

# Термодинамика химических процессов

# Понятия, используемые в термодинамике:

- **Химическая термодинамическая система**- часть пространства, содержащее одно или несколько веществ, реально или мысленно отделённых от окружающей (внешней) среды.

- **Внутренняя энергия (U)** – представляет энергию движения и местоположения молекул, атомов, ядер и электронов, а также энергию обусловленную силами притяжения и отталкивания между ними.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Для химии, однако, важно не абсолютное значение, а изменение внутренней

$$\text{энергии: } \Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_2$  – внутренняя энергия конечного состояния,

$U_1$  – внутренняя энергия начального состояния. Единицей измерения внутренней энергии является джоуль (Дж)



Система может обмениваться с внешней средой энергией в форме теплоты  $q$  и работы  $A$

Изменение внутренней энергии ( $U$ ), теплоты ( $q$ ) и работы ( $A$ ) связаны.

I закон термодинамики:

$$q = \Delta U + A$$

При постоянном давлении (это большинство химических процессов) работа совершается по изменению объёма системы – работа расширения  $A = p \Delta V$ . Из первого закона термодинамики в этом случае следует, что

$$q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad \Delta U = U_2 - U_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

$$q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Сумму  $U + pV$  называют ЭНТАЛЬПИЕЙ системы и обозначают  $H$ , отсюда следует:

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

Теплота, подведённая к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы

Количество выделенной или поглощённой теплоты называют тепловым эффектом.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении называют **энтальпией** реакции и обозначают  $\Delta H$

$\Delta H > 0$  – эндотермическая реакция

$\Delta H < 0$  – экзотермическая реакция

Для сравнения энтальпии (тепловых эффектов) различных реакций значения этих величин приводят к одинаковым условиям (давление, температура)

В качестве стандартных условий выбрано: температура 298°K (25°С) и давление 101,3 кПа или 1 атм.

Величины  $\Delta U$  и  $\Delta H$  в этих условиях называют **стандартными** и обозначают:  $\Delta U^\circ_{298}$  и  $\Delta H^\circ_{298}$





**Энтальпия образования простых веществ** принимается равным нулю, если их агрегатные состояния и модификации при стандартных условиях устойчивы

Например:  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ графита(тв)}} = 0,0$  кДж/моль

$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ алмаза(тв)}} = 1,9$  кДж/моль

т.е. графит является более устойчивой модификацией углерода, чем алмаз.

**Энтальпия образования сложного вещества** принимается равной энтальпии реакции образования этого соединения из простых веществ отнесенная к одному молю. Единицей измерения энтальпии образования веществ является **Дж/моль**

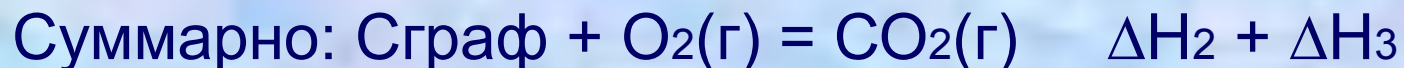
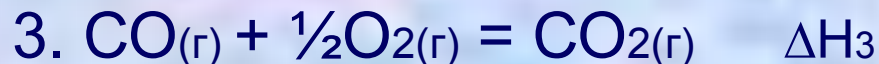
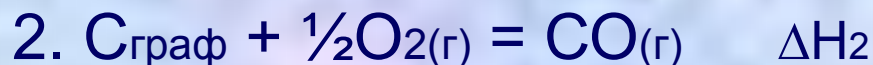
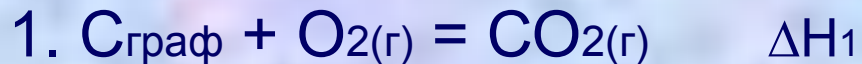
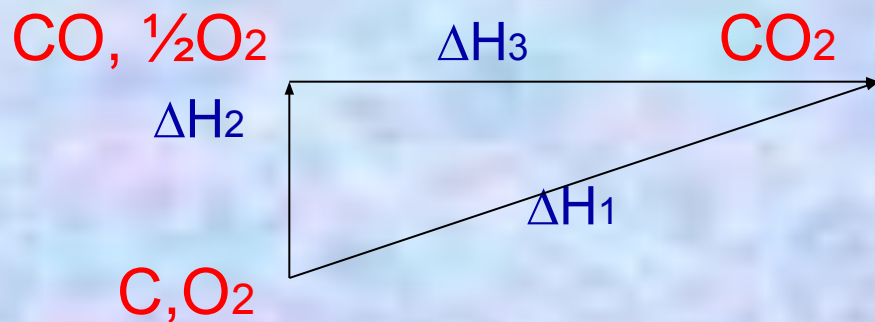
Например:  $2\text{N}_{2(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$ ,  $\Delta H^{\circ} = + 22$  кДж, следует, что образование оксида азота (V) равна

