

# Химическая термодинамика

Учение о химических процессах. Две части:

*1. Химическая термодинамика; 2. Химическая кинетика.*

**Химическая термодинамика** – раздел химии о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Рассматривается лишь начальное и конечное состояние веществ. Не учитывается путь, по которому протекает процесс и развитие во времени.

**Базовые вопросы термодинамики:**

- *какая теплота выделяется/поглощается;*
- *какая работа может быть совершена;*
- *каково положение равновесия;*
- *каково направление процесса (возможен или невозможен процесс в данном направлении).*

# И снова о понятиях...

## *Важнейшие понятия для термодинамики*



**Система** – совокупность тел, выделенных из окружающей среды анализа. Эти тела находятся во взаимодействии между собой, но отделены от окружающей среды реальной или воображаемой границей раздела.

**Важно:** для термодинамического рассмотрения система всегда она должна состоять из большого числа частиц, то есть быть макроскопической. Только для макроскопических систем можно оперировать такими понятиями, как температура, давление, теплота и т.д. В термодинамике различают несколько видов систем.

# Виды систем в термодинамике

**1. Изолированная система** – такая, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (наиболее близок термос). Различают  
1а) - жестко изолированные системы и  
1б) - адиабатически изолированные системы.  
Последняя не обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты, но может изменять внутреннюю энергию за счет совершения над ней работы.



**2. Закрытая система.** Может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом.  
(Ампула, закрытый реактор и т.д.)



**3. Открытая система.** С окружающей средой возможен как энергообмен, так и массообмен (клетка организма, осмотический реактор и т.д.).

Состояние системы задается **термодинамическими переменными**, в роли которых выступают основные термодинамические свойства системы.

Основные свойства:  $P$  (давление),  $V$  (объем),  $T$  (температура),  $x_i$  ( $x_j, x_k, \dots$  – концентрации по каждому из компонентов),  $\rho$  (плотность) и т.д.

В качестве переменных величин, которые определяют состояние термодинамической системы (переменных состояния) при отсутствии силовых полей, чаще всего выбирают

**температуру -  $T$** , **давление -  $P$**  и **состав (составы) –  $x$  ( $x_i, x_j, \dots$ )**.

Для т/д описания систем используются *термодинамические функции* термодинамических переменных:  $Q$  – теплота процесса,  $A$  – работа,  $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия  $G$  – энергия Гиббса и др.

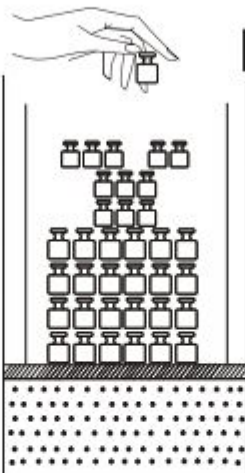
Термодинамические функции – это величины, убыль которых в *равновесных процессах*, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

Что такое «*равновесный процесс*»?

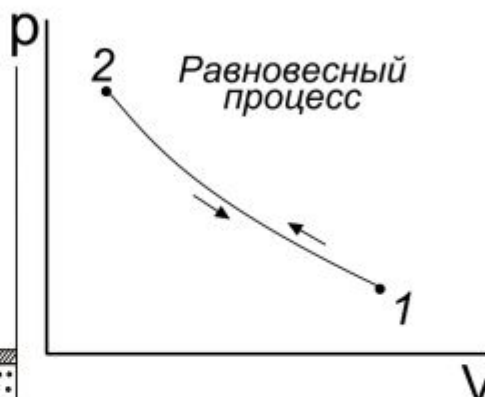
# Неравновесные (необратимые) и равновесные (обратимые) процессы



«гирька за гирькой»



«песчинка за песчинкой»



*Работа, затрачиваемая в процессе сжатия,  
(площадь под верхней «лесенкой»)  
превышает работу,  
которую совершит система в ходе расширения  
(площадь под нижней «лесенкой»)*

*Разница «теряется» в теплоту – диссипирует.  
Неравновесный процесс необратим.*

Равновесный процесс протекает без диссипации энергии и поэтому обратим.

**“Обратимый” = “Равновесный”**

*Слайд из курса лекций «Химическая термодинамика» ФЕН НГУ*



Некоторые из *термодинамические функций* являются *функциями состояния*, они однозначно определяют состояние системы если она находится в равновесии.

