

Лекция № 8 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные понятия и законы: термодинамическая система, термодинамическое состояние, параметры состояния; функция состояния; внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца; стандартное состояние; процесс, самопроизвольный процесс; тепловой эффект процесса, экзотермические и эндотермические реакции, термохимические уравнения; закон сохранения энергии, закон Гесса, принцип возрастания энтропии.

Основные умения: рассчитывать тепловые эффекты реакций; определять направления самопроизвольного протекания реакций и процессов; пользоваться справочной термохимической литературой.

Методы химической термодинамики в курсе общей химии применяют, главным образом, для решения задач двух типов: а) определения тепловых эффектов реакций; б) определения направления самопроизвольного протекания реакции (возможности или невозможности самопроизвольного протекания реакции в данном направлении).

Предметом рассмотрения в термодинамике является *система* – макроскопическая совокупность взаимодействующих материальных объектов, отделенная от внешнего мира реальной или воображаемой границей. Бесконечное многообразие возможных взаимодействий системы с окружающей средой может быть сведено к протекающему между ними обмену энергией и веществом.

Обмен энергией осуществляется в двух качественно различных формах – в форме теплоты и в форме работы. *Теплота* является мерой энергии, переданной в виде хаотического движения микрочастиц без преодоления внешних сил. *Работа* служит мерой энергии, переданной в результате упорядоченных перемещений частиц или тел в силовых полях (таких как гравитационное, электрическое, магнитное и др.).

Совокупность всех физических и химических свойств системы отражается понятием состояния системы. *Состояние системы* характеризуется *параметрами состояния* (такими величинами как температура T , давление P , концентрации веществ C_i и др.).

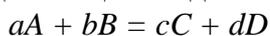
Наименьшее количество параметров, необходимое и достаточное для однозначного задания термодинамического состояния системы, относят к *независимым параметрам состояния*. Например, состояние одного моля идеального газа однозначно определяется двумя независимыми параметрами: температурой T и давлением P или температурой T и объемом V . Термодинамическое состояние считается заданным, если указаны значения всех независимых параметров состояния.

Любой *процесс* рассматривается в термодинамике как изменение состояния системы – переход ее из начального состояния (1) в конечное состояние (2). Например, когда рассматривают необратимую химическую реакцию, начальное состояние системы соответствует смеси исходных веществ, а конечное – смеси продуктов реакции, взятых при определенных температуре и давлении.

Величина, значение которой однозначно определяется для каждого состояния системы, независимо от способа его достижения, называется *функцией состояния*. Изменение любой функции состояния Φ не зависит от пути процесса, т.е. от того, через какие промежуточные состояния (стадии) он идет, а зависит только от начального (1) и конечного (2) состояний системы:

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (1)$$

Для химической реакции общего вида:



(здесь A , B , C и D – химические формулы веществ; a , b , c , и d – стехиометрические коэффициенты) *изменение некоторой функции состояния Φ равно сумме значений этой*

функции для продуктов реакции C и D (конечное состояние 2) минус сумму значений функции Φ для исходных веществ A и B (начальное состояние 1):

$$\Delta\Phi = (c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D) - (a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B) \quad (2)$$

Иначе эту формулу записывают так:

$$\Delta\Phi = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot \Phi_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Phi_i \quad (3)$$

где

$$\Phi_1 = \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Phi_i = a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B$$

$$\Phi_2 = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot \Phi_j = c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D$$

Здесь ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ (i) и продуктов реакции (j), суммирование по исходным веществам и продуктам обозначено знаками $\sum_{\text{исх}}$ и $\sum_{\text{прод}}$ соответственно.

Не все величины являются функциями состояния. Например, работа A и теплота Q таковыми не являются: они зависят от пути процесса и потому характеризуют сам процесс, а не состояние системы.

К важнейшим термодинамическим функциям состояния относятся: *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F* .

Каждая из функций состояния в зависимости от условий (термодинамического состояния) может принимать бесконечное множество значений. В справочниках приводят их значения для специально установленного стандартного состояния при стандартной температуре.

