



Лекция 2

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА



Содержание

- Энтропия
- Второе начало термодинамики
- Энергия Гиббса. Термодинамическая возможность прохождения химической реакции
- Влияние температуры на направление химической реакции
- Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции



Энтропия (S)

Предложена Клаузиусом как функция, изменение которой равно отношению теплоты, поглощенной системой, к абсолютной температуре:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Q – количество теплоты, получаемое системой при температуре T

Подведенная к системе при постоянной температуре теплота расходуется на увеличение энтропии



Термодинамическая вероятность состояния

Состояние системы можно характеризовать

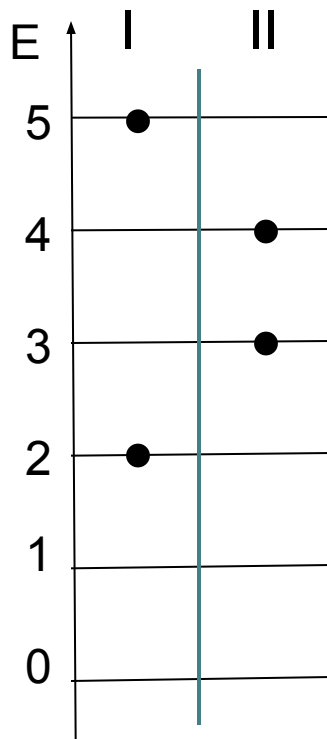
- значениями параметров (температура, давление, объем), которые определяют **макросостояние** системы
- совокупностью **микросостояний** системы, которые определяются распределением частиц по доступным уровням энергии

Число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию системы при заданных объеме и внутренней энергии, называют **термодинамической вероятностью состояния (W)**

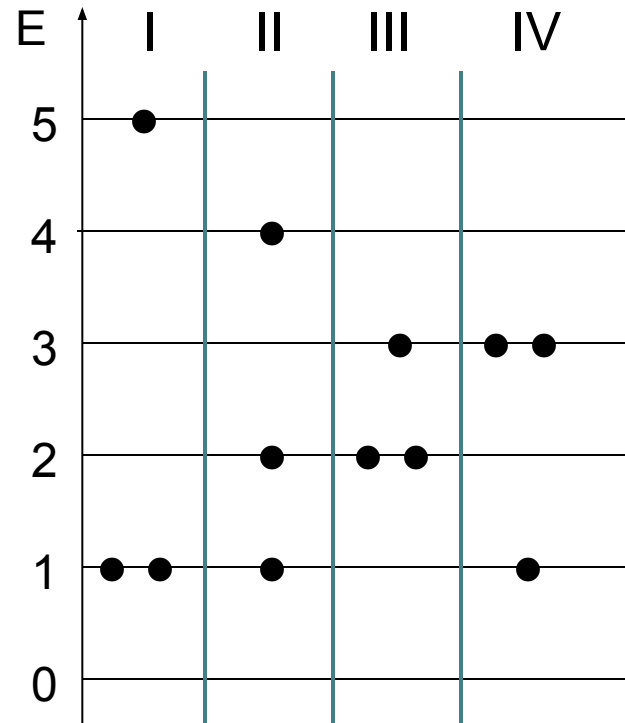


Варианты распределения частиц по уровням энергии

$$E_{\Sigma} = 7 \text{ усл. ед.}$$



2 частицы ($W=2$)



3 частицы ($W=4$)



Энтропия - мера термодинамической вероятности состояния системы

Формула Больцмана:

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

$$k = \frac{R}{N_A}$$

k – постоянная Больцмана

R – универсальная газовая постоянная

N_A – число Авогадро

Размерность энтропии Дж/(моль·К)



Закономерности изменения энтропии

- Увеличением энтропии сопровождаются процессы, связанные с увеличением неупорядоченности: нагревание, плавление, сублимация, испарение, растворение твердых веществ; реакции с увеличением объема системы и др.
- Уменьшением энтропии сопровождаются процессы, связанные с увеличением упорядоченности: охлаждение, кристаллизация, конденсация веществ; реакции с уменьшением объема системы и др.

Пример. При переходе **твердое вещество** → **жидкость** → **газ** происходит увеличение неупорядоченности системы и возрастание энтропии:

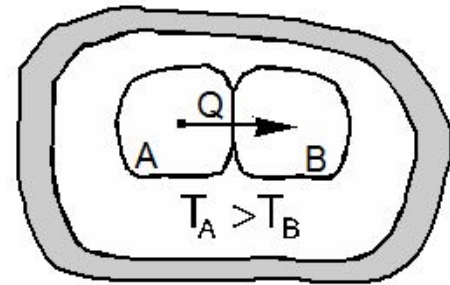
Вещество	$\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	44,8	70,1	188,7

Второе начало термодинамики:

самопроизвольные процессы в изолированных системах сопровождаются увеличением энтропии