**Важно:** *функции состояния* не зависят от пути процесса (в отличие от *функций процесса*), *ф. сост.* – самые полезные. Самые необходимые для следующего изложения функции:

**Теплота ( $Q$ )** – форма передачи энергии путем хаотического столкновения молекул о стенки сосуда (*функция процесса!*).

**Работа ( $A$ )** – форма передачи энергии путем упорядоченного действия большого числа частиц под действием каких-либо сил (*функция процесса!*).

**Внутренняя энергия ( $U$ )** – суммарная кинетическая и потенциальная энергия частиц, образующих систему (*функция состояния!*). В  $U$  не включается кинетическая энергия, связанная с возможным движением системы относительно др. тел.



Выделяют *экстенсивные* и *интенсивные* термодинамические свойства и функции. *Экстенсивные свойства* зависят от количества веществ (например,  $m$ ,  $V$ ,  $A$ ), **ИНТЕНСИВНЫЕ** – не зависят ( $P$ ,  $T$ ...).

**Тепловой эффект** химической реакции ( $Q$ ) – это теплота, выделяемая или поглощаемая при превращении определенного количества веществ при проведении реакции в определенных условиях. Обычно *тепловой эффект* относят к 1 моль продукта реакции (тогда  $Q$  становится интенсивной функцией). Выделяют тепловые эффекты  $Q_V$  ( $V$ ,  $T = \text{const}$ ) и  $Q_P$  ( $P$ ,  $T = \text{const}$ ).

# Первое начало термодинамики

«Энергия в природе не уничтожается и не возникает вновь, а переходит из одного вида в другой».

(Гельмгольц)

«Теплота и работа являются различными формами <перехода> энергии; в любом процессе энергия может переходить из одной формы в другую, но она не создается из ничего и не исчезает бесследно» (Клаузиус)

«В любой жестко изолированной системе общий запас энергии остается постоянным» (Джоуль)

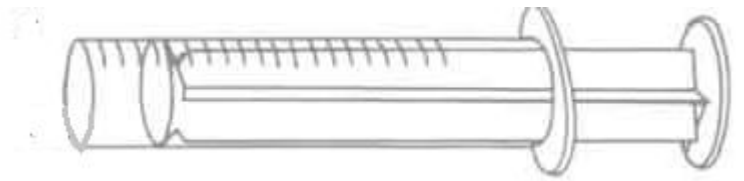
«Подводимая к закрытой системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил»  $\Rightarrow$  Алгебраическая формулировка первого начала термодинамики

$$Q_{(\text{к сист.})} = \Delta U + A; \quad Q_{(\text{к сист.})} = -Q_{(\text{во вне})}$$

Пример. В реакции разложения азида  $\text{KN}_3$  до калия (мет.) и азота при  $327^\circ\text{C}$  изменение энтальпии ( $\Delta_r H$ ) составляет  $+1,7$  кДж/моль. Найти изменение внутренней энергии  $\Delta_r U$ .

При  $P = \text{const}$  к системе надо подвести бóльшую теплоту, чтобы она пошла – помимо разрыва связей – на совершение работы расширения.

$$Q_{P(\text{к сист.})} = \Delta_r U + P \cdot \Delta V = \Delta_r H$$



$$\Delta_r H \uparrow$$

(совпадает с  $Q$  при  $P = \text{const}$ )

$$\Delta_r U = \Delta_r H - P \cdot \Delta V$$



$$\leftarrow \Delta_r U$$

(совпадает с  $Q$  при  $V = \text{const}$ )

**Реакция:**  $\text{KN}_3 = \text{K} + \frac{3}{2}\text{N}_2$ ;  $\Delta_r H = 1,7$  кДж/моль. Найти  $\Delta_r U$ .

**Решение:**  $n_{\text{газа}} = 1,5$  моль.  $P \cdot \Delta V = n_{\text{газов}} \cdot RT, \Rightarrow$

$$\Delta_r U = \Delta_r H - n_{\text{газов}} \cdot RT; \Delta_r U \approx 1700 - 7500 = -5800$$

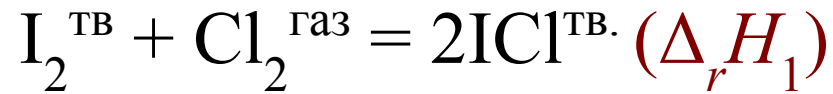
Дж/моль или  $-5,8$  кДж/моль. **Поменялся даже знак!**

