

# Лекция № 3

## Основы химической термодинамики

1. Некоторые основные понятия.
2. Первый закон термодинамики. Термодинамические параметры и функции состояния.
3. Термохимия. Закон Гесса-основной закон термохимии. Термохимические расчеты. .
4. Самопроизвольные процессы. Энтропия, второе начало термодинамики.
5. Энергия Гиббса. Критерии направления самопроизвольных химических процессов.

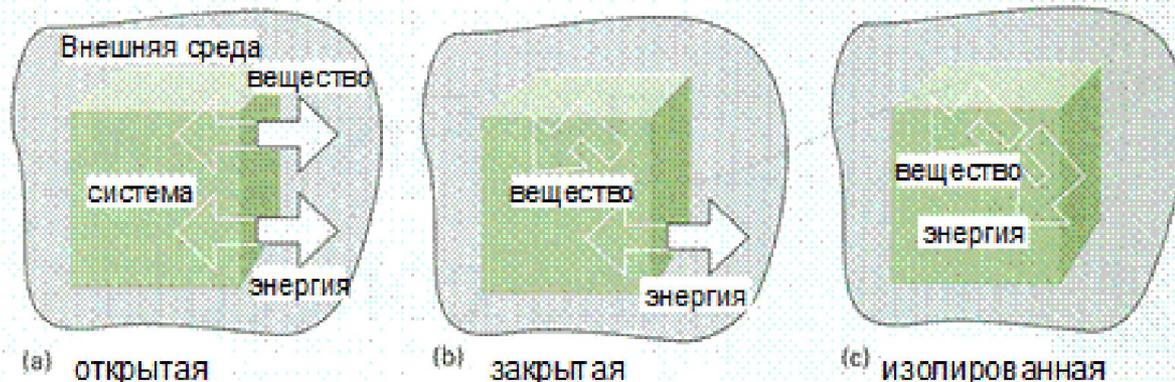
# Термодинамические системы

## 1. Понятие термодинамической системы.

### Виды термодинамических систем.

- **Термодинамическая система** — совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с др. телами (внешней средой) — обмениваться с ними энергией и веществом.
- Термодинамическая система состоит из столь большого числа структурных частиц (атомов, молекул), что её состояние можно характеризовать **макроскопическими параметрами**: объемом, давлением, температурой, плотностью, концентрацией веществ, образующих термодинамическую систему, и т.д.

- Термодинамические системы бывают **трех видов**:
- 1. **Изолированные** (нет обмена ни веществом, ни энергией с окружающей средой).
- 2. **Закрытые (замкнутые)** (нет обмена веществом с окружающей средой).
- 3. **Открытые** (есть и энерго- и массообмен с окружающей средой).



## По однородности

- Гомогенные

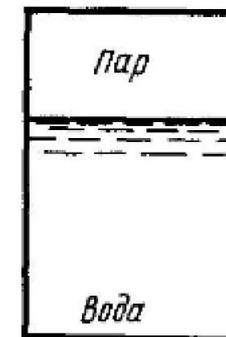
- Свойства системы одинаковы в каждой точке

- Гетерогенные

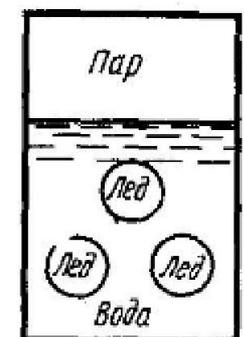
- Содержат **части системы**, отделенные границами раздела фаз, на которых свойства системы резко меняются



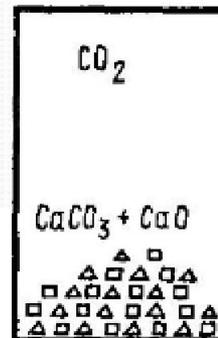
а)



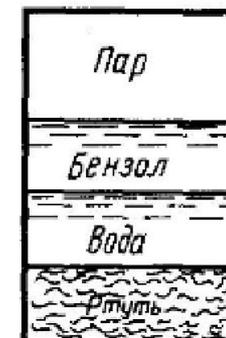
б)



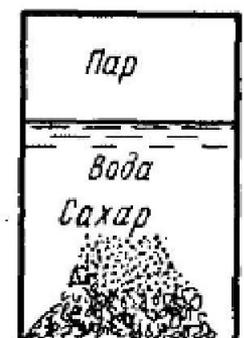
в)



г)

