



ХИМИЯ

курс лекций для студентов НГТУ
(ФТФ, РЭФ)

Турло Евгений Михайлович,
к.п.н., доцент кафедры химии, НГТУ

Лекция 2. Закономерности протекания химических процессов

Основы химической термодинамики

П Л А Н

1. Основные понятия и определения
2. Первый закон термодинамики и его приложение к различным процессам
3. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса и следствия из него. Термохимические расчеты.
4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Теплоемкости. Закон Кирхгофа
5. Направление химической реакции. Второй закон термодинамики.
6. Изменение энтропии при различных процессах
7. Условия самопроизвольного протекания процессов
8. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия

Предмет химической термодинамики

Термодинамика (от греч. «термос» - теплота, «динамос» - сила, движение) – наука о теплоте, работе и температуре.

Термодинамика (ТД) – наука о взаимопревращениях различных видов энергии в химических и физикохимических процессах и законах этих превращений.

ТД рассматривает только макроскопические (состоящие из большого числа частиц) объекты, т.е. изучает коллективные свойства большого числа молекул.

Химическая ТД изучает:

- превращения энергии при химических реакциях;
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы;
- их зависимость от условий протекания.

В классической термодинамике отсутствует понятие «время».

Химическая ТД позволяет:

- Рассчитывать **тепловые эффекты** процессов и энергии связей на основе первого закона ТД.
- Определять **направления самопроизвольного протекания процесса** при фиксированных внешних условиях на основе второго закона ТД.
- Рассчитывать **константы равновесия** химических реакций и **равновесный состав** систем, а также определять **оптимальные условия** проведения реакций на основе третьего закона ТД.

Основные понятия и определения ТД

Объект исследования ТД - **термодинамическая система** – тело или совокупность тел, находящихся во взаимодействии и выделенных для рассмотрения из окружающей среды (отделенные от нее реальной или условной границей).

Окружающая среда – огромный резервуар не измеряемой теплоты и работы. Она обширна и не реагирует на изменения, происходящие с системой.

Классификация систем

По взаимодействию с окружающей средой:

- **Изолированные** – не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией ($m=\text{const}$; $U=\text{const}$).
Например, реакционный сосуд в термостате.
- **Закрытые** – обмениваются с окружающей средой только энергией и не обмениваются веществом ($m=\text{const}$; $U\neq\text{const}$).
Например, холодильник.
- **Открытые** - обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией ($m\neq\text{const}$; $U\neq\text{const}$).
Например, открытая пробирка, бассейн, наша планета.



Классификация систем

По агрегатному состоянию:

- **Гомогенные** – состоящие из одной фазы.
Например, смесь идеальных газов, водный раствор соли, сплав серебра и золота.
- **Гетерогенные** состоящие из двух и более фаз, отделенных одна от другой поверхностями раздела.
Например, смесь двух кристаллических веществ, насыщенный раствор соли с ее осадком, смесь ограниченно растворимых друг в друге жидкостей.

Фаза – однородная часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее **состояние**.

Состояние системы характеризуется термодинамическими **параметрами** и **функциями**.

Параметры состояния – переменные величины, которые могут быть непосредственно заданы и измерены: температура ***T***, объем ***V***, давление ***p***.

Экстенсивные параметры – пропорциональны количеству вещества системы (**объем, масса, заряд**).

Интенсивные параметры – не зависящие от количества вещества (**температура, давление, электрический потенциал**).

Уравнение, описывающее взаимосвязь параметров состояния, называется уравнением **состояния**:

$$pV = n \cdot RT$$

Термодинамические функции – переменные величины, которые не могут быть непосредственно измерены и зависят от параметров состояния.

Их делят на:

- **Функции процесса** – их изменение зависит от того, при каких условиях и каким путем протекал процесс (теплота Q , работа A).
- **Функции состояния** – их изменение не зависит от пути и способа проведения процесса, а зависят только от начального и конечного состояния системы (внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F).

Термодинамические функции определяются параметрами.

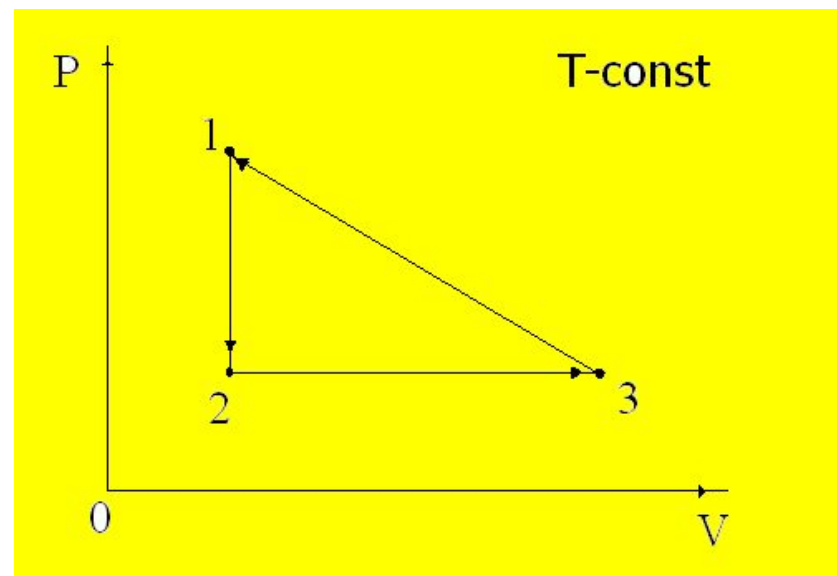
Меняются **параметры** \leftrightarrow изменяются **функции**

Термодинамическим процессом называется любое изменение параметров системы.

