

## Лекция 5 Химическая термодинамика

План лекции:

1. Понятие о химической термодинамике.
2. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Экзо- и эндохимические реакции. Термохимические уравнения.
3. Понятие о стандартном состоянии. Стандартные энтальпии образования веществ.
4. Закон Гесса и его следствия. Применение закона Гесса для вычисления энтальпии химических реакций
5. Энтропия. Абсолютная энтропия и строение вещества. Изменение энтропии.

### 1. Понятие о химической термодинамике

**Термодинамика** – наука о превращениях различных форм энергии и законах этих превращений. Та область термодинамики, которая занимается изучением энергетических изменений в химических реакциях, называется **химической термодинамикой**. Химическая термодинамика применяет законы термодинамики к поведению веществ в химических реакциях.

### 2. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Экзо- и эндохимические реакции. Термохимические уравнения.

**Внутренняя энергия** любой системы состоит из энергии составляющих ее частей, т.е. атомов и молекул. Энергии атомов и молекул состоят из кинетической энергии движения, энергии взаимодействия электронов и ядер, потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия и т.д. Однако в настоящее время не существуют методы определения внутренней энергии. Поэтому в термодинамических расчетах определяют изменение внутренней энергии

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

**Первый закон термодинамики:** для изолированной системы (для которой исключен любой материальный или энергетический обмен с окружающей средой) внутренняя энергия постоянна ( $U = \text{const}$ ,  $\Delta U = 0$ ).

Внутренняя энергия является экстенсивной величиной, то есть зависит от массы системы, в отличие от интенсивных величин (давления, температуры), не зависящих от массы.

Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ( $\Delta U < 0$ ), то реакция протекает с выделением энергии (*экзотермические* реакции). Если же внутренняя энергия системы возрастает ( $\Delta U > 0$ ), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (*эндотермические* реакции).

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты  $Q$  и совершила работу  $A$ , то изменение внутренней энергии  $\Delta U$  определяется уравнением

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

Согласно закону сохранения энергии,  $\Delta U$  зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от способа осуществления процесса. Напротив,  $Q$  и  $A$  при разных способах осуществления процесса будут различаться: функцией состояния является только разность этих величин, но не каждая из них в отдельности. Функции  $U$ ,  $Q$ ,  $A$  обычно выражаются в Дж или кДж.

Если реакция протекает при постоянном объеме ( $\Delta V = 0$ , изохорный процесс), то работа расширения системы ( $A = P \cdot \Delta V$ , где  $P$  = давление системы) равна нулю. Если при этом не совершаются другие виды работы (например, электрическая), то

$$\Delta U = Q_v,$$

где  $Q_v$  - **тепловой эффект реакции (т.е. количество поглощенной системой теплоты), протекающей при постоянном объеме.**

В случае экзотермической реакции  $Q_v < 0$ , для эндотермической реакции  $Q_v > 0$ .

Химические реакции чаще осуществляются не при постоянном объеме, а при постоянном давлении ( $\Delta P = 0$ , изобарный процесс). В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией, а энтальпией  $H$ .

Энтальпия определяется соотношением

$$H = U + P \cdot \Delta V.$$

Как видно, энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и поэтому обычно выражается в Дж или кДж.

При постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V,$$

т.е. изменение энтальпии равно сумме изменения внутренней энергии и совершенной системой работы расширения. Если при этом никакие другие виды работы не совершаются, то

$$\Delta H = Q_p,$$

где  $Q_p$  - **тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении.**

Для экзотермической реакции  $Q_p < 0$ , для эндотермической  $Q_p > 0$ .

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакции), называются **термохимическими уравнениями**.

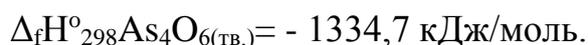
**Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.** Реакция, в результате которой выделяется теплота, называется **экзотермической** ( $-\Delta H$ ), если поглощается – **эндотермической** ( $+\Delta H$ ). В термохимических уравнениях также указываются агрегатные состояния реагирующих веществ и продуктов реакции.

### **3 Понятие о стандартном состоянии. Стандартные энтальпии образования веществ.**

Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. **Стандартным состоянием** вещества называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов – при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа или 760 мм рт.ст.) и температуре 298,15 К. Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются **стандартными условиями протекания реакции**. Отнесенные к стандартным условиям изменения соответствующих величин, называются **стандартными изменениями** и их обозначения снабжаются верхним индексом <sup>0</sup>:  $\Delta U^0$  – стандартное изменение внутренней энергии при химической реакции,  $\Delta H^0$  – стандартное изменение энтальпии при химической реакции.