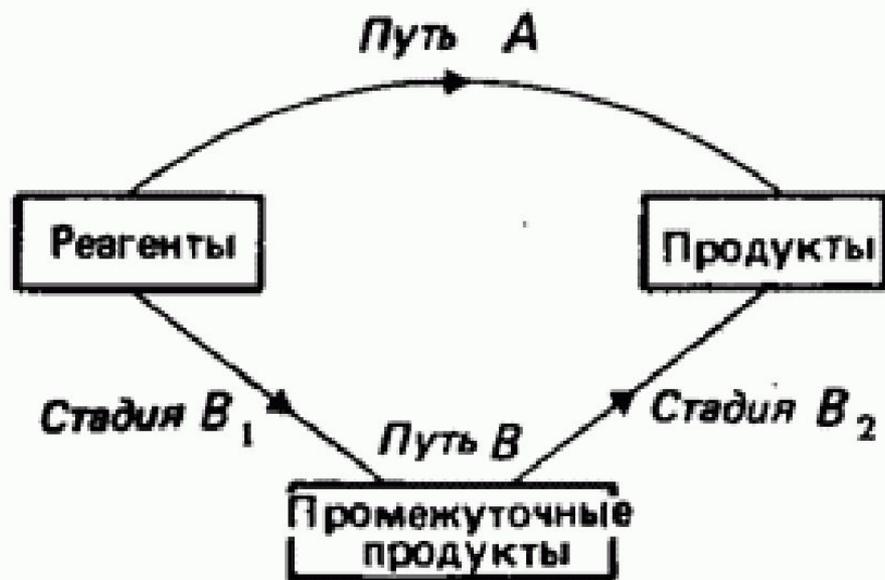


д)



е)

## Термодинамический метод



$$\Delta H^{\circ}_{\text{путь А}} = \Delta H^{\circ}_{\text{путь В}} = \Delta H^{\circ}_{\text{стадия В}_1} + \Delta H^{\circ}_{\text{стадия В}_2}$$

Химическая термодинамика изучает:

- энергетические эффекты химических процессов;
- возможности самопроизвольного протекания процессов.

## Первый закон термодинамики. Термодинамические параметры и функции состояния

### Уравнение Клапейрона-Менделеева

$$p \cdot V = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot T = \nu \cdot R \cdot T = n \cdot k \cdot T,$$

где  $p$  – давление идеального газа,  $V$  – объём,

$T$  – температура,  $m$  – масса,

$\mu$  – молярная масса,

$R$  – молярная газовая постоянная,

$\nu$  – количество вещества,

$n$  – концентрация молекул,

$k$  – постоянная Больцмана.

## Функции состояния

Зависят от **начального (1)** и **конечного (2)** состояния системы

<b>U</b>	внутренняя энергия
<b>H</b>	энтальпия
<b>S</b>	энтропия
<b>G</b>	энергия Гиббса

Единицы измерения: Дж/моль, кДж/моль

## Внутренняя энергия

- энергия, определяемая движением и взаимодействием **микрочастиц, образующих систему.**
- **Внутренняя энергия  $U$**  включает в себя:
  - 1) кинетическую энергию теплового движения частиц;
  - 2) потенциальную энергию, заключенную в химических связях;
  - 3) внутриядерную энергию.

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

# Первое начало термодинамики

- Представляет собой **закон сохранения энергии**.
- Он гласит, что энергия не может быть создана или уничтожена, она лишь **переходит из одного вида в другой** в различных физических процессах.
- Отсюда следует, что **внутренняя энергия изолированной системы** остается неизменной.

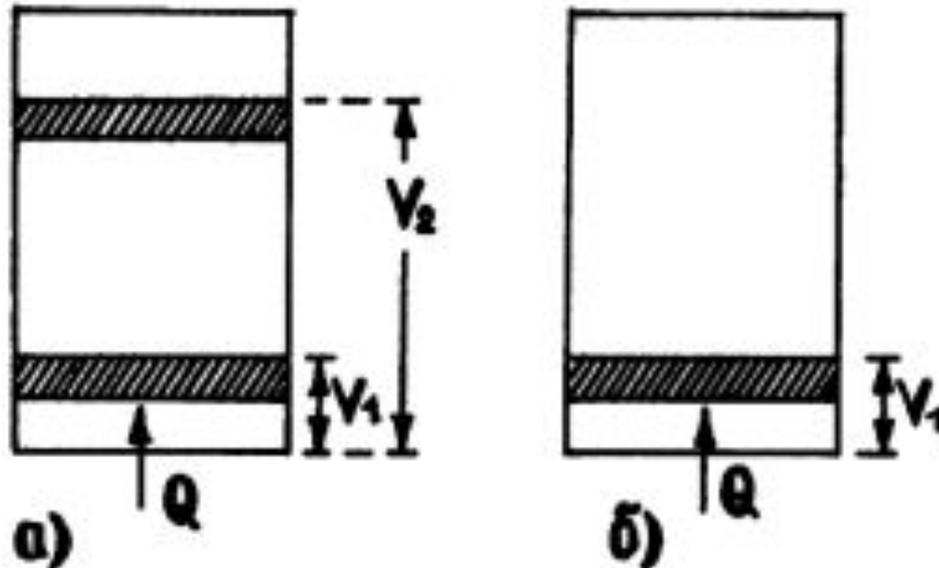
- В случае закрытых систем изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) может происходить двумя способами:
  - а) путем **совершения работы** ( $A$ ) системой или над системой;
  - б) посредством **передачи тепла** ( $Q$ ).

$$\Delta U = Q - A$$

- Или:  $Q = \Delta U + A$

(Тепло, переданное системе, идет на изменение внутренней энергии и совершение работы.)