В зависимости от условий протекания различают следующие виды процессов:

- Изотермический ($T=\text{const}$ 3 → 1);
- Изобарный ($p=\text{const}$ 2 → 3);
- Изохорный ($V=\text{const}$ 1 → 2);
- Изохорно-изотермический ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$);
- Изобарно-изотермический ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$);
- Адиабатный ($Q=\text{const}$).

В качестве идеализированного химического процесса в ТД, как правило, рассматривают реакцию, протекающую в **изобарно-изотермических** условиях.



В зависимости от способа проведения термодинамические процессы могут быть:

- **Самопроизвольные** (естественные) – происходят сами по себе, не требуют затрат энергии извне.
- **Несамостоятельные** - требуют затрат энергии для своего протекания.
- **Цикл** – замкнутый процесс, параметры которого изменяются, но в конце возвращаются к исходным значениям.

Состояние системы, при котором ее свойства постоянны во времени, но изменяются в пространстве по координатным осям (имеются потоки вещества и энергии) называют **стационарным**.

Состояние системы, при котором ее свойства постоянны во времени и пространстве (отсутствуют потоки вещества и энергии) называют **равновесным**.

- **Равновесным** (квазистатическим) называется процесс, при котором система непрерывно проходит через ряд равновесных состояний вследствие бесконечно малых изменений параметров. Протекает бесконечно медленно.
- **Неравновесным** (нестатическим) называется процесс, при котором система выводится из состояния равновесия вследствие конечного изменения параметров, после чего стремится вернуться к нему.

Реальные природные и технологические **процессы не могут быть** равновесными.

Система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное состояние, которое она прошла в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется **обратимостью**.

- **Обратимые** – процессы, после которых система и окружающая среда могут возвратиться в первоначальное состояние. В окружающей среде не происходит никаких изменений, отсутствуют энергетические потери и система совершает максимально возможную работу.
- **Необратимые** – после обратного проведения процесса система и окружающая среда не могут одновременно возвратиться в исходное состояние. Наблюдается рассеивание энергии.

Первый закон термодинамики

Это закон сохранения энергии в изолированной системе.

Энергия изолированной системы есть величина постоянная.

Теплота Q , переданная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A системой против внешних сил: $Q = \Delta U + A$.

Для бесконечно малого изменения величин:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

d – бесконечно малое изменение функций состояния,
 δ – бесконечно малое изменение функций процесса.

Внутренняя энергия U

Характеризует общий запас энергии в системе, включает в себя все виды энергии движения и взаимодействия составляющих систему структурных единиц (молекул, атомов, ядер, электронов), за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии в поле внешних сил.

Внутренняя энергия U – функция состояния.

Абсолютное значение внутренней энергии нельзя измерить или вычислить, можно лишь определить ее изменение при переходе системы из состояния **1** в состояние **2**:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$\Delta U > 0$, если в ходе процесса внутренняя энергия возрастает **↑**.

Энергия может передаваться от одной системы к другой двумя путями:

- **В виде теплоты Q** (при столкновении хаотически движущихся молекул и атомов соприкасающихся тел, энергия передается от более нагретых частей системы к менее нагретым - **микроскопическая форма** передачи);

$\Delta Q > 0$ теплота поглощается системой из окружающей среды, **реакция эндотермическая**;

$\Delta Q < 0$ теплота отдается системой в окружающую среду, **реакция экзотермическая**.

- При совершении **работы A** против внешних сил (**макроскопическая форма** передачи энергии от упорядоченного поступательного движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды с созданием в ней аналогичного потока).

$A > 0$ система совершает работу расширения;

$A < 0$ окружающая среда совершает над системой работу сжатия.

В ТД рассматривается только механическая работа расширения или сжатия. При постоянном внешнем давлении:

$$A = p(V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V,$$

где **ΔV** – изменение объема системы

Приложение первого закона ТД к различным процессам

- **Изохорный процесс** ($V=\text{const}$, $dV=0$, $p\Delta V=0$):

$$\delta Q_V = dU; \quad Q_V = \Delta U$$

В изохорном процессе теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

- **Изотермический процесс** ($T=\text{const}$, $U=\text{const}$, $dU=0$):

$$\delta Q_T = \delta A = p \cdot \Delta V; \quad Q_T = A$$

В изотермическом процессе теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на совершение работы расширения.