Стандартным состоянием вещества при данной температуре T называется его состояние в виде чистого вещества в точно указанных агрегатном состоянии и модификации при давлении 1 атм (101,3 кПа или 760 мм.рт.ст.). В качестве *стандартной температуры* принимают 298,15 К (25 °С). Для обозначения стандартного состояния символы величин снабжают верхним индексом $^\circ$, температуру указывают нижним индексом, например: ΔH°_T , ΔG°_{1000} , S°_{298} .

В отличие от этого, величина энтропии S вещества измеряется не относительно, а абсолютно (поэтому в обозначении отсутствует знак приращения Δ) на основании того положения, что энтропия индивидуального кристаллического вещества при приближении к абсолютному нулю температуры стремится к нулю: $S_0 = 0$.

В химии термодинамические функции веществ относятся обычно к одному молю.

Термодинамика химических реакций характеризуется изменением термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG и т.д. при их протекании. Стандартной энтальпией ΔH°_T (энтропией ΔS°_T , энергией Гиббса ΔG°_T и т.д.) реакции называют изменение функции состояния при протекании реакции в стандартных условиях, когда каждое из исходных веществ и каждый из продуктов находится в стандартном термодинамическом состоянии. Обратите внимание, что энтальпия или энергия Гиббса вещества и изменения этих функций в реакциях обозначаются одинаково: ΔH или ΔG .

Как уже отмечалось, теплота и работа не являются функциями состояния и в общем случае зависят от пути процесса. Однако если мы однозначно указываем этот путь, величины A и Q можно выразить через изменения функций состояния.

Для наиболее часто встречающихся на практике изобарно-изотермических (P , T – const) и изохорно-изотермических (V , T – const) процессов *тепловые эффекты реакций равны соответственно изменениям энтальпии и внутренней энергии*:

$$Q_p = \Delta H \quad Q_v = \Delta U$$

(если единственным видом работы, выполняемой системой, является работа расширения против сил внешнего давления).

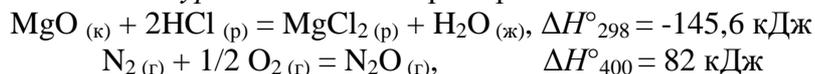
Изобарные условия соответствуют проведению реакции в открытой или негерметичной аппаратуре – процесс осуществляется при атмосферном давлении, которое можно обычно считать постоянным за время протекания реакции. Изохорные условия реализуются при проведении реакций в герметичной аппаратуре (в автоклавах и др.).

Внутренняя энергия U определяется внутренним состоянием системы и складывается из кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, атомов, ионов, электронов, протонов, нейтронов и т.д.). Из полной энергии системы во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия движения и потенциальная энергия во внешних силовых полях системы как целого, т.е. энергия таких взаимодействий системы с внешней средой, в которых ее можно представить материальной точкой и пренебречь ее корпускулярной структурой.

Энтальпия H – функция состояния, включающая в себя внутреннюю энергию и энергию, расходуемую на работу расширения против сил внешнего давления.

Обратите внимание на правило знаков для тепловых эффектов. Для экзотермической реакции (теплота выделяется системой, энергия ее снижается) $\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$. Для эндотермической реакции (система поглощает теплоту, энергия ее повышается) $\Delta U > 0$ или $\Delta H > 0$.

Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций ΔH или ΔU , называются *термохимическими уравнениями*. Например:



Здесь первая реакция экзотермическая, а вторая – эндотермическая.

В термохимических уравнениях важно точно указывать состояние вещества: «к» - кристаллическое, «ж» - жидкое, «р» - раствор, «г» - газообразное.

По величинам ΔH°_{298} веществ, приведенных в справочниках, можно рассчитать тепловые эффекты реакции в стандартных условиях при 298 К. Тепловые эффекты реакций сравнительно слабо зависят от температуры и при других температурах их можно приближенно принимать равными $\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}$.

В основе термохимии – науки, изучающей тепловые эффекты химических реакций, лежит закон Гесса (1840 г.). В современной формулировке этот закон, называемый также законом постоянства сумм теплот реакций, можно выразить так: *тепловой эффект реакций, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, не зависит от числа и характера промежуточных стадий и определяется только начальным и конечным состоянием системы*.