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



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

возможно протекание процесса при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) - поршень при этом свободно передвигается (рис. а) - и постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) - поршень в этом случае закреплен (рис. б)

Или  $A = p(V_2 - V_1)$ . Подставив это выражение в формулу  $Q = \Delta U + A$  и заменив в ней  $\Delta U$  на  $U_2 - U_1$ , получим:

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

Величины  $(U_2 - pV_2)$  и  $(U_1 - pV_1)$  являются функцией состояния  $H$ , то есть:

$$\Delta H = U + pV$$

# Термохимия

изучает **тепловые эффекты** химических реакций



**тепло**, которое

**выделяется** или **поглощается**

в химической реакции  
(при  $P=\text{const}$  или  $V=\text{const}$ )

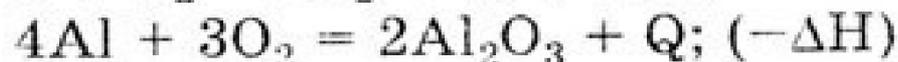
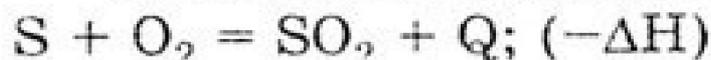


**экзотермические**

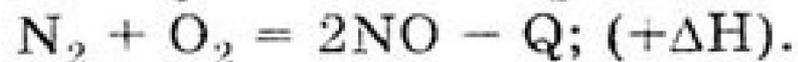
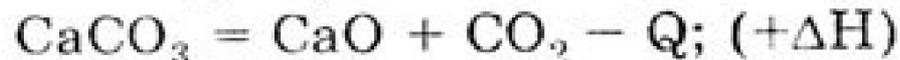


**эндотермические**

Экзотермические реакции:



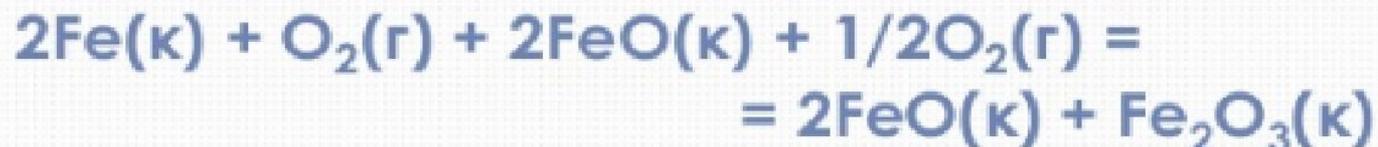
Эндотермические реакции:



## Термохимические уравнения



+



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -532 - 290 = -822 \text{кДж}$$



Стандартными считаются следующие условия: температура - 298 К;  
давление - 101325 Па.

# Закон Гесса.

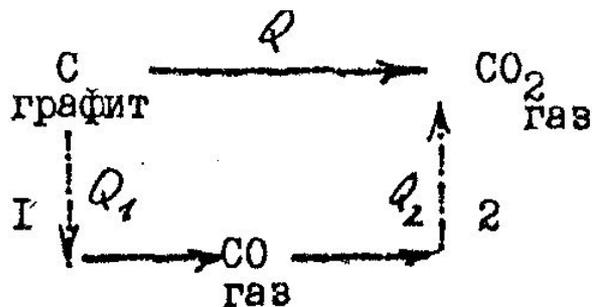
- Термодинамическая основа закона Гесса – независимость теплового эффекта химической реакции от способа её проведения.

$$Q_P = \Delta H$$

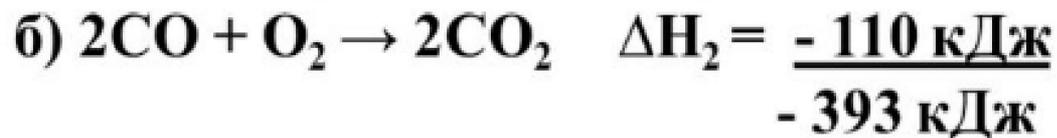
$$Q_V = \Delta U$$

- *Закон Гесса – следствие I начала термодинамики.*
- При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути протекания процесса.