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется стандартной энтальпией образования этого вещества, она измеряется в кДж/моль.

Например:

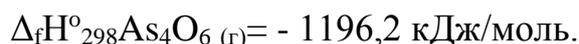


Знак f означает теплоту образования из простых веществ, т.е.



Теплота образования конкретного вещества может быть различной в зависимости от его агрегатного состояния.

Например:



### **4. Закон Гесса и его следствия. Применение закона Гесса для вычисления энтальпии химических реакций**

В 1840 г. академик Гесс вывел закон: **тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.**

Из закона Гесса следует, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Пример: исходя из теплоты образования газообразного  $\text{CO}_2$  ( $\Delta_f H^\circ = -393,5$  кДж/моль) и термохимического уравнения

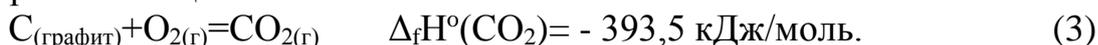


вычислить теплоту образования  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$ .

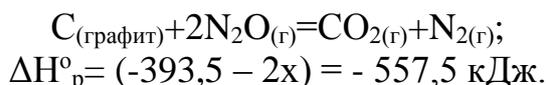
Решение: запишем термохимическое уравнение образования  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$  из простых веществ



Запишем также термохимическое уравнение реакции образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  из простых веществ



Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1). Для этого умножим уравнение (2) на два и вычтем найденное уравнение из (3). Получим:



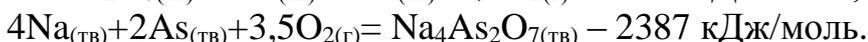
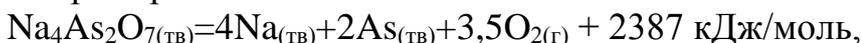
Отсюда

$$x = 82,0 \text{ кДж/моль}.$$

Из закона Гесса вытекают несколько следствий.

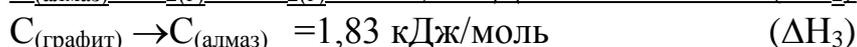
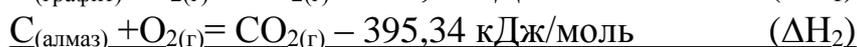
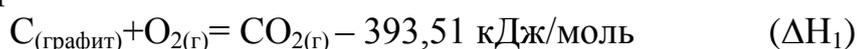
**Следствие 1:** тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье-Лапласа).

Например:



**Следствие 2:** если совершаются две реакции, приводящие различные начальные состояния к одинаковым конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

Например:

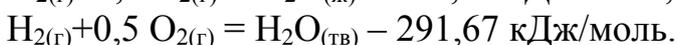
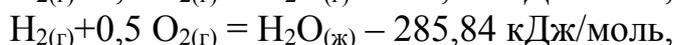
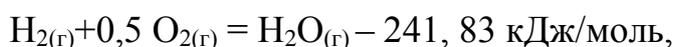


Переход графита в алмаз сопровождается поглощением теплоты

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -393,51 - (-395,34) = 1,83 \text{ кДж/моль}.$$

**Следствие 3:** если совершаются две реакции, приводящие одинаковые начальные состояния к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой процесс перехода из одного конечного состояния в другое.

Например:



Откуда вытекает, что

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(тв)}) = -285,84 - (-291,67) = 5,83 \text{ кДж/моль},$$
$$\Delta H_{\text{плавления}}$$

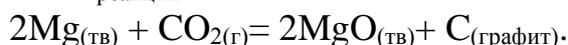
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -241,83 - (-285,84) = 44,01 \text{ кДж/моль},$$
$$\Delta H_{\text{кипения}}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(тв)}) = -241,83 - (-291,67) = 49,84 \text{ кДж/моль},$$
$$\Delta H_{\text{сублимации}}$$

**Следствие 4:** тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции

$$\Delta H^\circ_{298} \text{ реак.} = \sum \Delta_f H^\circ_{298} (\text{прод.}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298} (\text{исх.})$$