- **Адиабатный процесс** ($Q=0$): $A = - \Delta U$

В адиабатном процессе механическая работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии системы.

- **Изобарный процесс** ($p=\text{const}$, $dp=0$):

$$\begin{aligned}\delta Q_p &= dU + \delta A = dU + p \cdot dV = dU + d(pV) = \\ &= d(U + pV) = dH,\end{aligned}$$

$$H = U + pV - \text{энтальпия}$$

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

В изобарном процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы, т.е. на изменение **энтальпии**.

Энтальпия - функция состояния (теплосодержание).

Термохимия

Это применение первого начала термодинамики к химическим процессам.

Термохимия – раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физ.-хим. процессов: кристаллизация, гидратация, растворение...

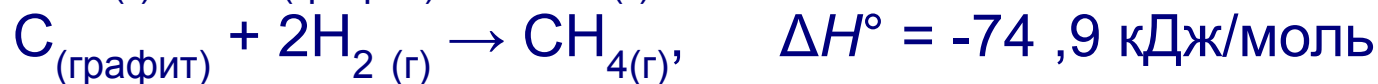
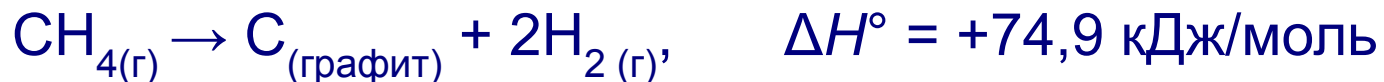
Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в результате осуществления химического процесса в термохимической системе при постоянном давлении или объеме и равенстве температур исходных веществ и конечных продуктов.

ΔH – тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении.

ΔU – тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме.

Основные термохимические законы

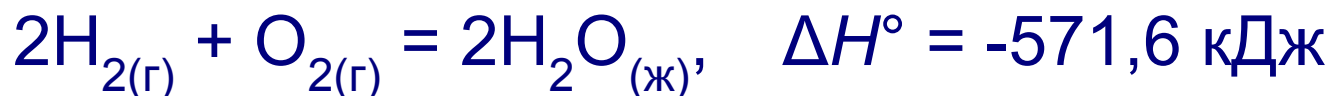
Закон Лавуазье–Лапласа: Теплота разложения данного химического соединения на простые вещества численно равна теплоте образования этого соединения из соответствующих простых веществ, но имеет противоположный знак.



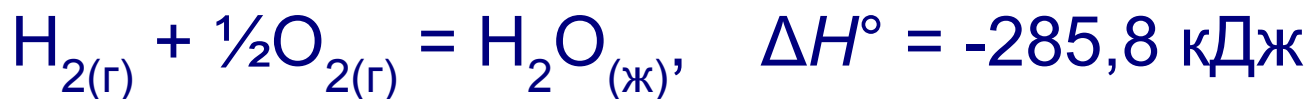
- **Теплотой образования** (*formation*) $\Delta_f H^\circ$ сложного вещества называют тепловой эффект образования 1 моль этого вещества из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях.
- Обычно теплоты образования относят к **стандартным условиям**: **T=298K (25°C); p=1,013·10⁵ Па (1 атм.)** и обозначают **$\Delta_f H^\circ_{298}$** . Эти величины приводятся в термодинамических справочниках.

Термохимические уравнения

- Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций и агрегатные состояния веществ, называют **термохимическими**.



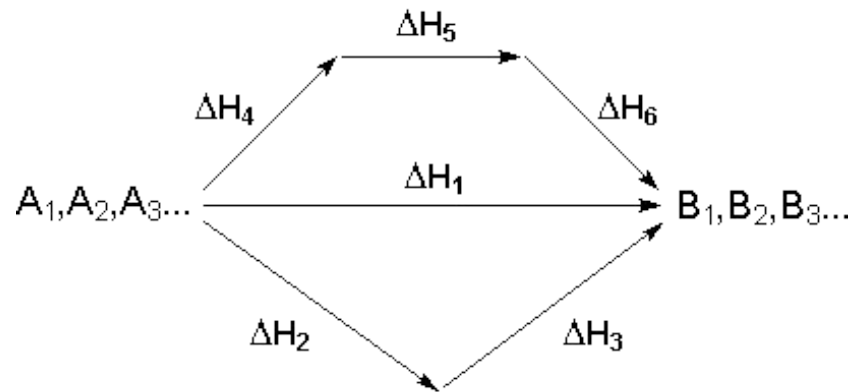
- Чтобы показать тепловой эффект при образовании 1 моль вещества в термохимических уравнениях применяют дробные коэффициенты:



- По термохимическим уравнениям реакций можно проводить различные расчеты.

Закон Гесса (1840 г)

- Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении или постоянном объеме **зависит** только от **природы и физического состояния** исходных веществ и продуктов реакции, но **не зависит от пути перехода** из начального состояния в конечное.

