

## Лекция № 3

### Химическая термодинамика

Объект изучения термодинамики – система – это совокупность находящихся во взаимодействии веществ, мысленно или фактически отделенных от окружающей среды. Гомогенная система состоит из одной фазы, например, раствор сахара. Гетерогенная система состоит из нескольких фаз. Например, вода со льдом, раствор с нерастворившимся сахаром.

Фаза – часть системы однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

**Внутренняя энергия** системы представляет собой полную энергию системы, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий молекул, атомов, атомных ядер и любых других частиц системы. Она не включает потенциальную и кинетическую энергию системы как целого. Внутренняя энергия является термодинамической функцией системы, т.е. как только система приходит в какое-то данное состояние, внутренняя энергия принимает значение присущее только этому состоянию. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передачи теплоты. Абсолютное значение внутренней энергии измерить нельзя, но можно измерить ее изменения  $\Delta U$  при переходе из одного состояния в другое.

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1)$$

где  $U_2$  и  $U_1$  – внутренние энергии конечного и начального состояний. Значение  $\Delta U$  положительно ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы возрастает.

Единицы измерения внутренней энергии – кДж/моль.

Системы могут быть изолированные и неизолированные. В изолированных системах не происходит никакого обмена с окружающей средой. Реально мы имеем неизолированные системы, которые могут обмениваться с внешней средой веществом и энергией в форме поглощения и выделения теплоты  $Q$  и совершения работы  $A$ .

Работа и теплота – это две различные формы передачи энергии.

Теплота  $Q$  – является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет разницы температур при хаотическом столкновении молекул соприкасающихся тел от более нагретого тела к молекулам менее нагретого тела.

Работа  $A$  является количественной мерой направленного движения частиц за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием каких-либо сил.

Эти две величины объединяет **первый закон термодинамики** или закон сохранения энергии:

Теплота  $Q$ , подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение системой работы  $A$  над внешней средой:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2)$$

Из первого закона термодинамики можно найти приращение внутренней энергии системы:

$$\Delta U = Q - A, \quad (3)$$

которое равно теплоте, подведенной к системе  $Q$ , за вычетом работы  $A$ , которую совершают внешние силы над системой.

Под работой  $A$  понимают сумму всех видов работ против сил, действующих на систему. Например, против сил внешнего давления, против сил электрического поля и т.д.

$Q$  – теплота, подводимая к системе или выделившаяся в результате ее работы. Теплота и работа непосредственно определяются.

Если мы рассматриваем систему при  $P = \text{const}$ , и начинаем ее нагревать, то тепло, подведенное к системе, пойдет на увеличение ее внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение системой работы расширения, которая равна:  $P\Delta V$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = H \quad (4)$$

Эта теплота  $Q_p$ , подведенная к системе при постоянном давлении, будет называться **энтальпией системы**.

Энтальпия является термодинамической функцией системы, т.е. она изменяется при переходе из одного состояния в другое. Энтальпия измеряется в кДж/моль. Абсолютное значение энтальпии измерить нельзя. Можно измерить разницу энтальпий конечного и начального состояний системы:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (5)$$

Энтальпия характеризует полезно использованную подводимую теплоту, так как в результате этой теплоты производится работа, значит, энтальпия является мерой упорядоченного движения частиц в системе. Она характеризует стремление системы к порядку, к образованию прочных связей и поэтому, если мы рассмотрим различные агрегатные состояния системы, то при переходе из

кристаллического в жидкое и далее газообразное состояние, энтальпия будет уменьшаться.

Таким образом, изменение энергии системы при изобарных процессах, характеризуют через энтальпию этих процессов.

### Тепловые эффекты химических реакций

Раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химической реакции, называется *термохимией*.

Тепловой эффект – это изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения. Тепловой эффект реакции называется также энтальпией реакции (при постоянных давлении и температуре). Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается  $\Delta H^0_{298}$ .

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ( $\Delta H > 0$ ), называется эндотермической.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры (незначительно); поэтому в индексе обычно указывают температуру, например,  $\Delta H^0_{298}$ .

Для расчета тепловых эффектов необходимо знать величину стандартной энтальпии образования химического соединения, которая обозначается  $\Delta_f H^0_{298}$ . Стандартная энтальпия образования химического соединения – это тепловой эффект химической реакции образования 1 моля соединения из соответствующих простых веществ при  $T = 298\text{K}$  и давлении  $P = 101,3\text{ кПа}$ . Стандартные энтальпии простых веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{H}_2$ ) равны нулю, если их агрегатное состояние устойчиво при стандартных условиях.

Независимость теплоты химической реакции от пути процесса при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  установлена Г.И. Гессом. Он сформулировал закон (называемый *законом Гесса*): тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции. Этот закон справедлив лишь для изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов.

Для расчета тепловых эффектов необходимо знать величины стандартных энтальпий образования химических соединений, которые берут из таблиц.

Из закона Гесса вытекают следствия.

1. Тепловые эффекты прямого и обратного процессов равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку.

2. С термодинамическими уравнениями можно проводить те же арифметические преобразования, что и с алгебраическими.