Пример: вычислить  $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$ :



Решение: стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{MgO}) = -601,8 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реак}} = 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{MgO}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) = 2 \cdot (-601,8 \text{ кДж}) - (-393,5 \text{ кДж}) =$$
$$= -810,1 \text{ кДж}.$$

## 5. Энтропия. Абсолютная энтропия и строение вещества. Изменение энтропии.

Рассмотрим систему из двух газов, не реагирующих между собой, например, аргона и гелия, которые разделены перегородкой и находятся при одинаковой температуре и давлении. Это состояние 1. Удалим перегородку, не изменив энергетического запаса системы. Несмотря на одинаковые давления справа и слева от места расположения перегородки, молекулы гелия и аргона будут равномерно распределены по всему объему системы. Это состояние 2. По-видимому, движущей силой смешения газов является их стремление перейти в состояние с меньшим порядком. Степень порядка состояния 2 меньше степени порядка состояния 1. Отсюда можно сделать вывод: **самопроизвольный процесс, протекающий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором порядок в системе уменьшается.** В химической термодинамике используют термин «степень беспорядка». Степень беспорядка состояния 2 больше степени беспорядка состояния 1. **Вывод: самопроизвольный процесс, протекающий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором беспорядок в системе возрастает.**

Трудно себе представить, чтобы два газа, не разделенные перегородкой, не смешались. Состояние 2 более вероятно. Движущей силой смешения газов является тенденция перейти в более вероятное состояние.

Вероятность состояния 2 больше вероятности состояния 1. **Вывод: самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором система переходит в более вероятное состояние.**

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать **энтропию S**.

Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, сжатие), сопровождаются уменьшением энтропии.

**Второй закон термодинамики: самопроизвольный процесс, проходящий без изменения энергетического запаса системы, совершается только в направлении, при котором энтропия возрастает ( $\Delta S > 0$ ).**

Остановимся на статистическом значении энтропии. Состояние любых веществ определяется микроскопическими и макроскопическими характеристиками. К макроскопическим относятся непосредственно измеряемые свойства (давление, температура и др.), а к микроскопическим – мгновенные (положение в пространстве, скорость и направление перемещения и др.). Число микросостояний, с помощью которых осуществляется макросостояние вещества, называется термодинамической вероятностью его состояния ( $W$ ), т.е.  $W$  является количеством способов реализации состояния вещества. Взаимосвязь вероятности и энтропии выражается формулой Больцмана:

$$S = R/N_0 \cdot \ln W \text{ или}$$

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

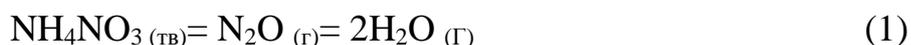
где  $R$  – газовая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_0$  – число Авогадро.

Энтропия – мера упорядоченности системы; она увеличивается с повышением температуры, так как степень упорядоченности при этом уменьшается. С увеличением упорядоченности энтропия падает. С повышением давления энтропия падает. Энтропия зависит от природы вещества, например, в стеклообразном веществе она больше, чем в твердом. С возрастанием молекулярной массы энтропия увеличивается.

Для удобства сравнения обычно используют понятие стандартной энтропии  $S^0_{298}$ .

Если процесс самопроизвольный, то  $\Delta S > 0$ , если процесс не самопроизвольный, то  $\Delta S < 0$ , если система находится в равновесном состоянии, то  $\Delta S = 0$ .

Пример: не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях





Решение: в реакции (3.3.1) 1 моль вещества в твердом состоянии образует 3 моля газов, следовательно,  $\Delta S_1 > 0$ . В реакции (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что  $\Delta S_2 < 0$  и  $\Delta S_3 < 0$ .

Энтропия – свойство системы, не зависящее от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы, т.е. является функцией состояния. Поэтому изменение энтропии в результате химической реакции можно определить на основании закона Гесса, т.е.

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх. веществ.}}$$

## **2. Энергия Гиббса. Изменение энергии Гиббса как характеристика равновесного состояния. Связь энергии Гиббса с константой равновесия. Критерии самопроизвольно протекающих процессов.**

Условием самопроизвольно протекающих процессов в изолированной системе по второму закону термодинамики является увеличение энтропии, а равновесия – максимум энтропии ( $\Delta S = 0$ ). Однако определять направление химических реакций по энтропийному фактору неудобно, так как все процессы, имеющие место в природе, происходят в неизолированных системах. Поэтому направление химического процесса в неизолированной системе определяют по изменению энергии Гиббса. При этом подразумевается, что система должна иметь либо постоянный объем, либо постоянное давление. Наиболее вероятные процессы, протекающие при постоянных температуре и давлении.