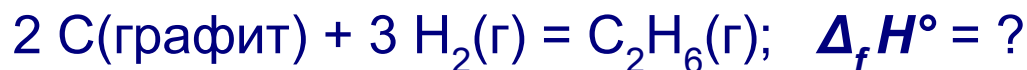


Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

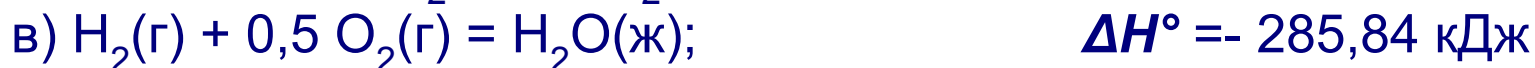
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими.

Пример. Вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) - на 3, а затем из суммы этих уравнений вычесть уравнение (а): **(2 б + 3 в) - а**



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -1644,54 - (-1559,87) = -84,57 \text{ кДж/моль}$$

Первое следствие закона

Гесса:

- Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_f H^0_{\text{продукты}} - \sum v_j \Delta_f H^0_{\text{исход.в-ва}}$$

Теплота образования простого вещества равна нулю.

Чем меньше значение теплоты образования, тем выше устойчивость соединения в стандартных условиях.

Задача 1. При взаимодействии кристаллического оксида алюминия и газообразного оксида серы(VI) получен кристаллический сульфат алюминия. Составьте термохимическое уравнение реакции, вычислите тепловой эффект, укажите тип реакции: экзо- или эндотермическая.

1. Составляем уравнение реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2. Из справочника выписываем значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для веществ, входящих в уравнение реакции:

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{к}) = -1669,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H(\text{SO}_3, \text{г}) = -396,1 \text{ кДж/моль};$$
$$\Delta_f H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{к}) = -3442,0 \text{ кДж/моль}.$$

3. Вычисляем тепловой эффект реакции:

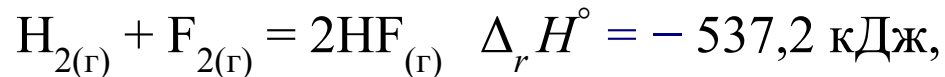
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{к}) - [\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{к}) + 3\Delta_f H(\text{SO}_3, \text{г})] =$$
$$-3442,0 - (-1669,8 + 3 \cdot (-396,1)) = -583,9 \text{ (кДж)}$$

3. Записываем термохимическое уравнение реакции:



1. $\Delta_r H < 0$, следовательно реакция экзотермическая, протекает с выделением тепла.

Задача 2. Учитывая термохимическое уравнение реакции:



найдите массу фтора, вступившего в реакцию, если количество выделившейся теплоты составило 429,76 кДж.

1. Находим количество вещества фтора, которое вступило в реакцию:

по ур-нию р-ции: 1 моль F_2 – 537,2 кДж

фактически: x моль F_2 – 429,76 кДж, откуда

$$x = 429,76/537,2 = 0,8 \text{ моль } (\text{F}_2)$$

2. Находим массу фтора, вступившего в реакцию:

$$M = m/n; \quad m = M \cdot n;$$

$$m(\text{F}_2) = 38 \text{ г/моль} \cdot 0,8 \text{ моль} = 30,4 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{F}_2) = 30,4 \text{ г}$

Второе следствие закона

Гесса:

- Энтальпия реакции равна сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \cdot \Delta H_c^0 \text{ исход.в-ва} - \sum v_j \cdot \Delta H_c^0 \text{ продукты}$$

Теплотой сгорания (*combustion*) ΔH_c^0 называют тепловой эффект окисления 1 моль данного вещества кислородом с образованием соответствующих продуктов (CO_2 , H_2O , N_2 и др.).

Эти значения также приводятся в справочниках.

Через теплоты сгорания обычно рассчитывают:

- энтальпии реакций с участием органических веществ;
- Эффективность топлива;
- Калорийность пищевых продуктов в диетологии.

*I закон термодинамики и закон Гесса позволяют составить энергетический баланс процесса – рассчитать **тепловые эффекты реакций**, как протекающих самопроизвольно, так и реально неосуществимых.*

Вопрос о *направленности* химического процесса решается в рамках **II закона термодинамики**.

II закона термодинамики:

- *определяет, какие из процессов в данной системе могут протекать самопроизвольно;*
- *устанавливает предел их возможного самопроизвольного протекания, т.е. каково состояние равновесия;*
- *дает возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс протекал в нужном направлении и в нужной степени.*

Понятие об энтропии

Состояние вещества можно охарактеризовать двояко:

1. Указать конкретные значения измеряемых свойств, например, температуру и давление.
Это характеристики **макросостояния**.
 2. Указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость и направление перемещения.
Это характеристики **микросостояния**.
- Поскольку тела состоят из огромного количества частиц, то **данному макросостоянию соответствует колоссальное число различных микросостояний**.

