

Раздел 2 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает превращения различных видов энергии при химических реакциях, процессах растворения, испарения, кристаллизации, адсорбции и др., а также она исследует пределы и возможности самопроизвольного протекания химических процессов. Данный раздел физхимии тесно связан с основами современного производства, он позволяет не только предвидеть направление протекания химических реакций, рассчитать выход ее целевых продуктов, но и регулировать условия проведения технологических процессов в желаемом и наиболее благоприятном направлении.

1.1 Основные термодинамические понятия

В химической термодинамике используются следующие основные понятия. **Система** – это тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных от внешней среды реальной или фиктивной границей. Все системы делятся на три вида:

- **открытые** системы способны обмениваться с внешней средой и энергией и веществом;
- **закрытые** системы обмениваются с внешней средой только энергией, но не веществом;
- **изолированные** системы – обмен ни веществом, ни энергией с окружающей средой невозможен.

Для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой используются знаки «+» и «-». Количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+», а отданное - знаком «-».

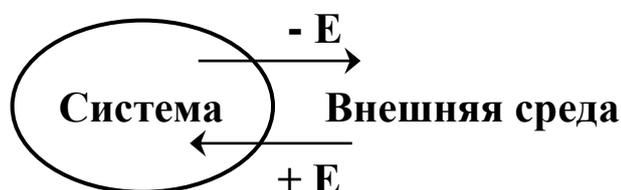


Рисунок 5. Обмен энергией (E) между системой и внешней средой

Кроме того, различают следующие виды систем:

- **простые** (химически однородные);
- **сложные** (химически неоднородные);
- **гомогенные** (физически однородные);
- **гетерогенные** (физически неоднородные).

Например, если в сосуде находится химически чистая вода, то его содержимое можно считать простой гомогенной системой. Если же в этой воде растворено небольшое количество соли, то полученный раствор будет уже сложной гомогенной системой. Если же в сосуд поместить такое количество соли, что образуется её насыщенный раствор и часть соли не растворяется, то такая система будет сложной гетерогенной системой.

Однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая от других видимыми поверхностями раздела, называется **фазой**. Так, чистая вода или насыщенный раствор соли в сосуде образуют одну фазу. Если же в системе содержится раствор над осадком, то система содержит две фазы.

Компонентом системы называется её независимая составная часть, представленная веществом с постоянным составом. Например, в системе, состоящей из смеси инертных газов Ar, Ne и He, три компонента, так как они не реагируют между собой ни при каких условиях. Если же в системе проходит химическая реакция, например:



то в системе не три, а только два компонента, так как при взаимодействии двух из них концентрация третьего будет иметь строго определённое значение.

Все системы характеризуются величинами, называемыми **термодинамическими параметрами** или **параметрами состояния**.

Выделяют два типа параметров:

экстенсивные параметры
пропорциональны массе системы и обладают свойством аддитивности (теплоемкость, объём, поверхность).

интенсивные параметры
не зависят от массы системы, их величины не аддитивны (температура, давление, концентрация вещества).

Для описания системы не обязательно знание всех параметров, так как они связаны между собой соответствующими уравнениями. Например, связь между массой (m), объёмом (V), давлением (P) и температурой (T) описывает уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

где M – молярная масса вещества, R – универсальная газовая постоянная. Зная величины давления, температуры и массы вещества, можно, например, вычислить его объём в газообразном состоянии.

Система находится в состоянии **термодинамического равновесия**, если значения параметров в любой точке системы остаются фиксированными во времени. Смещение равновесия системы может быть достигнуто внешним воздействием (изменение одного или более параметров). Если же параметры изменяются при отсутствии внешнего воздействия, то система находится в **неравновесном состоянии**.

Если система бесконечно медленно переходит из одного состояния равновесия в другое через ряд промежуточных равновесных состояний сначала в прямом, а потом через те же равновесные состояния в обратном направлении, то такое превращение называется **обратимым**. Это идеальный случай. Реальные системы, в том числе природные, переходят из одного состояния равновесия в другое достаточно быстро, и такие превращения называются **необратимыми**. Необратимые процессы идут обычно самопроизвольно в одном направлении – в сторону равновесия и прекращаются при его достижении.

Функция состояния системы.

Функция F параметров (P, V, T, \dots) является функцией состояния, если значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от процесса перехода из одного состояния в другое. Рассмотрим систему, состоящую из тела массой m (рис. 6). Пусть это тело находится над определённой поверхностью на высоте h_1 . Потенциальная энергия этой системы E_1 в состоянии 1 будет равна $E_1 = mgh_1 + k$, где k – постоянная, g – ускорение свободного падения. После передвижения тела на высоту h_2 (состояние 2) потенциальная энергия системы E_2 будет равна $E_2 = mgh_2 + k$. Разность этих энергий составляет $E_2 - E_1 = mg(h_2 - h_1)$, она не зависит, каким путём будет происходить перемещение тела из состояния 1 в состояние 2,

следовательно, потенциальная энергия является функцией состояния системы.