начальное  
состояние  
-реагенты



- конечное  
состояние  
-продукт



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

# Следствие из закона Гесса

(следствие из I начала термодинамики)

$$1. \Delta H^{\circ}_{p-ии} = \sum m \cdot \Delta H^{\circ}_{обр.(прод.)} - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{обр.(исх.в-в)}$$

$$2. \Delta H^{\circ}_{p-ии} = \sum m \cdot \Delta H^{\circ}_{сгор.(исх.в-в)} - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{сгор.(прод.)}$$

**Понятия:**

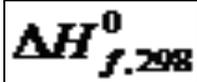
а) стандартная теплота образования.

б) стандартная теплота сгорания.

в) стандартная теплота химической реакции.

$$\Delta H^{\circ}_{образования простых веществ} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{сгорания конечных продуктов} = 0$$



индекс f от английского formation - образование



Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f,298}^0 &= [\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ТВ}) + 6\Delta H_{f,298}^0(\text{K}, \text{ТВ})] - \\ &- [3\Delta H_{f,298}^0(\text{K}_2\text{O}, \text{ТВ}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}, \text{ТВ})] = \\ &= \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ТВ}) - 3\Delta H_{f,298}^0(\text{K}_2\text{O}, \text{ТВ}).\end{aligned}$$

Вещество	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$	$\text{K}_2\text{O}(\text{ТВ})$	$\text{Al}(\text{ТВ})$	$\text{K}(\text{ТВ})$
$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж	-1670	-361	0	0

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1670 - (-361 * 3) = -587 \text{ кДж / моль}$$

Произведем расчет энергии связи в молекуле хлороводорода ( $E_{\text{св}}(\text{HCl})$ ):



Тепловой эффект такой реакции:

$$\Delta H_{f,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{HCl,г}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{H,г}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{Cl,г})$$

Теплота образования HCl - величина табличная:  $\Delta H_{f,298}^0(\text{HCl,г}) = -92 \text{ кДж/моль}$

Исходные реагенты H(г) и Cl(г) в виде атомов могут быть получены при диссоциации молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Процесс диссоциации (разрыва) связи должен быть эндотермическим, а теплоты образования H(г) и Cl(г) равны:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H,г}) = \frac{1}{2} E_{\text{св}}(\text{H}_2) = 216 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Cl,г}) = \frac{1}{2} E_{\text{св}}(\text{Cl}_2) = 119,5 \text{ кДж/моль}$$

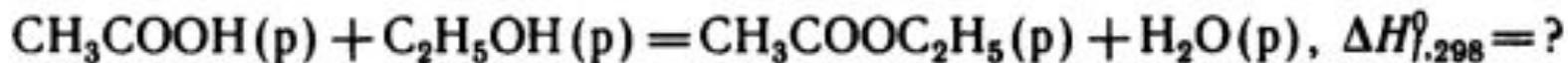
Подставив найденные значения стандартных теплот образования, находим тепловой эффект образования хлороводорода из атомов:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -92 - (216 + 119,5) = -427,5 \text{ кДж}$$

$$E_{\text{св}}(\text{HCl}) = -\Delta H_{f,298}^0 = -(-427,5) = 427,5 \text{ кДж/моль}$$

Гидрид	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	-46,0	13,0	66,0	145,0
		неустойчивы		

**Второе следствие.** (Используется только при тепловых расчетах реакций между органическими веществами.) Тепловой эффект реакции между органическими веществами равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции. При расчетах теплоты сгорания находят по таблицам. Теплоты сгорания H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, и др. приняты равными 0. Рассчитаем тепловой эффект -реакции этерификации на примере взаимодействия уксусной кислоты и этанола:



$$\Delta H_{f,298}^0 = [\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] -$$

$$- [\Delta H_{\text{сг}}^0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + \Delta H_{\text{сг}}^0(\text{H}_2\text{O})]$$

Соединение	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
$\Delta H_{\text{сг}}^0$ , кДж/моль	-871,0	-1367,0	-2284,0	0

$$\Delta H_{f,298}^0 = -871 - 1367,0 - (-2284,0) = 46 \text{ кДж / моль}$$

# Самопроизвольные процессы. Энтропия, второе начало термодинамики

**Постулат Клаузиуса.** Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему.

**Постулат Томсона.** Процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу, невозможен.

**1 постулат Планка.** Невозможно создание вечного двигателя второго рода. Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

**2 постулат Планка.** Любая форма энергии может полностью преобразоваться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично (т.к. часть тепловой энергии рассеивается).

