

# Химическая термодинамика

изучает превращения энергии и энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы, а также возможность и направление самопроизвольного протекания процесса.

## Задачи химической термодинамики

- Получение термодинамических данных для новых соединений.
- Изучение стабильности соединений и фаз.
- Предсказание направления химической реакции.
- Расчет состава реакционной смеси и выхода химических реакций.
- Изучение возможности получения энергии из химических реакций в виде теплоты и работы.
- Применение термодинамических подходов в химической кинетике.

## Термодинамической системой

называется совокупность находящихся во взаимодействии тел или веществ, мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды.

# Термодинамические системы

Главное отличие термодинамической (макроскопической) системы от механической системы - огромное число степеней свободы:

$$10^{15} - 10^{25} .$$



Отказ от способа описания состояния системы, существующего в механике.



Состояние термодинамической системы задается минимальным набором термодинамических величин.

## **Термодинамическая модель системы**

- Все взаимодействия внутри системы и с внешней средой учесть невозможно.
- Следует указать наиболее существенные взаимодействия, построив термодинамическую модель.

### **Термодинамическая модель включает в себя:**

1. Свойства мембран (подвижность или неподвижность, гибкость или жесткость, проницаемость или непроницаемость для теплоты и вещества), т.е. возможность или невозможность тех или иных контактов.
2. Наличие или отсутствие возможности протекания тех или иных химических реакций. Запрет на протекание реакции может быть следствием кинетических факторов (заторможенные реакции).

## Системы могут быть:

- *открытые*, которые обмениваются энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружающей средой, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

Системы также могут быть:

- *гомогенные*, образованные одной фазой;
- *гетерогенные*, образованные двумя или несколькими фазами.

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

**Внутренняя энергия  $U$**  – это общий запас энергии системы, включающий движение молекул, колебания связей, движение электронов, ядер и. д., т.е. все виды энергии кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом.



Энергетические превращения в ходе процесса выражаются в виде теплого эффекта реакции, представляющего собой количество выделенной (в случае экзотермических реакций) или поглощенной (в случае эндотермических реакций) теплоты  $Q$ .

Изучением тепловых эффектов реакций занимается термохимия.

# Первый закон термодинамики

(закон сохранения энергии) в приложении к химическим системам:

*Сообщенное системе тепло  $Q$  расходуется на приращение внутренней энергии  $U$  и на совершение работы  $A$  против внешних сил (внешнего давления):*

$$Q = \Delta U + A$$

В химическом процессе  $A$  – работа расширения, то есть  $A = p\Delta V$ .

Обозначим

$$U + pV = H$$

$H$  – энтальпия, или теплосодержание расширенной системы.

Ее изменение:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

- При изохорном процессе ( $\Delta V = 0$ ):

$$Q_v = \Delta U,$$

- при изобарном процессе ( $\Delta p = 0$ )

$$Q_p = \Delta H.$$

Как правило, химические реакции протекают при постоянном давлении, поэтому их тепловые эффекты оценивают изменением энтальпии системы ( $\Delta H$ ).

Самопроизвольными  
называются процессы,  
протекающие без подвода  
энергии от внешнего  
источника. Для  
самопроизвольных  
процессов  $\Delta U < 0$ ,  $\Delta H < 0$ .

## Второй закон термодинамики:

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии:

$$\Delta S > 0.$$

Энтропия  $S$  является мерой  
неупорядоченного состояния  
системы.

Энтропия возрастает при нагревании,  
плавлении, испарении, образовании  
растворов.

В случае неизолированных химических систем при протекании реакций изменяются как энтропия, так и энтальпия. В этом случае, при постоянных температуре и давлении, критерием самопроизвольного протекания химической реакции является изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), содержащей энтальпийный и энтропийный факторы:

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



Условие принципиальной  
возможности протекания  
химической реакции  
(при постоянных  
температуре и давлении):

$$\Delta G < 0.$$

При постоянных температуре и  
объеме критерием  
самопроизвольного протекания  
химической реакции является  
изменение энергии Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

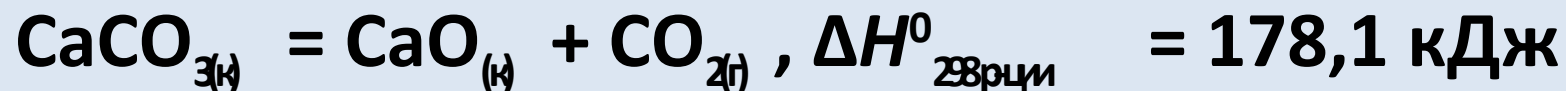
Условие принципиальной  
возможности протекания  
химической реакции  
(при постоянных  
температуре и объеме):

$$\Delta F < 0.$$

Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца используются для термодинамического описания системы и называются ***функциями состояния, или термодинамическими функциями.***

Химическое уравнение, записанное с указанием агрегатного состояния участвующих в реакции веществ и значением теплового эффекта, называется термохимическим уравнением.

