – энтальпия;
- $S$  – энтропия;
- $G$  – энергия Гиббса .

# Внутренняя энергия.

Любая система, состоящая из большого числа частиц, находящихся в постоянном движении, характеризуется определенным запасом энергии:

$$E = E_k + E_p + U \text{ — полная энергия системы}$$

В т/д рассматривают системы, находящиеся в покое ( $E_k = 0$ ) и пренебрегают действием на них силовых полей ( $E_p = 0$ )



$$E = U$$

**Внутренняя энергия системы ( U, Дж )** — это ее полная энергия, состоящая из кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

# Теплота. Работа.

- Изменение внутренней энергии может происходить за счет обмена энергией между системами или системой и средой в 2-х формах: теплоты и работы.
- **Теплота** — мера переданной энергии за счет хаотического столкновения молекул соприкасающихся тел.  
**Теплота стимулирует беспорядочное движение.**
- **Работа** — мера переданной энергии путем упорядоченного перемещения вещества от одной системы к другой, под действием каких-либо сил.  
**Работа стимулирует организованное движение.**
- Теплота и работа относятся не к состоянию системы, а к какому-то процессу, т.е. являются **функциями процесса.**



# Первый закон термодинамики

— Теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и на совершение системой механической работы.

$$Q = \Delta U + A$$

$$Q = \Delta U + A, \quad \text{где } A = p\Delta V + A_{\max},$$

отсюда:

$$Q = \Delta U + P\Delta V + A_{\max} \quad (1)$$

$P\Delta V$  – работа расширения

$A_{\max}$  - максимально полезная работа

Для химических реакций наиболее характерна работа расширения, т.е.  $A_{\max} = 0$

→  $Q = \Delta U + P\Delta V \quad (2)$

# Применение I закона т/д к различным процессам

## 1. Изохорные процессы: $V = \text{const}$ , $P\Delta V = 0$

$$Q_v = \Delta U \quad (3)$$

- В изохорном процессе вся поглощаемая теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы.

## 2. Изобарные процессы: $P = \text{const}$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Функция  $U + PV$ , обозначенная  $H$  – энтальпия

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (4)$$

- В изобарном процессе количество теплоты измеряется изменением энтальпии.

**Примечание:** из выражений (3) и (4) следует – для изохорных и изобарных процессов количество теплоты не зависит от пути процесса

**Физический смысл энтальпии:** полная энергия расширенной системы в изобарно-изотермических условиях:  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .

\*

Тепловой эффект химической реакции – изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции, при условии, что система не совершает никакой другой работы кроме работы расширения.

В большинстве случаев химические реакции протекают при  $P = \text{const}$  тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции.

$(\Delta H_{f,298}^\circ)$  — энтальпия реакции образования 1 моля этого соединения в *стандартных условиях* из простых веществ, находящихся в *стандартном состоянии*.

Размерность величины: **кДж / моль**.

Значения приводятся в справочных таблицах.

**Стандартные условия:**  $P = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа};$   
 $T = 298 \text{ К}.$

**Стандартное состояние вещества** — физическое состояние, в котором чистое вещество наиболее стабильно при **стандартных условиях**.

*Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принята равной 0.*

# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОХИМИИ

Для расчета  $\Delta H$  химической реакции используются основные законы термохимии:

**Закон Лавуазье – Лапласа:** *теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратна по знаку теплоте его разложения.*

# Расчет $\Delta H$ химической реакции

\* **Закон Гесса:** тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием веществ при условии, что системой совершается только механическая работа.

**Следствие из закона Гесса:** стандартная энтальпия реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{прод}) - \sum \nu_j \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх})$$

# АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНА ГЕССА

При проведении расчетов на основании закона Гесса нужно поступать следующим образом:

1. Записать соответствующий процесс, указав агрегатное состояние веществ, участвующих в реакции;
2. Расставить стехиометрические коэффициенты;
3. Выписать из справочника значения стандартных энтальпий образования всех участвующих в реакции веществ в соответствующих агрегатных состояниях;
4. Используя следствие из закона Гесса, рассчитать  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (тепловой эффект) процесса, вычитая из суммы стандартных теплот образования продуктов реакции сумму стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.