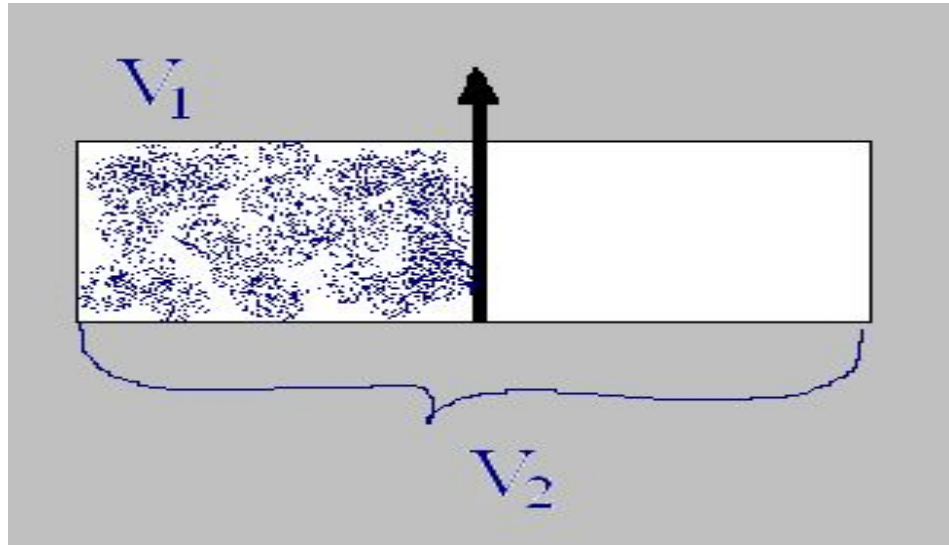
Число микросостояний, с помощью которых можно осуществить данное макросостояние, - термодинамическая вероятность, W_T .

Она связана с одним из фундаментальных свойств вещества – **энтропией**, S :

$S = k \cdot \ln W_T$ уравнение Больцмана,

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная
постоянная Больцмана

S – термодинамическая **функция**
состояния, количественная мера
беспорядка в системе (мера
неупорядоченности системы).



$$S_1 = k \times \ln W_1$$

$$S_2 = k \times \ln W_2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 =$$

$$= k \times \ln \frac{W_2}{W_1} > 0$$

$$\Delta S > 0$$

II Закон термодинамики

В изолированной системе самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии.

$$\Delta S \geq 0$$

- *любая изолированная система, предоставленная самой себе, изменяется в направлении состояния, обладающего максимальной вероятностью.*

Второй закон термодинамики

- *Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему. (Р. Клаузиус, 1850 г.)*
- *Невозможно превратить в механическую работу в теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела. (Кельвин, 1854 г.)*
- *Вечный двигатель второго рода невозможен. (Оствальд, 1888 г.)*

Энтропия – приведенная теплота (формулировка Клаузиуса)

- Если система получает некоторое количество теплоты Q обратимым путем (в условиях теплового равновесия с ее окружением при температуре T), то энтропия возрастает на величину Q/T .
- В любом реальном (необратимом) процессе возрастание энтропии превышает величину Q/T .

Математическое выражение II закона ТД:

$$dS \geq \delta Q/T$$

Знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам,
знак равенства – к обратимым процессам.

Изменение энтропии при различных процессах

1. Нагревание вещества: $\Delta S > 0$;

Охлаждение: $\Delta S < 0$.

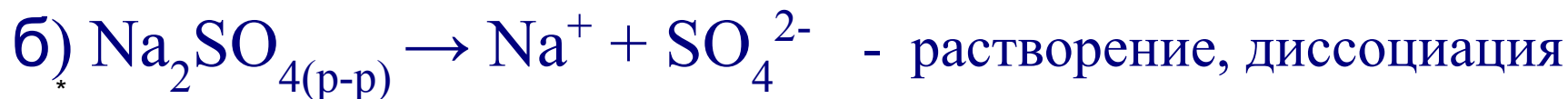
При $T \rightarrow$ абсолютный ноль (-273^0C): $S \rightarrow 0$.

2. Агрегатное состояние вещества:



$$S^0 \text{ (Дж/моль}\times\text{К)} \quad 39 \quad 69 \quad 189$$

3. Энтропия возрастает при увеличении объема системы и числа частиц в ней:



4. Сложность строения молекул:

а) аллотропия – чем вещество тверже, тем меньше энтропия:

$$S^0(\text{алмаз}) = 2.37 \text{ Дж/моль}\times\text{К} \quad S^0(\text{графит}) = 5.74 \text{ Дж/моль}\times\text{К}$$

б) в ряду аналогов с увеличением числа атомов в молекуле (молярной массы) энтропия увеличивается:

$$\square \quad S^0(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/моль}\times\text{К} \quad S^0(\text{O}_3) = 238.8 \text{ Дж/моль}\times\text{К}$$

$$\square \quad S^0(\text{F}_2) < S^0(\text{Cl}_2) < S^0(\text{Br}_2) < S^0(\text{I}_2)$$

$$\square \quad \begin{array}{ccc} \text{CH}_4 & \text{C}_2\text{H}_6 & \text{C}_3\text{H}_8 \\ S^0 & 44.5 & 54.8 & 64 \end{array} \text{ (Дж/моль}\times\text{К)}$$

$$\square \quad \begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{-CH}_3 & \text{CH}_2=\text{CH}_2 & \text{CH}\equiv\text{CH} \\ S^0 & 54.8 & 52.45 & 48 \end{array} \text{ (Дж/моль}\times\text{К)}$$

■ Чем полярнее связь, тем меньше энтропия:

$$S_{\text{H}_2\text{O}} > S_{\text{HCl}} > S_{\text{NaCl}}$$

III Закон термодинамики (постулат Планка)

При температуре абсолютного нуля ($T = 0\text{K}$) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Стандартная энтропия любого вещества всегда положительная величина ($S^0_{298} > 0$).