Пример. Теплообмен в изолированной системе между соприкасающимися телами А и В

$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}; \quad \Delta S_B = \frac{Q}{T_B};$$



$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = Q \frac{(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

$$T_A > T_B \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0, \text{ энтропия увеличивается}$$

Условие самопроизвольного прохождения процесса в закрытых системах:

$$T \Delta S > Q$$



Расчет изменения энтропии химической реакции в стандартных условиях

Энтропия реакции равна разности сумм энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^0 = \sum n_{\text{прод}} S^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} S^0_{\text{исх}}$$

$S^0_{\text{исх}}$, $S^0_{\text{прод}}$ - стандартные энтропии исходных веществ и продуктов реакции (справочные данные)

$n_{\text{исх}}$, $n_{\text{прод}}$ - стехиометрические коэффициенты



Энергия Гиббса

Самопроизвольное прохождение химической реакции в закрытой системе ($p, T = \text{const}$) возможно при условии

$$T\Delta S > Q_p$$

$$Q_p = \Delta H \longrightarrow T\Delta S > \Delta H \text{ или } \Delta H - T\Delta S < 0$$

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0 \longrightarrow (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

Математическое определение энергии Гиббса:

$$G = H - TS \quad \text{при } p, T = \text{const}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{при } p, T = \text{const}$$

Значение $\Delta G < 0$ - условие возможности самопроизвольного прохождения реакции в закрытой системе при $p, T = \text{const}$



Энергия Гиббса – критерий возможности самопроизвольного прохождения химических реакций

Процессы, для которых

$\Delta G < 0$ – термодинамически возможные

$\Delta G > 0$ – термодинамически невозможные

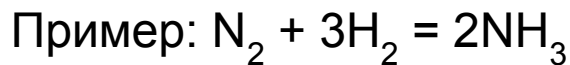
Для обратимых химических процессов:

- $\Delta G < 0$ \longrightarrow возможна самопроизвольная прямая реакция
- $\Delta G > 0$ \longrightarrow возможна самопроизвольная обратная реакция
- $\Delta G = 0$ состояние химического равновесия (прямая и обратная реакции равновероятны)

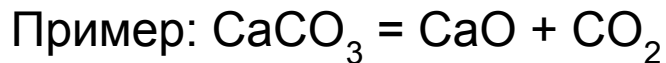


Влияние температуры на направление химической реакции

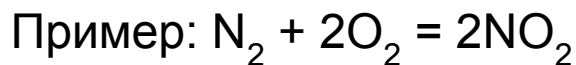
1. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ \longrightarrow реакции термодинамически возможны ($\Delta G < 0$) при низких температурах, при высоких температурах возможны обратные реакции



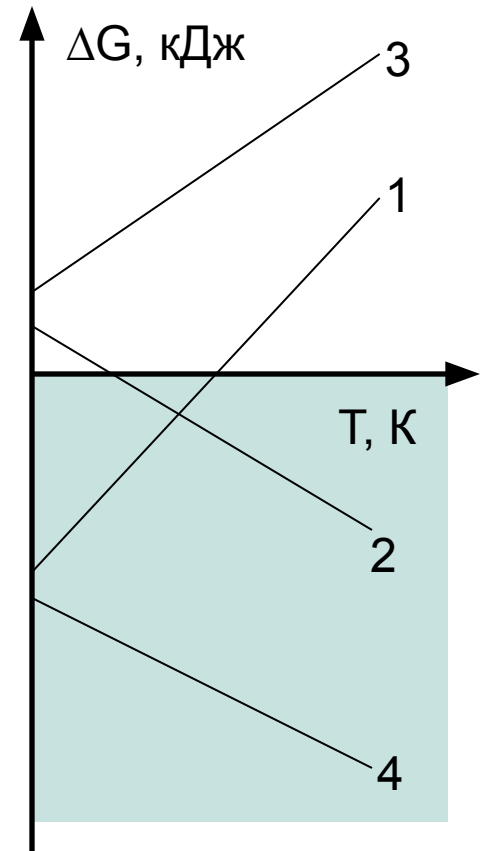
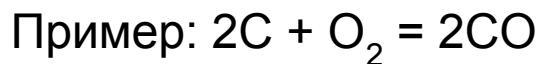
2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ \longrightarrow реакции термодинамически возможны ($\Delta G < 0$) при высоких температурах, при низких температурах возможны обратные реакции



3. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ \longrightarrow $\Delta G > 0$, реакции при любых температурах термодинамически невозможны



4. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ \longrightarrow $\Delta G < 0$, реакции при любых температурах термодинамически возможны.