Например:



$\Delta H$  зависит от условий проведения реакции – температуры и давления. Поэтому обычно приводятся стандартные значения изменения энтальпии  $\Delta H^0_{298}$  .

Стандартные условия:

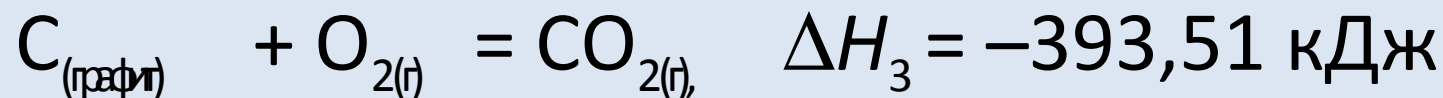
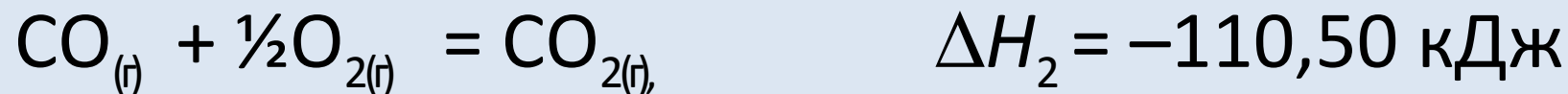
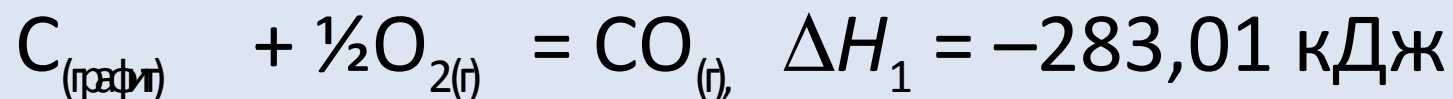
- давление 1 атм (101,3 кПа),
- температура 25°C (298 К).

## Законы термохимии

1. Закон Лавуазье-Лапласа. Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, но с обратным знаком.

2. Закон Гесса. Тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса, то есть числа и характера промежуточных стадий.

Например:



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$



## Следствия из закона Гесса

1) Тепловой эффект кругового процесса равен нулю. При круговом процессе система, выйдя из начального состояния, в него же и возвращается. Например, для вышеприведенной реакции:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 0$$

Отсюда же вытекает и закон Лавуазье-Лапласа.

2) Стандартный тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ (с учетом числа молей участвующих в реакции веществ):

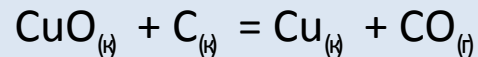
$$\Delta H_{298}^0 \text{ р-ции} = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ обр. прод.} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ обр. исх.}$$

### Задача.

Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида меди углем с образованием CO.

### Решение:

Уравнение рассматриваемой химической реакции:



Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии в ходе реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реци}}^0 &= 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{\text{обр( Cu )}}^0 + 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{\text{обр( CO )}}^0 \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{\text{обр( CO )}}^0 - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{\text{обр( C )}}^0 \end{aligned}$$

Подставляя значения стандартных энтальпий образования соответствующих веществ (являются табличными значениями) и учитывая то, что энтальпии образования простых веществ равны нулю, получаем:

$$\Delta H_{\text{реци}}^0 = 1 \text{ моль} \cdot (-110,5 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-165,0 \text{ кДж/моль}) = 54,5 \text{ кДж.}$$

3) Тепловой эффект реакции образования одного моля соединения из простых веществ в стандартном состоянии, который называется *энтальпия образования*, не зависит от способа его получения.

4) Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных продуктов (с учетом числа молей участвующих в реакции веществ).

Теплотой сгорания вещества называется тепловой эффект реакции полного сгорания в кислороде одного моля данного вещества до образования высших оксидов составляющих его элементов.

Изменение энтропии системы в результате химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ (с учетом числа молей участвующих в реакции веществ):

$$\Delta S_{298}^0 \text{ р-ции} = \sum S_{298}^0 \text{ прод.} - \sum S_{298}^0 \text{ исх.}$$

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ (с учетом числа молей участвующих в реакции веществ):

$$\Delta G_{298}^0 \text{ р-ции} = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ обр. прод.} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ обр. исх.}$$