Стандартной энтропией S^0_{298} называется энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии.

Расчет энтропии

S – термодинамическая *функция состояния*.

Единицы измерения: [Дж/моль×К].

Изменение энтропии ΔS в каком –либо процессе зависит только от начальной величины S_1 и конечной S_2 : $\Delta S = S_2 - S_1$ и не зависит от пути проведения процесса.

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = \sum n_i \cdot S_{\text{обр.}}^0 (\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot S_{\text{обр.}}^0 (\text{реагентов})$$

Абсолютные значения энтропии приводятся в справочниках.

Зависимость ΔH° и ΔS° от температуры

- **Теплоемкостью c** называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г (удельная теплоемкость) или 1 моль (молярная теплоемкость) вещества на 1 К.

$$c = Q/\Delta T$$

Истинная теплоемкость: $c = \delta Q/dT$

Средняя теплоемкость: $c = Q/T_2 - T_1$

Изобарная теплоемкость: $c_p = dH/dT$

Продифференцируем уравнение: $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$

$$d(\Delta H)/dT = (dH_2/dT) - (dH_1/dT) = c_{p2} - c_{p1} = \Delta c_p -$$

уравнение Кирхгофа

Δc_p – разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

- Для расчета ΔH при заданной температуре интегрируем уравнение Кирхгофа:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \longrightarrow \quad \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

Зависимость теплоемкости веществ от температуры:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'/T^2 + \Delta c \cdot T^2$$

Коэффициенты a, b, c', c - для продуктов и исходных веществ из справочника.

$\Delta a, \Delta b, \Delta c', \Delta c$ - сумма соответствующих величин для продуктов, умноженных на стехиометрические коэффициенты, минус соответствующая сумма для исходных веществ.

Δc_p подставляем под знак интеграла, расчет в соответствии с правилами интегрирования.

- При использовании средних теплоемкостей (таблицы):

$$\Delta \bar{c}_p = \text{const}; \quad \int_{298}^T d(\Delta H) = \Delta \bar{c}_p \int_{298}^T dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p (T - 298)$$

- Стандартная энтропия реакции при $T \neq 298$ К:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta \bar{c}_p \ln \frac{T}{298}$$

Критерии направленности самопроизвольного процесса

- **Изолированная система** ($dU=0$; $dV=0$):
 $dS \geq \delta Q/T$ (II з-н ТД); $\delta Q_p = dU + p \cdot dV$ (I з-н ТД)

$$TdS \geq dU + pdV \quad \xrightarrow{dU=0; dV=0} \quad dS \geq 0$$

- $\Delta S > 0$ – в системе самопроизвольно протекает прямая реакция;
- $\Delta S = 0$ – система находится в состоянии равновесия;
- $\Delta S < 0$ – в системе протекает обратная реакция.

- Процессы, протекающие при постоянных давлении и температуре ($p, T = \text{const}$)

Для выяснения возможности протекания процессов в изобарно-изотермических условиях применяется термодинамическая функция **энергия Гиббса G** (изобарно-изотермический потенциал).

По рекомендации ИЮПАК: **$G = H - TS$**

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT, \text{ но}$$

$$TdS \geq dU + pdV, \text{ т.е. } dU \leq TdS - pdV$$

$$dG \leq Vdp - SdT \xrightarrow{\substack{dp = dT = \\ 0}} dG_{p,T} \leq 0; G \rightarrow G_{min}$$