Перемещение тела из одного состояния в другое требует затраты работы. Если это перемещение идёт по пути l_1 , то работа A_1 будет равна $A_1 = F \cdot l_1$, где F – сила преодоления гравитации, l_1 – расстояние. Если же перемещение идёт по пути $(l_2 + l_3 + l_4)$, то работа A_2 равна:

$$A_2 = F \cdot l_3 + F_2 \cdot (l_2 + l_4),$$

где F_2 – сила трения.

$A_1 \neq A_2$, и следовательно, механическая работа не является функцией состояния системы.

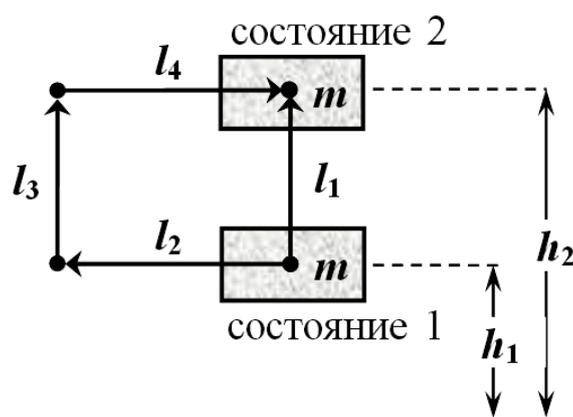


Рисунок 6. Переход тела массой m из состояния 1 в состояние 2

Функцией состояния системы является также произведение давления газа на объём $P \cdot V$. Значение функции PV в этом случае не зависит от процесса перехода сферы (рис.7) из состояния 1 в состояние 2, осуществляемого стадиями сжатия и расширения.

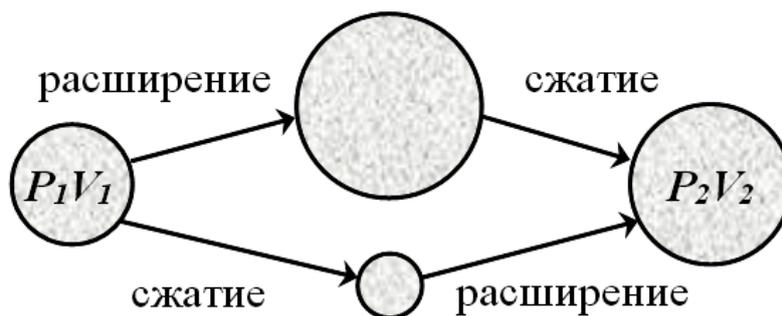


Рисунок 7. Переход сферы, заполненной газом, из состояния 1 в состояние 2

1.2 Первый и второй законы термодинамики

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии. Из форм энергии, которые могут переходить одна в другую в строго эквивалентных соотношениях, термодинамика рассматривает только две – теплоту и работу. Первый закон термодинамики кроме этих видов энергии использует понятие «**внутренняя энергия системы**».

Любая термодинамическая система обладает определённым запасом энергии, включающим потенциальную и кинетическую энергию молекул, атомов, ядер, электронов, энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, а также энергию притяжения и отталкивания между частицами.

Полная внутренняя энергия зависит от физического состояния вещества и не зависит от способа образования этого состояния, а следовательно, является функцией состояния. Внутренняя энергия 1 моля воды при 20 °С будет одной и той же, получена ли она нагреванием от 10° до 20° или охлаждением от 50° до 20°.

Определить абсолютную величину внутренней энергии невозможно, однако её изменение можно измерить по величинам параметров при переходе системы из одного состояния в другое. Представления об изменении внутренней энергии системы при получении ею теплоты положены в основу первого закона (начала) термодинамики. Одной из формулировок первого закона термодинамики является положение: **подведённое к системе тепло Q идёт на увеличение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и совершение системой внешней работы A :**

$$Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики исключает возможность создания вечного двигателя первого рода, то есть устройства, способного совершать работу без соответствующих затрат энергии.