3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta H(\text{реакции}) = \sum i\Delta H_{f,298}^0(\text{прод.}) - \sum i\Delta H_{f,298}^0(\text{исх.}) \quad (6)$$

где  $i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название *энтропии*. Она также изменяется при переходе из одного состояния в другое и ее можно записать по следствию из закона Гесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1, \quad (7)$$

где  $S_2$ ,  $S_1$  – энтропии конечного и начального состояния системы. Но в отличие от других термодинамических функций можно определить и абсолютное значение энтропии.

Энтропия зависит от агрегатного состояния веществ. При переходе из кристаллического состояния в жидкое и далее газообразное энтропия увеличивается. Если в результате реакции увеличивается число газообразных веществ, то энтропия реакции увеличивается. Энтропия зависит от состава молекулы. Чем сложнее молекула, тем выше значение ее энтропии.

**Самопроизвольными** называются процессы, которые могут протекать без подвода энергии от внешнего источника.

Например, вода течет по наклонному желобу (мельница); передача теплоты от нагретого тела холодному (тепловые станции). В результате любого самопроизвольного процесса совершается полезная работа. В ходе самопроизвольного процесса система теряет возможность совершать работу.

Самопроизвольный процесс идет только в одном направлении. Обратное, самопроизвольно, процесс не пойдет. Для этого нужно совершить работу.

Процессы, обратные самопроизвольным, называются **несамопроизвольными**.

**Второй закон термодинамики:** в изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы,  $\Delta S > 0$ .

Энтальпийный и энтропийный факторы для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса процесса ( $\Delta G$ ),

равная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

В этом уравнении  $\Delta G_{P,T}$  равна максимальной работе, которую может совершить система при равновесном проведении процесса при  $P, T = \text{const}$ . Следовательно, энергия Гиббса – это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу, поэтому ее называют свободной энергией.

Энтропийный фактор  $T\Delta S$  - это часть энергетического эффекта, который невозможно превратить в работу. Эта часть теплового эффекта рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор  $T\Delta S$  называют связанной энергией.

**Энергия Гиббса служит критерием возможности самопроизвольного протекания химической реакции.** Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т.е.  $\Delta G_{P,T} < 0$ , химическая реакция не может самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает,  $\Delta G_{P,T} > 0$ . В данном случае невозможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении, но возможно самопроизвольное протекание обратной реакции.

Стандартной энергией Гиббса образования вещества называется изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101,3 кПа. Энергия Гиббса простых веществ принимается, равной нулю.

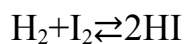
Энергия Гиббса, как и любая термодинамическая функция, является функцией состояния системы, т.е. значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы и потому ее можно рассчитать по следствию из закона Гесса.

$$\Delta G_{298\text{p-ции}}^{\circ} = \sum \Delta G_{298\text{прод.}}^{\circ} - \sum \Delta G_{298\text{исх.}}^{\circ} \quad (9)$$

### Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимыми являются реакции, которые с заметной скоростью протекают в прямом, и обратном направлениях. Они идут не до конца, ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Примеры обратимых реакций: гомогенная газовая реакция образования и разложения иодоводорода:



гомогенная жидкофазная реакция:

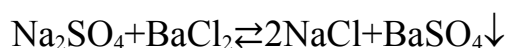


гетерогенная реакция:



Необратимые реакции протекают только в одном направлении и до конца, т.е. до полного расходования одного из реагирующих веществ.

Реакции условно считают практически необратимыми, если концентрации исходных веществ в равновесной смеси менее  $10^{-12}$  моль/л. Например, в реакции



обратный процесс практически не идет, так как один из продуктов реакции удаляется из реакционной среды.

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Это кинетическое условие химического равновесия. Основной характеристикой состояния химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций, которые в состоянии равновесия непрерывно и одновременно протекают в обоих направлениях. Поэтому это состояние системы называется подвижным, или динамическим, равновесием. Это значит так же, что система, находящаяся в равновесии отзывается на всякое изменение условий тем, что равновесные концентрации изменяются причем, каждый раз устанавливается новое равновесие соответствующее новым условиям существования системы. При установившихся условиях равновесное состояние не изменяется во времени.

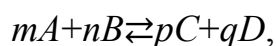
Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы  $G$ . Равенство  $\Delta G = 0$  является термодинамическим условием

химического равновесия.

Химическое равновесие является наиболее устойчивым, предельным состоянием самопроизвольного протекания процессов.

Концентрации участников реакции в состоянии равновесия называются равновесными.