Из 1-го и 2-го законов термодинамики следует, что

$$\begin{aligned} \Delta U - T\Delta S + P\Delta V &\leq 0 \text{ или} \\ \Delta(U - T^*S + P^*V)_{T,P} &\leq 0, \\ \text{где } G &= U - T^*S + P^*V \end{aligned}$$

и является функцией, имеющей размерность энергии и называемойся **энергией Гиббса**.

Поскольку

$$U + P^*V = H,$$

то

$$\begin{aligned} G &= H - T^*S \text{ или} \\ \Delta G &= \Delta H - T^* \Delta S, \text{ Дж или Дж.} \end{aligned}$$

Энергия Гиббса также является функцией состояния, для нее также имеет силу закон Гесса. Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом  $\Delta G^0$  образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

**При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).**

В таблице показана возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при разных сочетаниях знаков  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	Возможно при любых температурах
+	-	+	Невозможно при любых температурах
-	-	$\pm$	Возможно при достаточно низких температурах
+	+	$\pm$	Возможно при достаточно высоких температурах

Значения  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  реакции зависят не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния и концентраций веществ. Для получения сравнимых данных, характеризующих различные реакции, сопоставляют стандартные изменения данных термодинамических величин.

Изменение энергии Гиббса химической реакции можно определить двумя способами.

### 1. По уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T^* \Delta S^0_{298}$$

Пример: вычислить стандартную энергию Гиббса реакции термической диссоциации  $MgCO_3$  при 298К, исходя из следующих данных:

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль*К
$MgCO_3$ (тв)	-1112,43	65,9
$MgO$ (тв)	-602,1	26,96
$CO_2$ (г)	-393,78	213,82

На основании расчетных данных определить возможность термической диссоциации  $MgCO_3$  при 298 К.

Решение. Сначала определяем тепловой эффект реакции



при 298 К

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298 \text{ реакции}} &= (\Delta H^0_{298} (MgO_{(тв)}) + \Delta H^0_{298} (CO_{2(г)}) - \Delta H^0_{298} MgCO_3 (тв)) = \\ &= (-602,1 - 393,78) - (-1112,43) = 116,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Далее вычислим  $\Delta S^0_{298}$  реакции

$$\Delta S^0_{298 \text{ реакции}} = (\Delta S^0_{298} (MgO_{(тв)}) + \Delta S^0_{298} (CO_{2(г)}) - \Delta S^0_{298} MgCO_3 (тв)) = (26,96 + 213,82) - 65,9 = 174,88 \text{ Дж/моль*К.}$$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца находим изменение энергии Гиббса реакции при 298 К

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{298 \text{ реакции}} &= \Delta H^0_{298 \text{ реакции}} - T^* \Delta S^0_{298 \text{ реакции}} = 116500 \text{ Дж/моль} - \\ &298K * 174,88 \text{ Дж/моль*К} = 64385,76 \text{ Дж/моль} = 64,39 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Положительное значение  $\Delta G^0_{298}$  указывает на то, что реакции диссоциации карбоната магния при 298К протекать не может.

## 2. По Гессу с использованием $\Delta G^0_{298}$ индивидуальных веществ.

Пример. Вычислить  $\Delta G^0_{298}$  реакции термической диссоциации  $\text{MgCO}_3(\text{тв})$  при 298 К из следующих данных:

Вещество	$\text{MgCO}_3(\text{тв})$	$\text{MgO}(\text{тв})$	$\text{CO}_2(\text{г})$
$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	-1028,87	-569,82	-394,64.

Решение. Находим энергию Гиббса реакции:

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{298 \text{ реакции}} &= (\Delta G^0_{298}(\text{MgO}(\text{тв})) + \Delta G^0_{298}(\text{CO}_2(\text{г})) - \Delta G^0_{298}(\text{MgCO}_3(\text{тв}))) = \\ &= (-569,82 - 394,64) - (-1028,87) = 64,41 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Энергия Гиббса связана с константой равновесия уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$