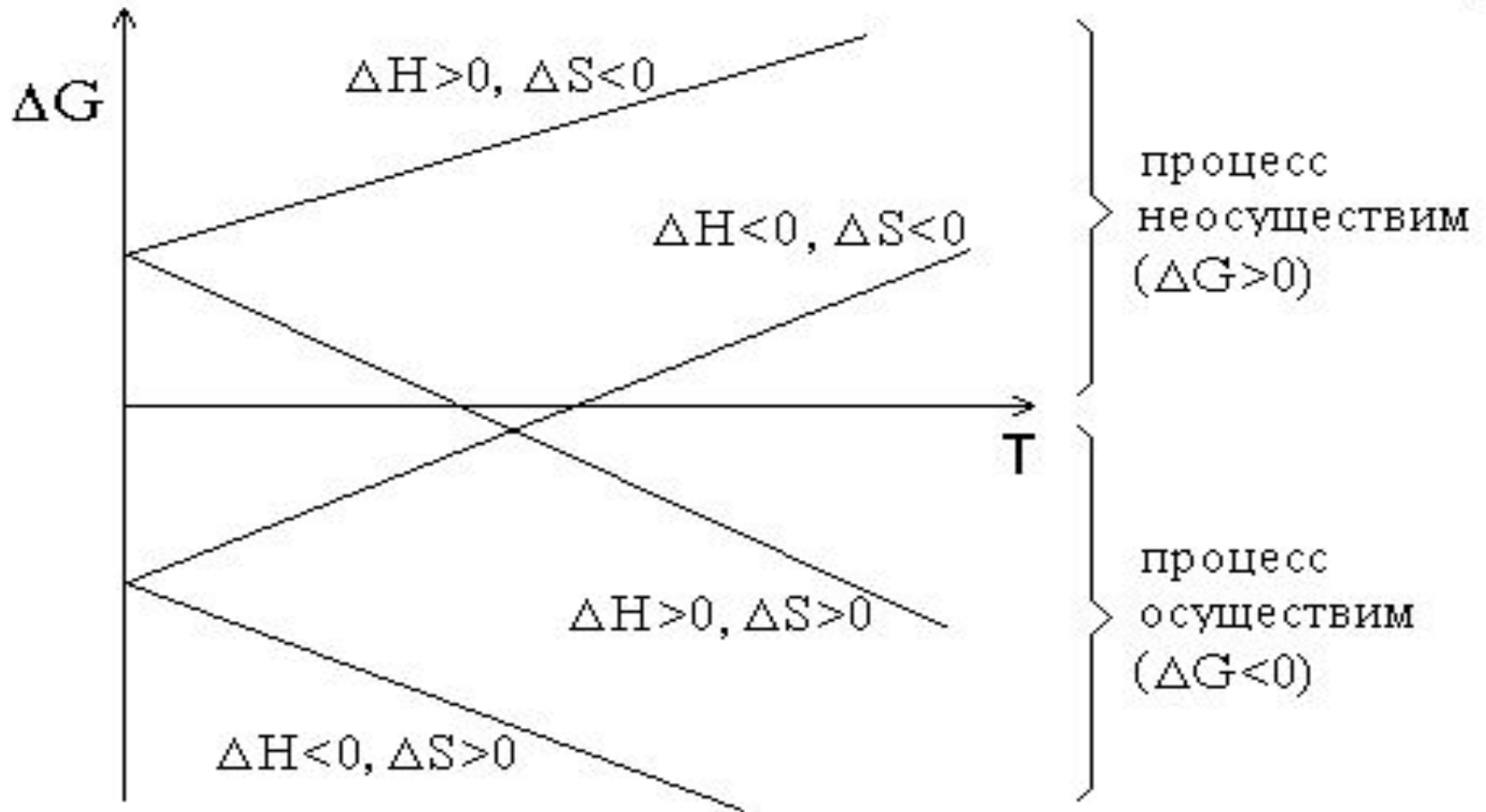
В **закрытой системе** в изобарно-изотермических условиях знак изменения dG - критерий направленности самопроизвольного процесса:

- $\Delta G = 0$ ($G = G_{min}$, энергия Гиббса имеет минимальное значение) система находится **в состоянии термодинамического равновесия**;
- $\Delta G < 0$ ($G \rightarrow G_{min}$, энергия Гиббса убывает) **процесс** самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. термодинамически **возможен**;
- $\Delta G > 0$ ($G \rightarrow G_{max}$, энергия Гиббса возрастает) самопроизвольно протекает только обратный процесс, прямой **процесс** термодинамически **невозможен**.

Зависимость ΔG от температуры

ΔH	ΔS	ΔG	Возможность процесса
< 0 ЭКЗО-	> 0	< 0	при любых T Процесс самопроизвольный
> 0 ЭНДО-	> 0	< 0 > 0	Процесс самопроизвольный при $\uparrow T$ $ \Delta H^0 < T \cdot \Delta S^0 $
< 0 ЭКЗО-	< 0	< 0 > 0	Процесс самопроизвольный при $\downarrow T$ $ \Delta H^0 > T \cdot \Delta S^0 $
> 0 ЭНДО-	< 0	> 0	при любых T Процесс несамопроизвольный

Зависимость ΔG от температуры



Расчет энергии Гиббса

- Изменение энергии Гиббса можно вычислить по формуле:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298},$$

предварительно определить тепловой эффект реакции ΔH^0_{298} и изменение энтропии ΔS^0_{298} и пренебречь их зависимостью от T .

- ΔG^0 – функция состояния:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum n_i \cdot G^0_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_j \cdot G^0_{\text{обр}}(\text{реагентов})$$

- $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{простых веществ}) = 0$

- Единицы измерения: **кДж/моль**

- $T_p = \Delta H^0 / \Delta S^0$ – температура равновесности прямой и обратной реакции

Химическое равновесие

- Большинство химических реакций обратимо, т.е. протекает одновременно в противоположных направлениях.



