

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

При изучении любых химических систем используют *термодинамический и кинетический подход*. В *термодинамическом подходе* рассматривают конечное и начальное состояние системы, а не способы перехода из начального состояния в конечное и определяют изменение термодинамических функций в этом переходе.

Расчет изменения значений некоторых функций в заданных условиях позволяет сделать вывод о теоретической возможности самопроизвольного протекания какого-либо процесса в данной системе или указать условия, при которых этот процесс возможен.

В *кинетическом подходе* главное внимание уделяется описанию пути процесса из *исходного в конечное состояние* (например, стадии реакции, промежуточные вещества, скорость процесса или отдельных его стадий и т.д.).

Исторически термодинамика, как раздел физики, возникла при изучении теплоты, работы и температуры. В термодинамике стали использовать определенные приемы для описания различных процессов, которые используются и для описания химических реакций, так появилась химическая термодинамика.

Таким образом, *химическая термодинамика* изучает условия устойчивости химических систем и закономерности их перехода из одного состояния в другое и оперирует следующими основными понятиями:

Термодинамическая система – тело или группа тел, которые нас интересуют, все остальное – окружающая среда. По особенностям взаимодействия с окружающей средой, системы можно разделить на:

изолированные системы – которые не обмениваются ни веществом (массой), ни энергией с окружающей средой;

закрытые (замкнутые) системы - с окружающей средой веществом не обмениваются, но могут обмениваться энергией (обычно, в виде теплоты);

открытые системы – системы, которые обмениваются с окружающей средой и энергией, и веществом. Это реальные, наиболее часто встречающиеся и наиболее сложные системы. Очень часто, теоретически описывая процессы, считают, что они протекают в изолированных или закрытых системах, как в наиболее простых.

Для описания состояния системы пользуются параметрами состояния: T - температура, P - давление, V – объем, n – количество моль, иногда концентрации C_i . Параметры состояния взаимосвязаны, их взаимосвязь – уравнение состояния.

Например, уравнение состояния идеального газа: **$pV = nRT$** .

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое Начало утверждает, что теплота, переданная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии и на работу против внешних сил.

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A = \Delta U + p\Delta V \quad (\Delta A = p\Delta V)$$

ΔU имеет размерность [Дж]

$V = const \rightarrow Q_V = \Delta U \Rightarrow$ в случае изохорного процесса теплота, переданная системе идет на увеличение ее внутренней энергии

$$p = const \rightarrow \Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV)$$

$$U + pV \equiv H \rightarrow U = H - pV$$

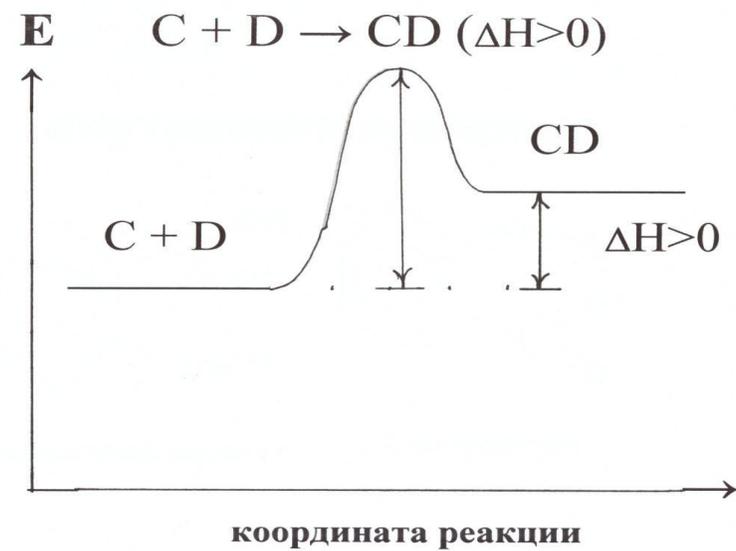
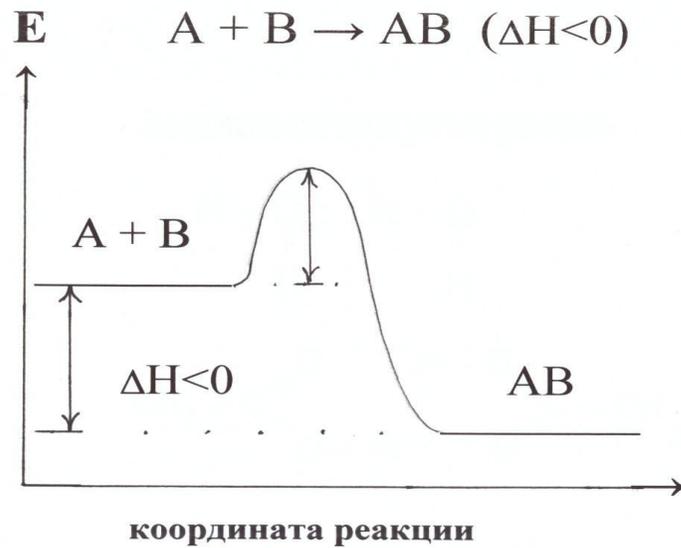
ΔH – энтальпия (теплосодержание, от греч. *enthalpein* - нагревать), размерность [кДж/моль], функция состояния, функция экстенсивная – зависит от количества вещества.