(6)

где  $\Delta C_{p,298}^{\circ}$  — изменение теплоемкости 1 моля вещества на 1 К при  $P = \text{const}$  [ Дж/(моль · К) ]

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_{p,298} \cdot (T - 298)$$

Условно принято, что теплоемкость веществ не зависит от температуры. Поэтому можно рассмотреть изменение теплоемкости в ходе процесса.

$$\Delta C^{\circ}_{p,298} = \sum n' C^{\circ}_{p,298} (\text{прод}) - \sum n'' C^{\circ}_{p,298} (\text{исх})$$

Значения  $C^{\circ}_{p,298}$  приводятся в справочных таблицах.

## II закон $T/\Delta$ —

определяет направленность превращения энергии:

- *Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому (Клаузиус).*
- *Невозможно всю теплоту превратить в полную работу, часть её непременно теряется (Кельвин - Планк)*

$$Q = T\Delta S$$

– II закон т/д

(8)

где  $Q$  – связанная (рассеянная) энергия – та часть теплоты, которая не может быть превращена в работу и определяет меру беспорядка в системе ( $S$ );  $\Delta S$  – изменение энтропии.

**Термодинамический смысл энтропии:**  $\Delta S = Q / T$  — мера связанной энергии, отнесенная к 1К, т.е. мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может самопроизвольно переходить в другие формы.

- **Естественные процессы развиваются необратимо в направлении увеличения беспорядка (Больцман)**

$$S = k \cdot \ln W$$

– **уравнение Больцмана (9)**

**k** – постоянная Больцмана,  $R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

**W** – **термодинамическая вероятность состояния системы** – число микросостояний системы, которыми можно реализовать данное макросостояние.

**Статистический смысл энтропии** — мера неупорядоченности системы, количественная мера хаотического движения и взаимного расположения частиц системы.

## III закон т/д

Энтропия как характеристика индивидуальных веществ абсолютна.

Для определения энтропии есть начало отсчета – гипотетическое состояние, при котором она равна нулю: при  $T=0$  конкретное макросостояние системы может быть реализовано только одним способом, только одним распределением молекул, обмен местами молекул невозможен ( $W=1$ ).

**III закон т/д (постулат Планка):** *любое вещество имеет некоторую положительную энтропию, но при температуре абсолютного нуля энтропия чистого вещества в виде идеального кристалла равна нулю.*

- **Стандартная энтропия вещества ( $S^{\circ}_{298}$ )**  
– это энтропия 1 моля вещества в его стандартном состоянии при стандартных условиях, [ Дж/моль·К ].