$22 \text{ /кДж/} : 2 \text{ /моль/} = 11$  кДж/моль

# Энтальпия реакции

Она рассчитывается по следствию закона Гесса:

энтальпия реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам



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

По следствию закона Гесса энтальпия реакции представляет собой разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств веществ (n)

$$\Delta H_p = \sum(n \Delta H)_{\text{прод}} - \sum(n \Delta H)_{\text{исх}}$$



$$\Delta H = (d \Delta H^\circ_{298D} + c \Delta H^\circ_{298C}) - (a \Delta H^\circ_{298A} + b \Delta H^\circ_{298B})$$

Самопроизвольные реакции сопровождаются экзотермическим эффектом ( $\Delta H < 0$ )



# Энтропия химической реакции

- Энтропия ( $S$ ) – мерой неупорядоченности системы. Чем меньше упорядоченность системы, тем выше энтропия системы. Энтропия является абсолютной величиной для каждого состояния вещества (системы) /знак  $\Delta$  перед обозначением  $S$  не ставится /. Единицей измерения энтропии является Дж/моль·°К.
- Энтропии веществ как и их энтальпии относят к стандартным условиям и называют стандартной энтропией ( $S^{\circ}_{298}$ )
- Энтропия (степень беспорядка) вещества в газообразном состоянии больше, чем в жидком и кристаллическом состоянии.

$$S^{\circ}_{298} - \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 69,96 \text{ Дж/моль} \cdot ^{\circ}\text{К};$$

$$S^{\circ}_{298} - \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 178,7 \text{ Дж/моль} \cdot ^{\circ}\text{К}$$



При данном агрегатном состоянии энтропия тем значительнее, чем больше атомов содержится в молекуле

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{3(\text{г})}} = 298,80 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{К};$$

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{2(\text{г})}} = 205,30 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{К};$$

$$S^{\circ}_{298\text{O}_{(\text{г})}} = 160,95 \text{ Дж/моль}\cdot^{\circ}\text{К}.$$

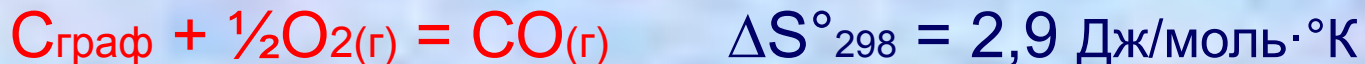
- Об изменении энтропии в химической реакции можно судить по изменению объёма системы в ходе реакции



$$\Delta V > 0 \text{ значит } \Delta S > 0$$



$$\Delta V \approx 0 \text{ значит } \Delta S \approx 0$$



$$\Delta V \approx 0 \text{ значит } \Delta S \approx 0$$

Согласно второму закону термодинамики «в замкнутой /изолированной/ системе самопроизвольно идут процессы, приводящие к росту энтропии, либо без изменения энтропии ( $S \geq 0$ )

Для процессов, протекающих в изобарно-изотермических условиях движущей силой процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энтальпией /энтальпийный фактор/, либо увеличение энтропии системы.

Наиболее устойчивое состояние системы соответствует равенству энтальпийного и энтропийного факторов:

$$\Delta H = T \Delta S$$

Термодинамическая функция системы, связывающая энтальпию и энтропию называется **ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА**. Эта функция показывает насколько система в данном состоянии отклонилась от равновесного состояния

## ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Абсолютное значение энергии Гиббса системы определить невозможно и рассчитывают изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ . Отсюда следует  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  или для стандартных условий:

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

Единицей измерения энергии Гиббса является джоуль /Дж/

**Энергией Гиббса образования вещества** называют энергию Гиббса одного моля этого вещества из простых веществ. Энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю, если их агрегатные состояния и модификации при стандартных условиях устойчивы.

Энергия Гиббса реакции может быть рассчитана по закону Гесса:

$$\Delta G_p = \sum(n\Delta G)_{\text{прод}} - \sum(n\Delta G)_{\text{исх}}$$



Пример: Рассчитать стандартную энергию Гиббса реакции:



Число молей	1	1	2
$\Delta G^\circ_{298}$	-394	0	-137

$$\Delta G^\circ_p = 2 \cdot (-137) - [1 \cdot (-394) + 1 \cdot (0)] = +120 \text{ кДж}$$

Значение энергии Гиббса является критерием самопроизвольности протекания процессов:

при  $\Delta G^\circ < 0$  /реально меньше -2/ процесс идёт самопроизвольно,

при  $\Delta G^\circ = 0$  /реально от 0 до -2/ состояние равновесия,

при  $\Delta G^\circ > 0$  процесс самопроизвольно не идёт.

Чем более отрицательная величина  $\Delta G^\circ$ , тем больше реакционная способность веществ (химическое сродство)