$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H \Rightarrow$ при изобарном процессе теплота, переданная системе, идет на увеличение ее энтальпии.

$\Delta H > 0$ эндотермический процесс, тепло поглощается;

$\Delta H < 0$ экзотермический процесс, тепло выделяется.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СИСТЕМЫ В ХОДЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



ЗАКОН КИРХГОФА

Закон Кирхгофа гласит, что температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.



$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1),$$

где ΔH_2 и ΔH_1 - энтальпии процессов при T_1 и T_2 соответственно (ΔT невелико).

$$\Delta C_p = [dC_p(D) + eC_p(E) + \dots] - [aC_p(A) + bC_p(B) + \dots],$$

$\Delta C_p(X)$ – молярная теплоемкость веществ, участвующих в реакции при постоянном давлении ($p = \text{const}$), размерность $\Delta C_p(X)$ - [Дж/моль·К].

$Q_V = \Delta U = nC_V \Delta T$, где C_V - молярная теплоемкость веществ, участвующих в реакции при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

ЭНТАЛЬПИЯ

Поскольку многие химические процессы являются обратимыми, т.е. протекают в прямом и обратном направлении, необходимо помнить, что *тепловые эффекты прямого и обратного процесса равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку:*

$$\Delta H_{пр} = - \Delta H_{обр},$$

где $\Delta H_{пр}$ и $\Delta H_{обр}$ – тепловые эффекты (энтальпии) прямой и обратной реакции.

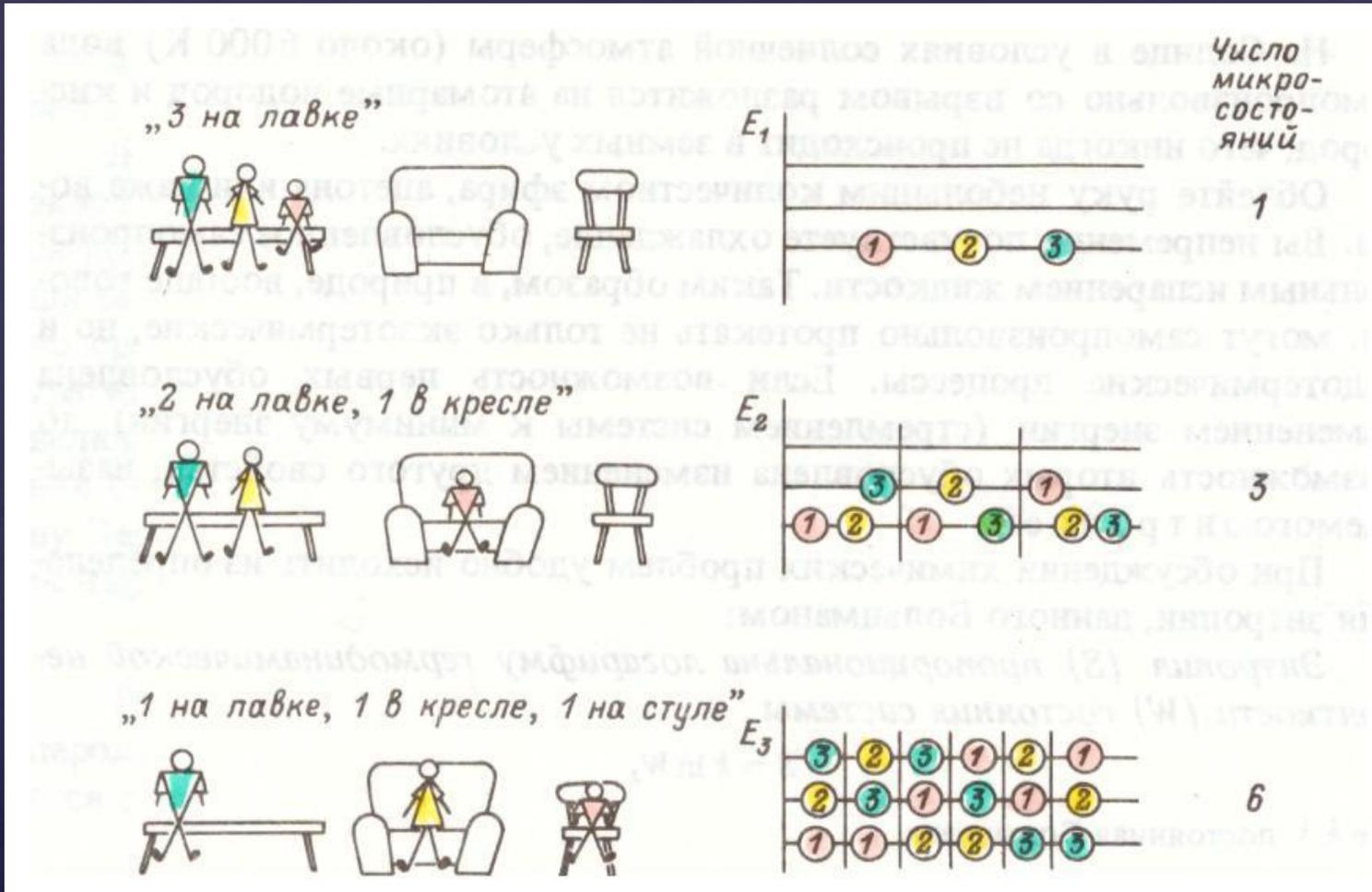
Почему наблюдаются тепловые эффекты при протекании реакций?