**Закон Гесса** – следствие 1 начала термодинамики.

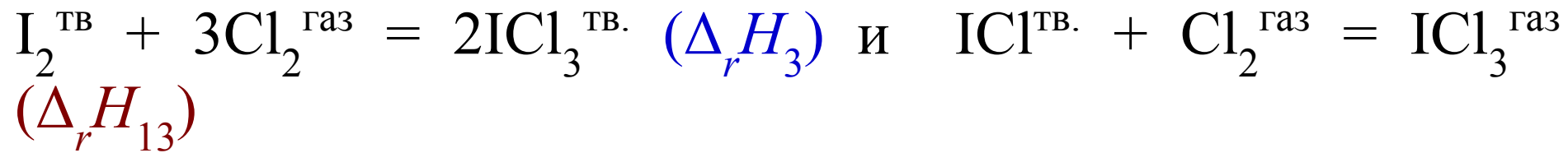
**Закон Гесса:** тепловые эффекты химической реакции  $Q_V$  и  $Q_P$ , (т.е. тепловые эффекты для изобарно-изотермических и изохорно-изотермических условий) определяются только природой исходных веществ (точнее – фаз) и продуктов, но не зависят от реакционного пути, т.е. от природы и числа промежуточных стадий.

Под теплотой (энтальпией) образования обычно понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, наиболее стабильных при данных условиях.

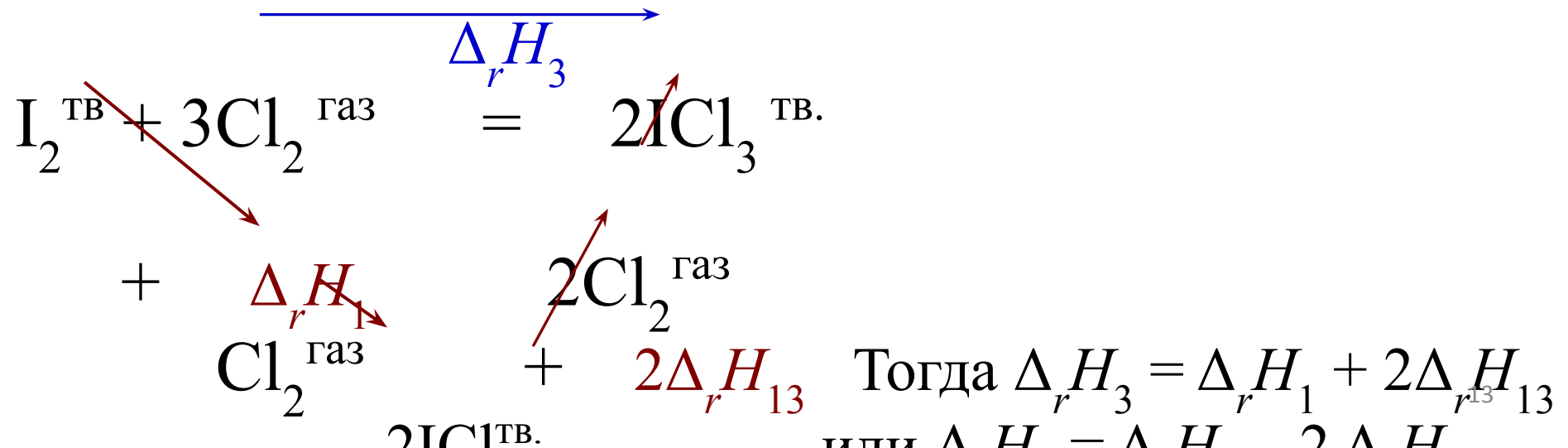
Пример: Найти энтальпию реакции



если известны энтальпии реакций



Решение:



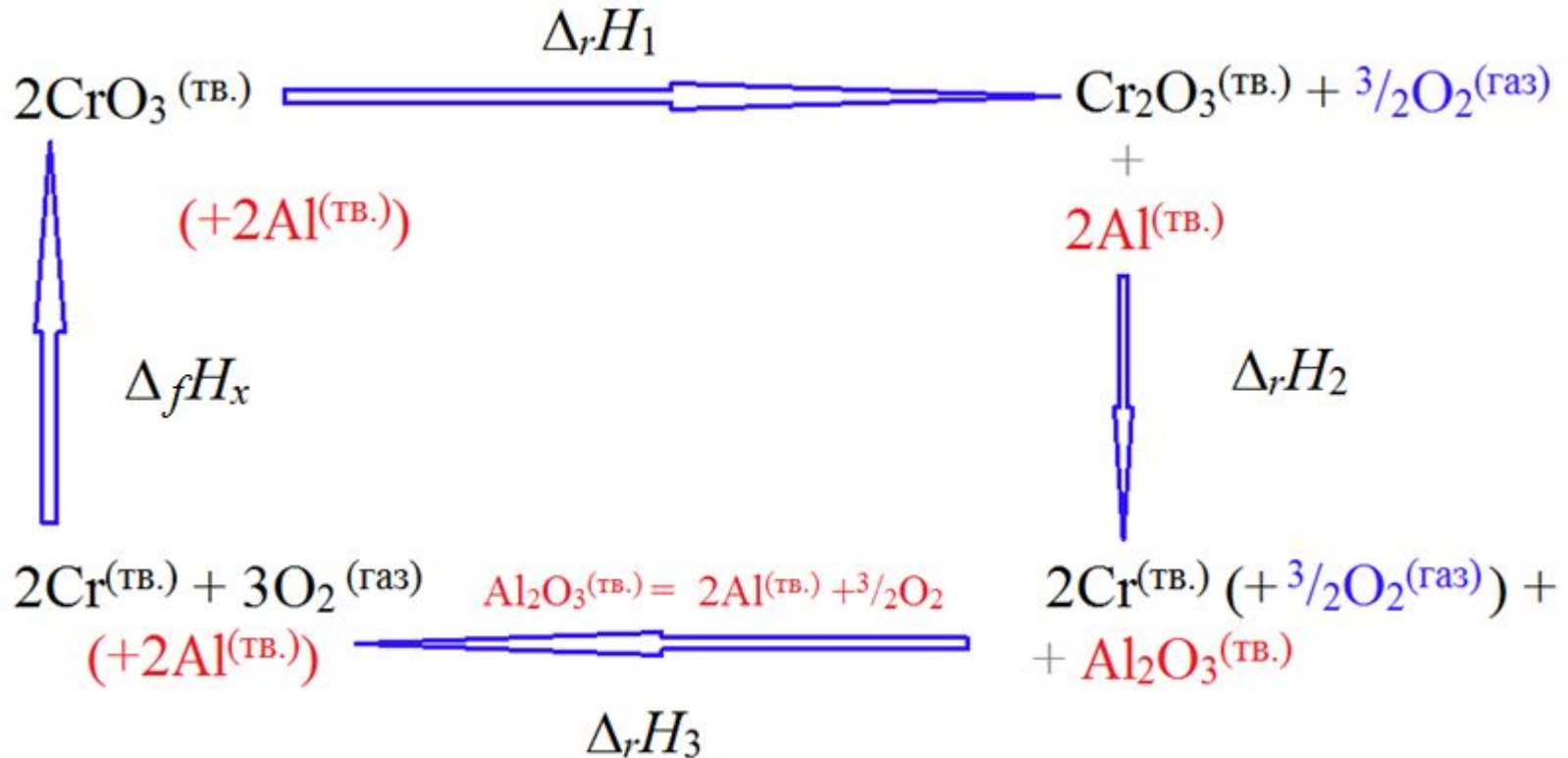
## Важнейшие следствия из закона Гесса:

1. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий сгорания начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.нач}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.конечн}}$$

2. При разложении сложного вещества на простые поглощается (или выделяется) столько же теплоты, сколько ее выделяется (или поглощается) при образовании того же количества вещества из простых веществ. (Закон Лавуазье – Лапласа.)
3. Сумма энтальпий реакций по замкнутому циклу равна нулю. *Есть и другие, более частные следствия...*  
Стандартная теплота образования – определяется для температуры 25°C (298 К) и давления 1 атм.

**Пример этих следствий.** Требуется определить энтальпию формирования  $\text{CrO}_3$  из хрома (мет.) и кислорода ( $\Delta_f H_x$ ). Напрямую её определить сложно. Но можно составить цикл: разложить готовый оксид хрома (VI) на оксид хрома (III) и кислород ( $\Delta_r H_1$ ). Далее «взять займы» Al и восстановить методом алюмотермии оксид хрома (III) ( $\Delta_r H_2$ ). После надо разложить оксид алюминия до металла и кислорода ( $\Delta_r H_3$ ). Энтальпия этой реакции равна энтальпии сгорания алюминия ( $\Delta_r H_4$ ) с обратным знаком.