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

общий критерий самопроизвольности химических реакций
при $P, T = \text{const}$

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при	Пример
Выделяется $\Delta H < 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	любых температурах	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Выделяется $\Delta H < 0$	Уменьшается $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Поглощается $\Delta H > 0$	Увеличивается $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$



Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции

В справочниках – значения стандартных энергий Гиббса образования веществ ($\Delta G^0_{\text{обр}}$, кДж/моль). Стандартной энергией Гиббса образования называют энергию Гиббса реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Способ 1 ($\Delta G^0_{\text{обр}} \longrightarrow \Delta G^0$)

$$\Delta G^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta G^0_{\text{обр.прод}} - \sum n_{\text{исх}} \Delta G^0_{\text{обр.исх}}$$

$n_{\text{исх}}, n_{\text{прод}}$ – стехиометрические коэффициенты

Способ 2 ($\Delta H^0_{\text{обр}} \longrightarrow \Delta H^0; S^0 \longrightarrow \Delta S^0$)

$$\left. \begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum n_{\text{прод}} \Delta H^0_{\text{обр.прод}} - \sum n_{\text{исх}} \Delta H^0_{\text{обр.исх}} \\ \Delta S^0 &= \sum n_{\text{прод}} S^0_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} S^0_{\text{исх}} \end{aligned} \right\} \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$



Оценка термодинамической возможности прохождения реакции $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ в стандартных условиях

Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр.298'}}$ кДж/моль	$S^0_{298'}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{\text{обр.298'}}$ кДж/моль
$\text{CaO}_{(к)}$	- 635,2	39,8	- 603,9
$\text{CO}_{2(г)}$	- 393,6	213,7	- 395,5
$\text{CaCO}_{3(к)}$	-1207,1	92,9	- 1129,0

Способ 1 ($\Delta G^0_{\text{обр}} \longrightarrow \Delta G^0$)

Стандартная энергия Гиббса химической реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{CaCO}_3} - \Delta G^0_{\text{CaO}} - \Delta G^0_{\text{CO}_2} = 1129,0 + 603,9 + 393,6 = -130,6 \text{ кДж}$$



Оценка термодинамической возможности прохождения реакции $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ в стандартных условиях

Способ 2 ($\Delta H^0_{\text{обр}} \longrightarrow \Delta H^0$; $S^0 \longrightarrow \Delta S^0$)

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\text{CaCO}_3} - \Delta H^0_{\text{CaO}} - \Delta H^0_{\text{CO}_2} = -1207,1 + 635,2 + 393,6 = -178,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0 = S^0_{\text{CaCO}_3} - S^0_{\text{CaO}} - S^0_{\text{CO}_2} = 92,9 - 39,8 - 213,7 = -160,6 \text{ Дж/К}$$

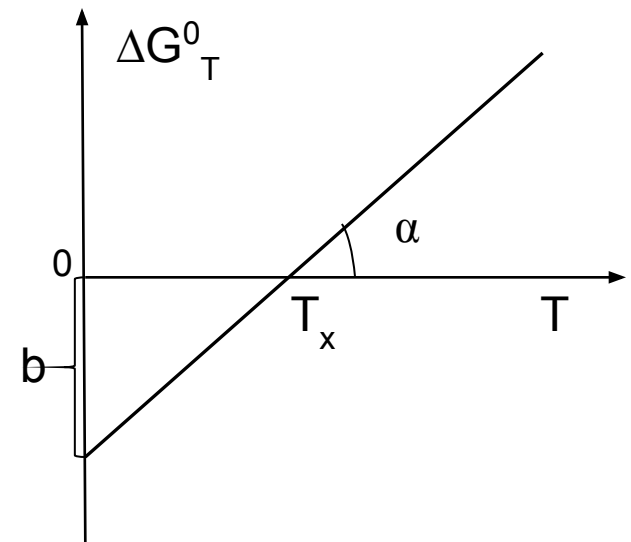
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 178,3 - 298(-160,6)10^{-3} = -130,5 \text{ кДж}$$

$\Delta G^0 < 0$, в стандартных условиях реакция термодинамически возможна

При $T = T_x$ реакция меняет направление

$$\Delta G^0_T = 0 \quad \Delta H^0 - T\Delta S^0 \approx 0$$

$$T_x \approx \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{(-178,3)}{(-160,6)10^{-3}} \approx 1100 \text{ К}$$





Заключение

- Согласно II началу термодинамики самопроизвольные процессы в изолированных системах сопровождаются увеличением энтропии
- Энтропия по своему физическому смыслу является мерой неупорядоченности системы
- В закрытых системах осуществление химических реакций определяется стремлением системы перейти в состояние с большей неупорядоченностью ($\Delta S > 0$) и наименьшей внутренней энергией, с выделением ее части в форме теплоты ($\Delta H < 0$) или работы. Самопроизвольно протекают процессы, в которых $\Delta G < 0$
- Энергия Гиббса - термодинамическая функция состояния, определяется соотношением: $G = H - T\Delta S$ при $p, T = \text{const}$
- Критерием возможности самопроизвольного прохождения химических реакций в закрытых системах является уменьшение энергии Гиббса $\Delta G < 0$



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000