Положения обратимой реакции равновесия описывается с помощью закона химического равновесия, называемого, как и основной закон химической кинетики, законом действия масс (или действующих масс). По этому закону взаимосвязь концентраций веществ – участников реакции в равновесной смеси определяется константой равновесия данной химической реакции  $K_C$  - величиной постоянной при неизменной температуре. Так для реакции, в общем виде выраженной уравнением:



где  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении, константа равновесия данной обратимой реакции имеет вид:

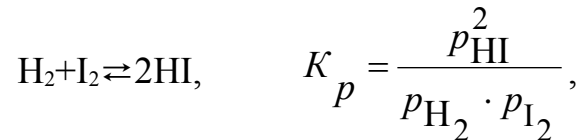
$$K_C = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – равновесные концентрации участвующих в реакции веществ (моль/л),  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  – показатели степеней, которые равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнение реакции. Это уравнение является математическим выражением закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом, П. Вааге (1867): *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при  $T=const$ , является величиной постоянной.* Константа равновесия не зависит от исходного состава реагирующей смеси, это одна из важнейших характеристик химической реакции. Величины констант равновесия приводятся в справочниках. Чем больше величина константы равновесия, тем полнее протекает прямая реакция, тем больше выход конечных продуктов.

Константа равновесия является функцией температуры. При изменении

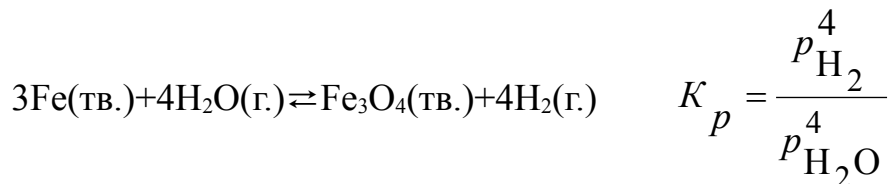
температуры она изменяется обычно значительно меньше, чем константа скорости реакции.

Для реакций с участием газов помимо констант равновесия  $K_c$ , выраженных через молярные концентрации, часто используются константы равновесия  $K_p$  выраженные через парциальные давления газов:



где  $p_{\text{HI}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{I}_2}$  – парциальные давления газов в равновесной смеси.

Если в реакции участвует одно или несколько твердых веществ и один или несколько газов, то выражение для константы равновесия содержит парциальные давления газообразных веществ при равновесии. Например, для реакции:



В этом случае система гетерогенная. Концентрация твердого вещества в газовой фазе определяется давлением насыщенного пара, которое имеет для каждого вещества постоянную величину при заданной температуре. Концентрация Fe и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как величины постоянные включены в величину константы равновесия.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции ( $\Delta G_T^0$ ) следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = RT \ln K_c,$$

где R – универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)]; T – абсолютная температура, K;  $K_c$  – константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по разному влияет на скорости прямой и обратной реакции. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ( $\overrightarrow{v} > \overleftarrow{v}$ ), то равновесие смещается вправо.



Качественные задачи смещения химического равновесия могут быть решены с помощью *принципа Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, то в результате протекания процессов в системе равновесие сместится в направлении приводящем к уменьшению оказанного воздействия.

Проиллюстрируем этот принцип некоторыми примерами.

1. Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы. В равновесную систему  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  ввели дополнительное количество водорода. Такое воздействие приведет к ускорению реакции взаимодействия водорода с азотом, в процессе которой концентрации водорода и азота будут уменьшаться, а концентрация аммиака увеличиваться. Увеличение концентрации аммиака в свою очередь приведет к ускорению реакции его разложения. В конце концов, устанавливается новое состояние равновесия, в котором концентрация аммиака больше, чем в первоначальном. Происходит сдвиг равновесия в сторону прямой реакции, т. е. увеличение выхода аммиака. Если в систему ввести дополнительное количество аммиака, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится влево, т. е. в сторону исходных веществ.

Если уменьшить концентрацию какого-либо из веществ, то результат будет обратным. Обе реакции начнут замедляться до тех пор, пока не будет достигнуто новое состояние равновесия.

2. Влияние общего давления в системе. Прежде всего, следует отметить, что изменение давления может влиять только на равновесие реакций с участием газообразных веществ. Рассмотрим это влияние на примере обратимого процесса синтеза аммиака из азота и водорода  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Как видно, в левой части уравнения – 4 молекулы, а в правой – 2. В соответствии с принципом Ле Шателье, при увеличении давления равновесие обратимых газовых реакций смещается в сторону образования меньшего числа молекул, при уменьшении давления – в сторону большего числа молекул. То есть при увеличении внешнего давления на рассматриваемую систему равновесие сместится в сторону образования аммиака, при уменьшении в сторону его распада.

3. Влияние температуры. Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры благоприятствует образованию того соединения, при получении которого поглощается тепло, т. е. ведет к сдвигу равновесия в сторону эндотермического процесса, понижение – в сторону экзотермического.

4. Влияние катализатора. Экспериментально установлено, что катализаторы не смещают равновесие и не меняют величины константы равновесия. Ускоряя прямую реакцию, они во столько же раз ускоряют и обратную. Катализаторы уменьшают время, необходимое для достижения

равновесия, но не влияют на равновесные концентрации.

Следует отметить, что изучение влияния различных факторов на равновесные системы позволяет сознательно подходить к выбору оптимальных условий ведения того или иного процесса.

Знание константы равновесия позволяет вычислять равновесный выход продукта реакции, предсказать направление самопроизвольного протекания обратимой реакции при заданном исходном составе смеси и т.д.