Из цикла имеем:

$$\Delta_f H_x + \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = 0.$$

С учетом  $\Delta_r H_3 = -\Delta_r H_4$  получаем

$$\Delta_f H_x + \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 - \Delta_r H_4 = 0,$$

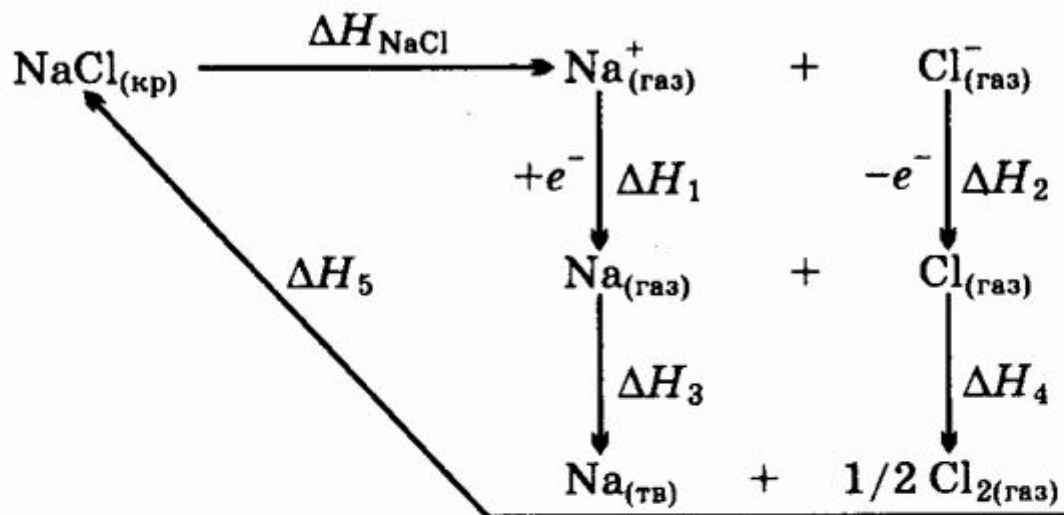
Или окончательно

$$\Delta_f H_x = \Delta_r H_4 - \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2.$$

# Пример одного из следствий из закона Гесса:

## Термодинамический цикл Борна

(для определения реальной энергии кристаллической решетки)



$\Delta H_1$  – потенциал ионизации натрия (с обратным знаком) =  $-496$  кДж/моль

$\Delta H_2$  – сродство к электрону атома хлора (с обратным знаком) =  $365$  кДж/моль

$\Delta H_3$  – тепловой эффект при конденсации газообразного натрия =  $-109$  кДж/моль

$\Delta H_4$  – тепловой эффект при рекомбинации атомов хлора =  $-121$  кДж/моль

$\Delta H_5$  – тепловой эффект химической реакции сжигания  $\text{Na}_{(\text{металл})}$  в  $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$  =  $-411$  кДж/моль

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль.}$$

# Второе начало термодинамики

«Невозможно превратить какое-то количество теплоты полностью в работу: часть теплоты при этом оказывается растроченной.»

«В любом физическом или химическом процессе увеличивается сумма энтропий всех тел, принимающих участие в этом процессе.»

«Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая при этом работу»

$$\Delta S_{\text{реальн.}} > \frac{\Delta Q}{T} \text{ более точно : } dS_{\text{неорб.}} > \frac{\delta Q}{T}$$

Энтропия изолированной системы может только увеличиваться (если в ней идет самопроизвольный процесс), либо оставаться неизменной (макроскопические изменения отсутствуют).

$$S = k \cdot \ln(W) \quad \text{– формула Больцмана}$$

$G = H - T \cdot S$  – энергия Гиббса, функция состояния, одна из важнейших т/д функций.

$$A_{\max} = -\Delta G(P, T)$$

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  – изменение энергии Гиббса

В закрытых системах самопроизвольными процессами, протекающими при  $P, T = \text{const}$  могут быть только такие, которые сопровождаются убылью энергии Гиббса.

$$\Delta G_{P, T} < 0$$

При достижении минимально возможного значения  $G_{\min}$ , система приходит в состояние равновесия.

Варианты:

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$  – реакция идет,

$\Delta H < 0, \Delta S < 0$  – реакция идет при малой величине  $T\Delta S$ ,

$\Delta H > 0, \Delta S > 0$  – реакция идет при большой величине  $T\Delta S$ ,

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$  – реакция не идет.

# Равновесие