*Значения приводятся в справочных таблицах.*

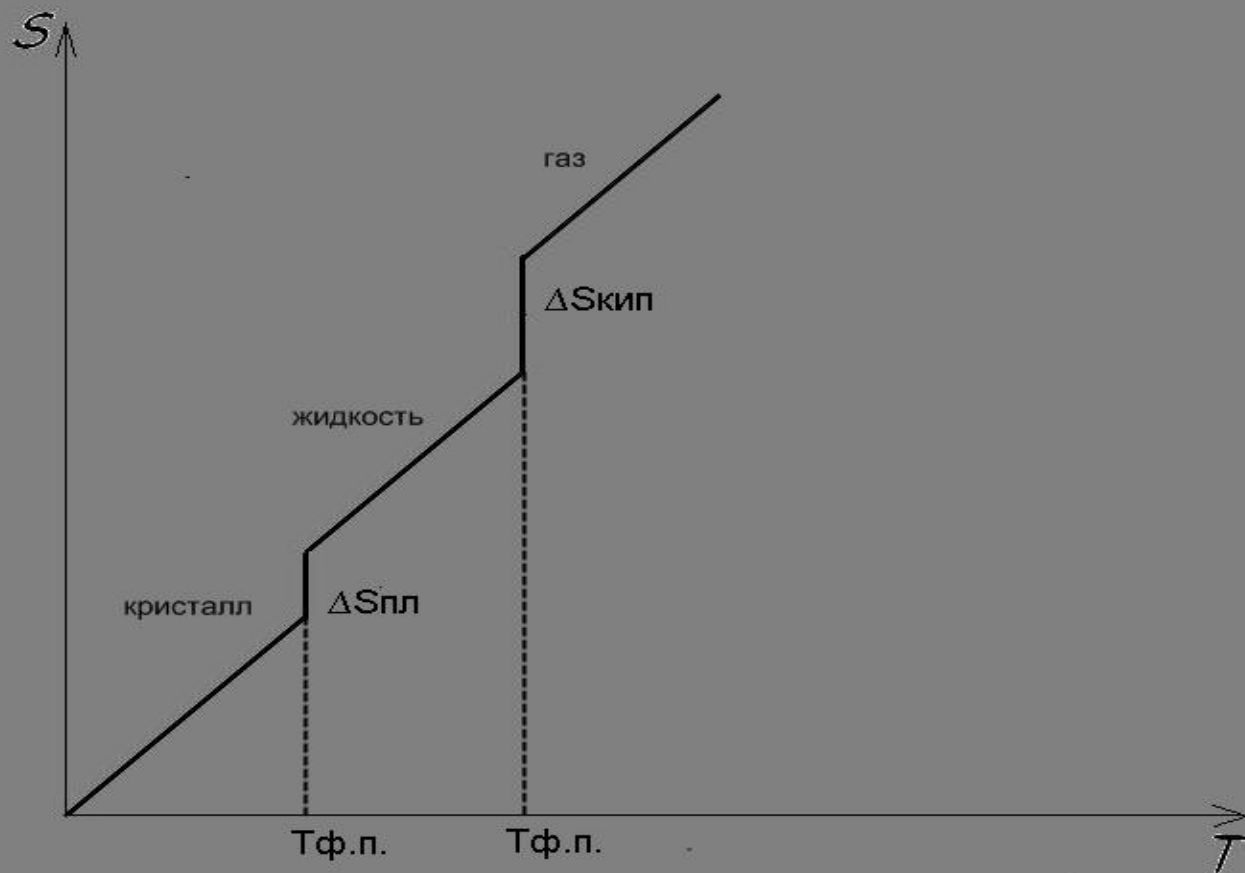
- **Энтропия зависит:**

а) природы вещества, его агрегатного состояния:  $S_{\text{газ}} > S_{\text{жидк.}} > S_{\text{тверд.}}$

б) числа частиц (экстенсивная величина);

в) температуры.

- $S^{\circ}_{298}$  простых веществ и соединений всегда  $> 0$ .
- $\Delta H^{\circ}_{f,298}$  для простых веществ  $= 0$ , для сложных может быть и положительной и отрицательной.



Особые случаи фазовых переходов:

$$\Delta S = \Delta H_{ф.п.} / T_{ф.п.}$$

$\Delta H_{ф.п.}$  – энтальпия фазового перехода.  
 $T_{ф.п.}$  - температура фазового перехода.

# Расчет $\Delta S$ химической реакции

- Стандартные условия:

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum n' S^\circ_{298} (\text{прод}) - \sum n'' S^\circ_{298} (\text{исх}) \quad (10)$$

- При заданной температуре:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \Delta C^\circ_{p,298} \cdot \ln ( T / 298 ) \quad (11)$$

# Факторы, определяющие направленность процесса

- Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием *2-х факторов*:
  - **1)** тенденцией системы к переходу в более устойчивое состояние с наименьшей энергией, для которого характерна **большая упорядоченность и компактность**;
  - **2)** тенденцией к достижению наиболее вероятного, максимально **разупорядоченного состояния**.