- **Внутренняя энергия** любой системы состоит из двух разных частей:
- 1. **Свободная энергия  $G$**  – это та часть внутренней энергии, которую в принципе можно полностью использовать для совершения работы.
- 2. **Связанная энергия  $W_{\text{связ}}$** , которую в данных условиях вообще нельзя превратить в работу.

$$U = G + W_{\text{связ}}$$

## ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

**Обратимый термодинамический процесс** - это такой равновесный процесс, который допускает возможность возвращения системы в первоначальное состояние через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, причем, после этого в окружающих систему телах не остается никаких изменений.

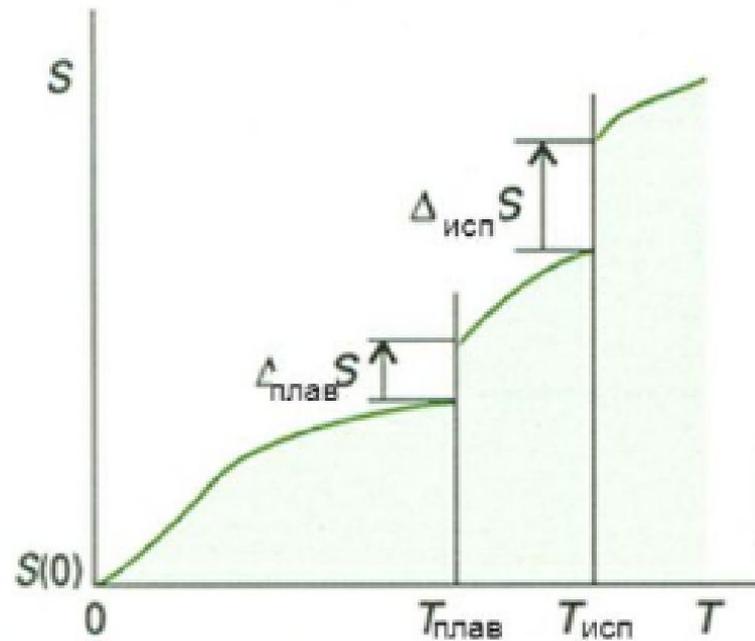
Важнейшим признаком обратимого процесса является его равновесность.

**Необратимый термодинамический процесс** - это такой неравновесный процесс, по завершении которого систему нельзя вернуть в начальное состояние так, чтобы в окружающих систему телах не осталось никаких изменений. Такой процесс в обратном направлении самопроизвольно протекать не может.

Все процессы в природе - необратимые.

## Процессы:

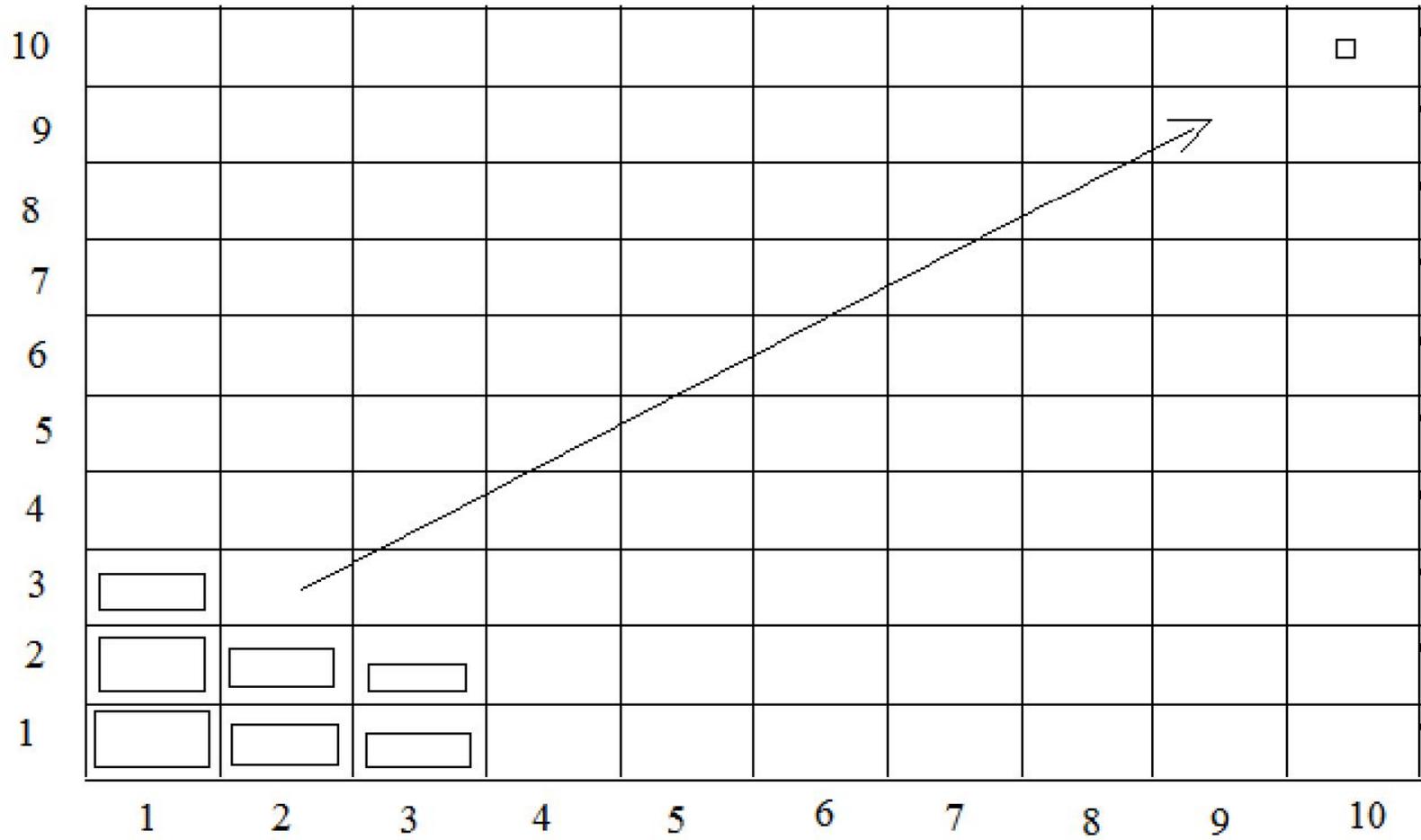
- кристаллизация
- кипение
- испарение
- плавление
- конденсация
- сублимация
- возгонка