Закон Гесса позволяет относиться к термохимическим уравнениям как к алгебраическим: их можно складывать, вычитать, умножать или делить на постоянное число (в частности, изменять все знаки на обратные), переносить с изменением знака члены из одной части уравнения в другую и т.д.. Большое практическое и историческое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, были вычислены неизвестные теплоты многих реакций методом термохимических циклов – путем комбинирования термохимических уравнений других реакций с известными тепловыми эффектами.

Энтропия – функция состояния, отражающая степень беспорядка, хаотичности в движении и взаимном расположении частиц системы. Энтропия возрастает при нагревании, плавлении и испарении вещества, при смешивании и расширении газов, растворении кристаллов, при распаде сложных молекул на простые, в реакциях, приводящих к увеличению числа частиц и особенно числа частиц газообразных веществ и т.д. (объясните, в чем состоит возрастание хаотичности в каждом из этих процессов). Зная это, часто можно сделать заключение о характере изменения энтропии в процессе, не производя количественных расчетов.

В обратимом (бесконечно медленном) изотермическом процессе изменение энтропии равно $\Delta S = Q/T$.

Энтропия является одной из критериальных функций, позволяющих определять возможность (направление) самопроизвольного протекания процессов. В изолированных системах возможны только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, $\Delta S > 0$. (Изолированными называются системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией). Термодинамическому равновесию изолированной системы соответствует максимум энтропии, $dS = 0, d^2S < 0$.

В неизолированных системах в зависимости от условий протекания процессов в качестве критериальных используются другие термодинамические функции. Широкое применение в качестве критериальных функций находят: энергия Гиббса $G = H - T \cdot S$ для изобарно-изотермических (P и $T = \text{const}$) и энергия Гельмгольца $F = U - T \cdot S$ для изохорно-изотермических (V и $T = \text{const}$) процессов.

Функции F и G являются примерами термодинамических потенциалов – таких термодинамических функций, при помощи которых можно однотипно выразить: а) условия термодинамического равновесия системы и б) условия самопроизвольного протекания процессов.

Критерием (условием) равновесия системы является минимум термодинамического потенциала Φ : $d\Phi = 0, d^2\Phi > 0$.

Критерием возможности самопроизвольного протекания процесса при данных условиях является убыль соответствующего термодинамического потенциала: $\Delta\Phi < 0$. Процесс, для которого $\Delta\Phi > 0$, не может протекать самопроизвольно (термодинамически невозможен).

Термодинамические потенциалы имеют размерность энергии. Их убыль равна максимальной полезной работе, которую можно получить в данном процессе. Все эти свойства термодинамических потенциалов аналогичны свойствам потенциальной энергии в физике, с чем и связано их название.

Изменение F и G в изотермическом процессе ($T = \text{const}$) равны:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

Формулы (6) наглядно отражают конкуренцию двух факторов, определяющих направление самопроизвольно протекающих процессов: стремления к снижению энергии ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) и стремления к повышению хаотичности движения и распределения частиц ($\Delta S > 0$). Роль энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ (стремление к хаотичности) возрастает с увеличением температуры. При низких температурах преобладающей становится роль энергетического (энтальпийного) фактора и более вероятным становится протекание экзотермических ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) реакций. В общем же случае температурный интервал, в котором реакция термодинамически возможна, зависит от сочетания знаков и величин ΔH и ΔS .

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG°_{298} при протекании химической реакции можно рассчитать по справочным данным двумя способами. Первый состоит в использовании уравнения (3) при $\Phi = G$:

$$\Delta G^\circ_{298, \text{x.p.}} = \sum_{\text{prod}} \nu_j \cdot \Delta G^\circ_{298, j} - \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Delta G^\circ_{298, i} \quad (7)$$

Второй способ: сначала вычисляют по уравнению типа (3) ΔH°_{298} и ΔS°_{298} , затем по уравнению (6) при $T = 298$ К рассчитывают ΔG°_{298} :

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta S^\circ_{298} \quad (8)$$

При температурах, отличных от стандартной, ΔG°_T приближенно рассчитывают по уравнению

$$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} \quad (9)$$

(точный расчет ΔG°_T учитывает, что ΔH° и ΔS° изменяются с температурой, и требует знания теплоемкостей всех участников реакции).