**Функцией состояния**, одновременно отражающей влияние обеих тенденций на направление протекания химических реакций, служит **энергия Гиббса**.



# Джозайя–Уиллард ГИББС

(11 февраля 1839 г. – 28 апреля 1903 г.)



Джозайя Уиллард Гиббс - американский физик и математик.

В 1874–1878 Гиббс опубликовал трактат «О равновесии гетерогенных веществ», идеи которого легли в основу химической термодинамики. В нем Гиббс изложил **общую теорию термодинамического равновесия** и **сформулировал правило фаз**, вывел фундаментальное уравнение, устанавливающее связь между внутренней энергией термодинамической системы и термодинамическими потенциалами.

## Вывод основного уравнения т/д:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{I 3-Н: } Q = \Delta U + p\Delta V + A_{\max} \\
 \text{II 3-Н: } Q = T\Delta S
 \end{array} \right\} T\Delta S = \Delta U + P\Delta V + A_{\max} = \Delta H + A_{\max}$$

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta H = (TS_2 - TS_1) - (H_2 - H_1) = \underbrace{(H_1 - TS_1)}_{G_1} - \underbrace{(H_2 - TS_2)}_{G_2}$$

Функция ( **H - TS** ) — энергия Гиббса

$$A_{\max} = G_1 - G_2 = -(G_2 - G_1) = -\Delta G \quad (12)$$

где  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  — основное уравнение т/д (13)

Физический смысл  $\Delta G$  — это та часть энергетического эффекта реакции, который можно превратить в работу в обратимом процессе при **P, T = const**.

# Критерий самопроизвольного протекания любого процесса

$$\underline{\Delta G < 0} \quad (14)$$

ИЛИ

$$\underline{\Delta H - T\Delta S < 0}$$

Любая химическая реакция протекает самопроизвольно в направлении, которому соответствует значение  $\Delta G < 0$

# Направленность самопроизвольных процессов

Неравенства  $\Delta G < 0$  и  $\Delta H - T\Delta S < 0$  определяют *принципиальную* возможность реакции при  $P, T = \text{const}$ .

Для реального осуществления необходимо выполнение не только т/д условий, но и учет *кинетических* факторов:

*из двух т/д возможных процессов протекает тот, который идет с большей скоростью.*

В зависимости от температуры влияние энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T\Delta S$ ) факторов на значение и знак  $\Delta G$  может быть определяющим, что позволяет классифицировать реакции по возможности и условиям их протекания.

*Например:* если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , неравенства выполняются при любых значениях  $T$ ; процесс возможен при любой температуре.

# РАСЧЕТ $\Delta G$ В ХОДЕ РЕАКЦИИ

## 1. Стандартные условия:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta S^\circ_{298} \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum n' \Delta G^\circ_{f,298} (\text{прод}) - \sum n'' \Delta G^\circ_{f,298} (\text{исх}) \quad (16)$$

$\Delta G^\circ_{f,298}$  – стандартная энергия Гиббса образования соединения, [кДж/моль]. Для простых веществ  $\Delta G^\circ_{f,298} = 0$ .

## 2. При любой заданной температуре:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T \quad (17)$$

- **Примечание:** для ответа на вопрос о т/д возможности процесса и его направлении необходимо рассчитать численное значение энергии Гиббса.

Если полученные значения ( $\Delta G^{\circ}_{298}$  или  $\Delta G^{\circ}_T$ ) меньше нуля – процесс *возможен* и протекает *в прямом направлении*.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ

- Пределом убыли свободной энергии Гиббса при самопроизвольном протекании процесса является её минимальное значение, отвечающее состоянию равновесия. Такое состояние системы наиболее устойчиво, всякое отклонение от него требует затраты энергии.