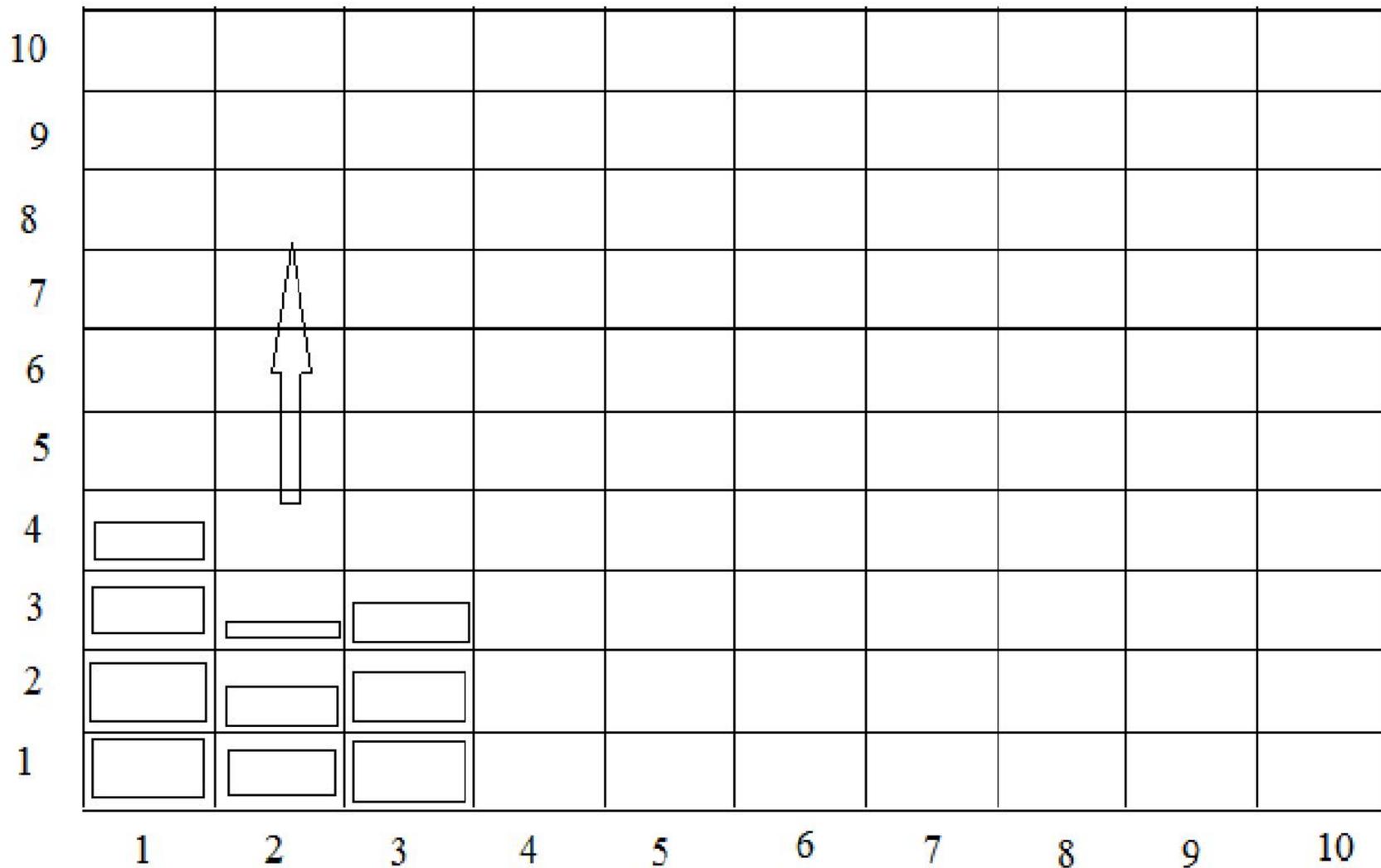


- **Термодинамическая вероятность ( $P_{\text{тд}}$ )** - это число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние системы.
- **Формула Больцмана:  $S = k \cdot \ln P_{\text{тд}}$**
- Здесь  $k$  – постоянная Больцмана ( $k = 1,37 \cdot 10^{-23}$  Дж.К<sup>-1</sup>).

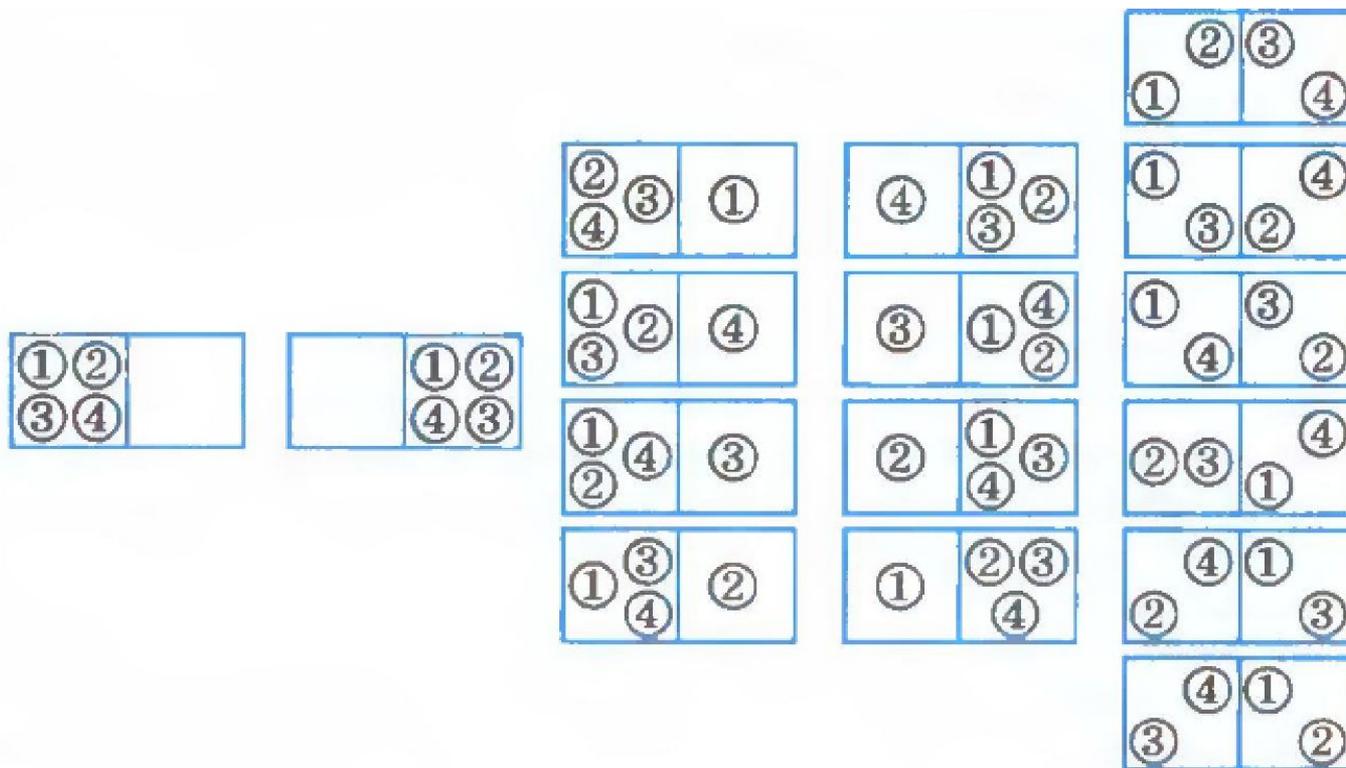
- Учитывая формулу Больцмана, мы сразу приходим к **формулировке второго начала термодинамики**: **все реальные процессы в изолированной системе происходят в сторону состояний с большей вероятностью, то есть с увеличением энтропии.**

$$\Delta S_i > 0$$





Число микросостояний в этом случае будет равно числу сочетаний из 100 по 10, что составляет около  $10^{13}$



Физический смысл энтропии заключается в том, что она выражает ту часть энергии системы, которая не может быть извлечена из нее ни при каких условиях, т.е. обращена внутрь системы (в переводе с греческого энтропия обозначает «обращенная внутрь»).