*Существование тепловых эффектов реакций обусловлено неравенством внутренних энергий реагентов (U_p) и продуктов реакций ($U_{пр}$), как следует из определения энтальпии: $\Delta H = (U_{пр} - U_p) + p(V_{пр} - V_p)$. Чем больше различие ($U_{пр} - U_p$), тем значительнее величина теплового эффекта ΔH , работа расширения может отсутствовать. Неравенство внутренних энергий реагентов и продуктов реакции *обусловлено различием энергий их химических связей, именно это различие является главной причиной теплового эффекта.* Этот вывод подтверждается расчетами величин ΔH с использованием значений энергий связей продуктов и реагентов.*

Максимальность в самом произвольном процессе

Стремление системы к **минимуму энергии** – не единственная причина возможности самопроизвольного протекания процесса.

Вторая причина – стремление системы к наиболее **вероятному состоянию**. Т.е., данное **макростояние** системы тем более вероятно, чем **большим числом микростояний** оно реализуется.



ЭНТРОПИЯ

$$S = k \ln W$$

*S – энтропия (функция состояния), от греч. trope – обращение, изменение.
Размерность [Дж/К].*

С ростом температуры энтропия всегда возрастает. Возрастает она и при переходе твердое состояние → жидкое → газообразное. В ходе химических реакций энтропия может как возрастать, так и убывать. ΔS функция экстенсивная, зависит от количества вещества.



М.Планк (1911 г.) «Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю».

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

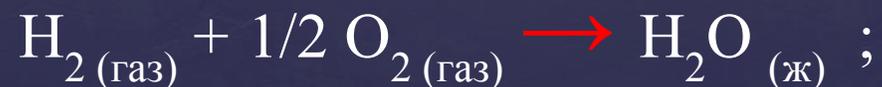
В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ ВОЗМОЖНЫ ТОЛЬКО ТАКИЕ ПРОЦЕССЫ, КОТОРЫЕ СОПРОВОЖДАЮТСЯ РОСТОМ ЭНТРОПИИ.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (T, p = \text{const}). \quad \Delta G = -A_{\text{max}}$$

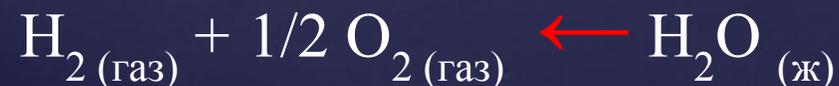
*Если $\Delta G < 0$ процесс возможен;
если $\Delta G > 0$ процесс не возможен.*

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

$\text{H}_{2(\text{газ})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{газ})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $\Delta H = -16,3 \text{ кДж}$ При низких температурах $T\Delta S$ мало и $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$, а $\Delta G \approx -\Delta H$;



При высоких температурах T – велика, следовательно, $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$



ЭНЕРГИЯ ГИББСА



$$K_p = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p$$

1. $K_p \rightarrow \infty \quad |\Delta G^o| \rightarrow \infty \quad \Delta G^o < 0 \quad aA + bB \rightarrow dD + eE$

2. $K_p \rightarrow 0 \quad \Delta G^o > 0 \quad aA + bB \leftarrow dD + eE$

3. $K_p \approx 1 \quad \Delta G^o \approx 0 \quad aA + bB \leftrightarrow dD + eE$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \mu \text{ - химический потенциал}$$

СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Можно резюмировать, что *изменение энтальпии ΔH при протекании химической реакции отражает стремление атомов, входящих в состав реагентов, к объединению в соединения с меньшим запасом внутренней энергии. Изменение энтропии ΔS отражает стремление к реализации наиболее термодинамически вероятного состояния.*

«Стандартные термодинамические величины» - значения энергии Гиббса (ΔG°), энтальпии (ΔH°), энтропии (ΔS°) и химического потенциала ($\Delta \mu^\circ$) в стандартных состояниях.

Для газов – это (предполагаемое) состояние химически чистого вещества в газовой фазе под стандартным давлением 100 кПа.

Для растворов – это (предполагаемое) состояние растворенного вещества со стандартной молярностью 1 моль/кг; для водных растворов 1 моль/л под стандартным давлением.

Для химически чистого вещества – это вещество в четко определенном агрегатном состоянии под четко определенным, но произвольным, стандартным давлением.

В определение стандартного состояния ИЮПАК не входит стандартная температура, но часто говорят о стандартной температуре в 25°C (298.15 К).

(ИЮПАК – IUPAC- Международный союз теоретической и прикладной химии, Цюрих, Швейцария)