Природные процессы, как правило, протекают в изобарных условиях (при относительно постоянном атмосферном давлении). Из общей термодинамики известно, что в изобарном процессе работа газа против внешнего давления равна произведению давления газа на изменение объёма $A = P \cdot (V_2 - V_1)$. Обозначив количество тепла, полученное системой в изобарном процессе через Q_p (индекс «р»

означает постоянное давление) и подставив эти величины в выражение первого закона термодинамики, получим:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot (V_2 - V_1)$$

Заменив ΔU на $U_2 - U_1$, после преобразований получим:

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

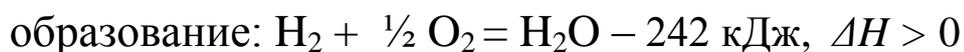
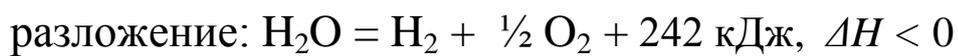
Правая часть уравнения представляет собой разность двух функций состояния системы (суммы в скобках $U + PV$ являются функциями состояния так же, как каждое из слагаемых). Функция $U + PV$ обозначается буквой H и называется **энтальпией системы**. Таким образом,

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

Тепловая энергия перехода системы из одного состояния в другое при постоянном давлении равна изменению энтальпии. Энтальпию системы иногда называют теплосодержанием. Если эта величина положительна $\Delta H > 0$, то тепло переходит из внешней среды в систему. В этом случае при протекании химической реакции говорят, что она **эндотермическая** («эндо» – внутрь). Если же $\Delta H < 0$, то тепло из системы переходит во внешнюю среду и такой процесс называется **экзотермическим** («экзо» – наружу).

По величине ΔH определяется величина, называемая тепловым эффектом. **Тепловой эффект – это количество выделенного или поглощенного тепла при той или иной химической реакции.** В соответствии с типами химических процессов различают теплоты образования, разложения, растворения, нейтрализации, сгорания и т.д., величины которых приводятся в специальных таблицах.

Закономерности, определяющие движение тепловой энергии в химических процессах, изложены в двух законах термохимии. В 1770 г. Лапласом и Лавуазье сформулирован **первый закон термохимии – количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.** Например,



В 1840 г. Гесс установил **второй закон термохимии (закон Гесса).** **Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути по которому она протекает.** Закон Гесса является

частным случаем первого начала термодинамики применительно к реакциям в изобарных условиях.

Окисление углерода кислородом может происходить двумя путями (рис.8), либо непосредственно при значительном избытке кислорода с тепловым эффектом ΔH_1 , либо при его недостатке в две последовательные стадии вначале до оксида углерода (II) (ΔH_2), а затем до оксида углерода (IV) (ΔH_3).

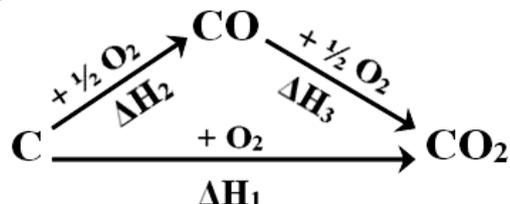


Рисунок 8. Пути образования CO_2 окислением углерода.

Согласно закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Зная величины двух ΔH , можно рассчитать третью. Закон Гесса позволяет определять тепловые эффекты реакций, которые трудно реализуемы или не проходят до конца и без побочных явлений.

Так реакция $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ сопровождается частичным окислением углерода до CO_2 . Поэтому зная справочные величины энтальпий образования ΔH_1 и ΔH_3 можно без экспериментальных данных вычислить энтальпию превращения CO в CO_2 по уравнению $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$. В общем виде закон Гесса для энтальпий образования записывается так:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{\text{продуктов}} - \sum \Delta H_{\text{реагентов}}$$

Тепловые эффекты могут быть рассчитаны как по величинам энтальпий образования, так и по энтальпиям разложения веществ, а также по ΔH химических связей.

Химическая реакция – это процесс разрыва одних связей и образования других. Для разрыва связей необходимы затраты энергии, которая должна поступать из внешней среды. Поэтому разрыв связей – это эндотермический процесс. Образование связей, наоборот, экзотермический процесс, который сопровождается уменьшением энтальпии системы и отдачей энергии во внешнюю среду. Знание величины и знака изменения энтальпии важно для проведения расчётов химических процессов. Определив, какие связи рвутся в реагентах, а какие образуются в продуктах реакции и взяв значения энергий связи из таблиц, можно рассчитать $\Delta H_{\text{реакции}}$.

Например, рассчитаем ΔH реакции:



Примем, что в этилене разрывается двойная связь, а в молекуле водорода связь Н–Н. При этом в этане образуется связь С–С и две связи С–Н. Тогда в соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{\text{реакции}} = (\Delta H_{\text{C-C}} + 2 \Delta H_{\text{C-H}}) - (\Delta H_{\text{C=C}} + \Delta H_{\text{H-H}})$$

Используем табличные данные: $\Delta H_{\text{C-C}} = 348$, $\Delta H_{\text{C=C}} = 615$, $\Delta H_{\text{C-H}} = 413$, $\Delta H_{\text{H-H}} = 436$ кДж/моль.

В результате имеем $\Delta H_{\text{реакции}} = 123$ кДж/моль > 0 . Значит данная реакция эндотермическая.