В современном понимании энтропия - это характеристика системы, выражающая меру обесцененности ее энергии. Размерность стандартной молярной энтропии (Дж/моль·К) совпадает с размерностью теплоемкости.

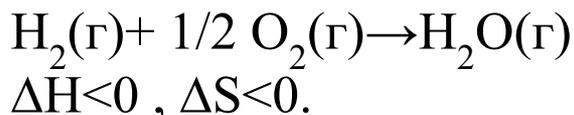
**Пример: S 1 моля льда - 11,46 кал/моль градус или 46 Дж/моль·К  
жидкой воды-16,72 кал/моль градус или 70 Дж/моль·К  
водяного пара - 45,11 кал/моль градус или 188,7 Дж/моль·К**

**Таким образом, энтропия парообразной воды в 4 раза больше энтропии льда, поскольку молекулы газа в отличие от молекул льда и жидкой воды участвуют в поступательном движении, которое создает наибольший беспорядок и которому поэтому соответствует наибольшее значение энтропии.**

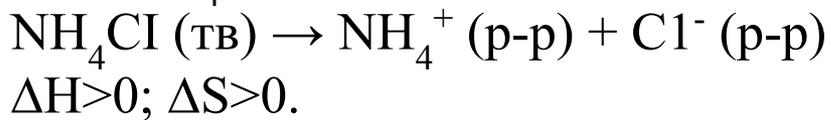
**Энтропия как мера хаоса, связана не только с характером движения, но и с числом частиц вещества и их массой. Пример:  
энтропия 1 моль фосфора P<sub>2</sub> равна 52,2 Дж/моль·К  
энтропия 1 моль фосфора P<sub>4</sub> равна 66,9 Дж/моль·К**

## Энергия Гиббса. Критерии направления самопроизвольных химических процессов

в обычных условиях горение водорода происходит самопроизвольно:



соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  самопроизвольно растворяется в воде:



**Возможность самопроизвольного протекания экзотермических процессов обусловлена стремлением системы к минимуму энергии, а возможность самопроизвольного протекания эндотермических процессов - увеличением энтропии.**

Процесс самопроизвольный, т.е.  $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{Энтальпийный фактор}} - T \underbrace{\Delta S}_{\text{Энтропийный фактор}}$$

**Уравнение Гиббса:**

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

**Уравнение можно записать в виде:**

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

**В качестве примера необратимой реакции служит реакция: C (графит) + 1/2 O<sub>2</sub> = CO. Эта реакция экзотермическая ( $\Delta H = -110,5$  кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ ( $\Delta S = 89,38$  Дж/ моль К), т.е. при любых температурах  $\Delta G < 0$ . Наоборот эндотермическая реакция ( $\Delta H > 0$ ), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ( $\Delta S < 0$ ), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так как всегда  $\Delta G > 0$ .**

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Направление реакции	Примеры реакций
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах	$C(\text{графит}) + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может идти самопроизвольно при любых температурах	$CO = C(\text{графит}) + 1/2O_2$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_p$ $\Delta G > 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может идти прямая реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах	$CaO + CO_2 = CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_p$ $\Delta G < 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может протекать прямая реакция при высоких температурах и обратная реакция — при низких температурах	$CH_4 + 2H_2O(g) = CO_2 + 4H_2$

**Расчет свободной энергии Гиббса при стандартных условиях ( $\Delta G^0$ ) в химических реакциях.**

$\Delta G^0_{298 \text{ обр.}}$  - стандартная из справочника

1)  $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр.исх. в-в.}}$   
с учетом стехиометрических коэффициентов.

2)  $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} - T \Delta S^0_{\text{реакции}}$

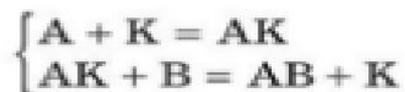
$\Delta G < 0$ , самопроизвольные (экзергонические) реакции

$\Delta G > 0$ , не самопроизвольные (эндергонические) реакции.

$\Delta G = 0$ , равновесие.

## Механизм действия катализатора

Для реакции  $A + B = AB$  (при участии катализатора  $K$ )



$AK$  — промежуточное соединение