Протекание реакции в прямом направлении сопровождается:

- выделением теплоты ($\Delta\text{H} < 0$); уменьшением энтропии ($\Delta\text{S} < 0$), (из 3 моль газов образуются 2 моль газов).
- Движущая сила прямого процесса – энергетический (энтальпийный) фактор.

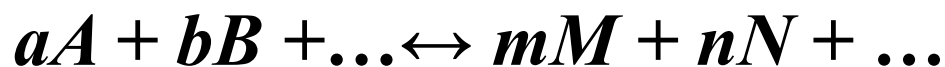
Протекание реакции в обратном направлении сопровождается:

- поглощением теплоты ($\Delta\text{H} > 0$); энтропия системы возрастает ($\Delta\text{S} > 0$).
- Движущей силой обратного процесса является энтропийный фактор.

$\Delta\text{H} = T\Delta\text{S} ; \Delta\text{G} = 0$ – условие химического равновесия

- *Термодинамическим равновесием* называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.
- *Химическое равновесие* – частный случай термодинамического равновесия.
- В состоянии химического равновесия *скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции*.
- К равновесию можно подойти с противоположных сторон — как за счет взаимодействия исходных веществ, так и за счет взаимодействия конечных продуктов.
- Достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса.
- После наступления равновесия концентрации веществ (исходных и продуктов) при данных условиях остаются неизменными. Эти концентрации называют равновесными.

- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления p или мольные доли X реагирующих веществ.



$$K_c = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}$$

$$K_p = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}$$

$$K_x = \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}$$

- Величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.
- физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Уравнение изотермы химической реакции

- Устанавливает связь между ΔG^0 и константой равновесия K_p

В момент равновесия:

$$\Delta_r G_T = 0;$$

K_p – константа равновесия, *const* при данной T.

$\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p$ – изотерма Вант-Гоффа

$$\Delta_r G_T^0 = -2,3 \cdot RT \cdot \lg K_p$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -5,69 \cdot RT \cdot \lg K_{298}$$

Зависимость K_p от температуры

- По уравнению изотермы можно рассчитать K_p :

$$K_p = \exp(-\Delta G^0 / RT)$$

- $K_p > 1$; равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.
- $K_p < 1$; равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ; прямая реакция протекает незначительно.
- Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии - должно изменять величину константы равновесия.

$$RT \ln K_p = -\Delta G^0 = -\Delta H^0 + T\Delta S^0$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

- Дифференцируем и получаем *изобару Вант-Гоффа*:

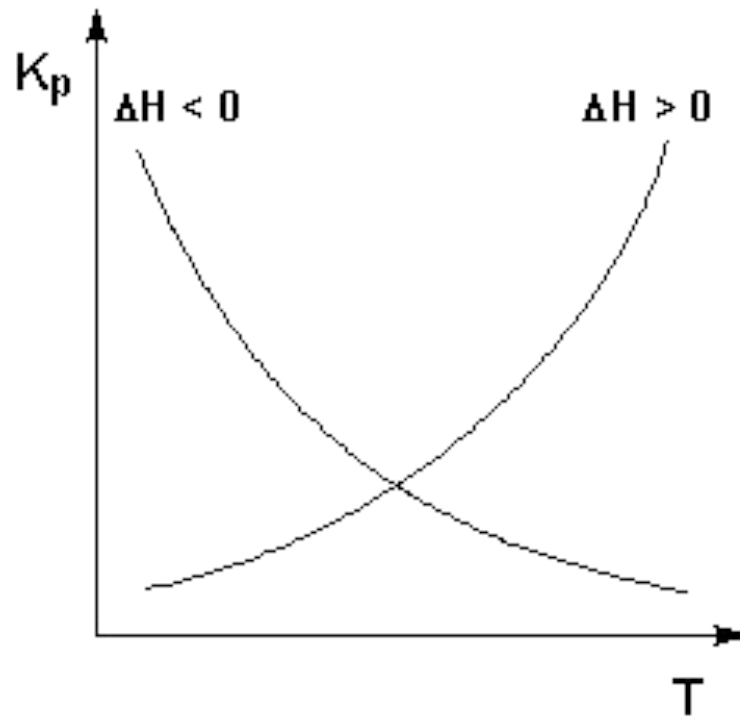
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

- *Экзотермические реакции: $\Delta H^\circ < 0$.*

В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

- *Эндотермические реакции: $\Delta H^\circ > 0$.*

В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие вправо.



Уравнение изотермы химической реакции

- Устанавливает связь между ΔG^0 и константой равновесия K_p

Реакция в газовой фазе, идет самопроизвольно в прямом направлении в нестандартных условиях:



$$\Delta_r G_T = \Delta_r G^0 + [\Delta_r G^0_{\text{прод.}} - \Delta_r G^0_{\text{исх.в-в}}] =$$

$$\Delta_r G^0 + RT(d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln \frac{p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

В момент равновесия $\Delta_r G_T = 0$; K_p – константа равновесия, *const* при данной T.

$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln K_p \text{ – изотерма Вант-Гоффа}$$