## Термодинамическое условие равновесия:

$$\Delta G = 0 \text{ или } \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (18)$$

- *В состоянии термодинамического равновесия оба процесса в системе равновероятны.*

- Пренебрегая зависимостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры можно приблизительно определить температуру наступления равновесия :

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} \quad (19)$$



## СВЯЗЬ МЕЖДУ $\Delta G$ И $K_p$

Взаимосвязь между константой равновесия и изобарным потенциалом выражается *уравнением изотермы* химической реакции:

$$\Delta G^\circ_T = - R \cdot T \cdot \ln K_p = - 2,3 R \cdot T \cdot \lg K_p \quad (20)$$



Зная  $\Delta G$ , т.е. определив возможность и направление процесса, можно по *уравнению изотермы* рассчитать  $K_p$ , а значит установить предел протекания процесса в данном направлении.

# СВЯЗЬ МЕЖДУ $\Delta H$ и $K_p$

Взаимосвязь этих величин устанавливает **уравнение изобары**:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2 \quad (21)$$

Уравнение изобары является математическим выражением принципа Ле Шателье для температурного фактора.

**Очевидно**: знак производной зависит только от знака  $\Delta H$ , поэтому, например, при **Эндо-**  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ )  $\uparrow$  температуры

приводит к  $\uparrow K_p$ , т.е. равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, подтверждая справедливость принципа Ле Шателье.

# УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ

- Чтобы определить изменение  $K_p$  при изменении температуры на конечную величину, уравнение (21) интегрируют в пределах от  $K_{pT_1}$  до  $K_{pT_2}$  и от  $T_1$  до  $T_2$ , при этом считают, что  $\Delta H \neq f(T)$ :

$$\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H}{R \cdot 10^{-3}} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad ( 22 )$$

*приближенное уравнение изобары*

где  $K_{pT_1}$  и  $K_{pT_2}$  – константы равновесия при  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )



Определить направление протекания реакции  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{кр})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{кр})}$  при стандартном давлении ( $P = 101 \text{ кПа}$ ) и  $T = 798 \text{ К}$ .

**Решение.** Направление протекания реакции определяется изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Используем основное уравнение термодинамики:

$$\Delta G^0_{798} = \Delta H^0_{798} - 798 \Delta S^0_{798}$$

Согласно уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H^0_{798} = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_{p298} (798-298); \quad \Delta S^0_{798} = \Delta S^0_{298} + \Delta C^0_{p298} \cdot \ln (798/298).$$

Используя табличные значения величин и следствие из закона Гесса, вычислим *тепловой эффект процесса в стандартных условиях, стандартное изменение энтропии* данной реакции и изменение теплоемкости в станд. условиях:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - \Delta H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \Delta H^0_{\text{SO}_3} = -3441,8 - (-1675,7) - 3(-395,8) = -578,8 \text{ кДж};$$

$$\Delta C^0_{p298} = C^0_{p \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3} - C^0_{p \text{ Al}_2\text{O}_3} - 3C^0_{p \text{ SO}_3} = 259,41 - 79,04 - 3 \cdot 50,09 = 30,09 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - S^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3S^0_{\text{SO}_3} = 239,2 - 50,92 - 3 \cdot 256,69 = -581,8 \text{ Дж/К}.$$

Вычислим  $\Delta H^0_{798}$  и  $\Delta S^0_{798}$ :

$$\Delta H^0_{798} = -578,8 + 30,09 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = -563,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{798} = -581,8 + 30,09 \cdot \ln(798/298) = -552,2 \text{ Дж/К};$$

$$\text{Тогда } \Delta G^0_{798} = -563400 - 798 \cdot (-552,2) = -122,74 \text{ кДж}.$$

**Вывод.** Так как  $\Delta G < 0$ , то при  $T = 798 \text{ К}$  и стандартном давлении реакция протекает самопроизвольно в сторону образования сульфата алюминия.