В химии необходимо знать критерии, позволяющие предвидеть, может ли химическая реакция протекать самопроизвольно, то есть необратимо. Первый закон термодинамики не позволяет этого. Так, например, процесс самопроизвольного растворения серной кислоты в воде сопровождается экзотермическим эффектом, а растворение в воде хлорида калия – эндотермическим. Для выявления направленности химического процесса немецким физиком Р. Клаузиусом при разработке **второго закона термодинамики** была введена величина, выражающая отношение изменения теплоты (Q) к температуре системы (T), которая была названа **энтропией** (S) («энтропия» - по-гречески «превращение»). Согласно этим представлениям **энтропия – это функция состояния системы, определяющая меру необратимого рассеивания энергии.**

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики задаёт ограничения на направление процессов, которые могут происходить в термодинамических системах, и исключает возможность создания вечного двигателя второго рода: **теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому.**

При осуществлении обратимого превращения при постоянной температуре изменение энтропии ΔS равно:

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T},$$

а в случае необратимого процесса:

$$\Delta S > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Самопроизвольно протекают только необратимые процессы, а если $\Delta S < \frac{\delta Q_{необр}}{T}$ при постоянной температуре, то такие процессы никогда не реализуются самопроизвольно.

Величина энтропии системы указывает на степень её упорядоченности. Чем больше значение энтропии, тем менее упорядочена система. Рассмотрим процесс плавления льда. Этот процесс протекает в изотермических условиях при $T = 273$ К. При плавлении льда часть водородных связей, образующих его структуру, разрывается, упорядоченность нарушается, и в системе образуется определённое количество водных кластеров. Следовательно, процесс плавления приводит к возрастанию энтропии системы. Теплота плавления льда составляет 6000 Дж/моль, а изменение энтропии

$$\Delta S = \frac{6000}{273} = 22,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}} \quad (\Delta S > 0).$$

Обратный процесс – замерзание воды идёт с упорядочиванием структуры, образованием новых водородных связей, а следовательно, с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$).

Нагревание воды от 273 К ведёт к разрыву нового числа водородных связей, образованию более мелких кластеров, а следовательно, увеличению числа частиц в том же объёме, то есть к повышению энтропии.

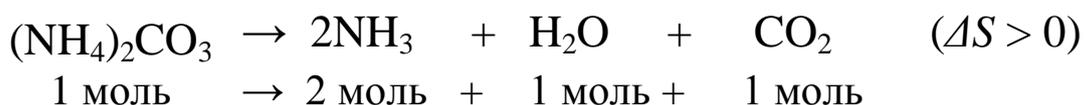
Об изменении энтропии в любом процессе, в том числе и в химической реакции, можно судить по количеству образующихся частиц. Если оно больше, чем число частиц реагентов, то энтропия системы возрастает.

Увеличение числа частиц в системе вызывает увеличение числа состояний, так как каждая частица может совершать различные виды колебаний. Больцман предложил характеризовать изменение энтропии ΔS изменением числа состояний системы W :

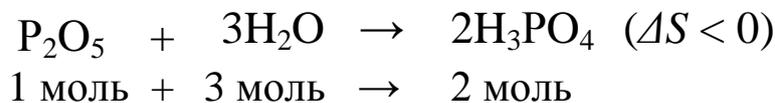
$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1},$$

где k – постоянная Больцмана, 1 и 2 – состояния системы. Если число состояний в процессе реакции увеличивается ($W_2 > W_1$), то энтропия системы возрастает, если же наоборот, то $\Delta S < 0$ и энтропия уменьшается.

Примером увеличения энтропии системы могут служить реакции разложения, например, карбоната аммония



Наоборот, реакции присоединения вызывают повышение упорядоченности системы. Например, в реакции образования фосфорной кислоты:



Большое число частиц соединяясь образует одну молекулу, что приводит к повышению упорядоченности химической системы.

Объединение первого и второго законов термодинамики позволило сформулировать критерии самопроизвольного протекания химических процессов. Рассмотрим систему, в которой осуществляется изобарно-изотермический ($P, T = \text{const}$) и процесс (табл. 1).

Таблица 1. Связь изменения свободной энергии системы (ΔG) с изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в обратимом и необратимом процессах

Обратимый процесс	Необратимый процесс
$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}$	$\Delta S > \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}$
$\delta Q_{\text{обр.}} = Q_P = \Delta H$	$\delta Q_{\text{необр.}} = Q_P = \Delta H$
$T\Delta S = \Delta H$	$T\Delta S > \Delta H$
$\Delta H - T\Delta S = 0$	$\Delta H - T\Delta S < 0$
$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$

Так как H и S – функции состояния системы, то G , называемая **свободной энергией системы** или **энергией Гиббса** и равная $G = H - TS$, также является функцией состояния. Энергию Гиббса можно рассматривать как полную химическую энергию системы, которая меняется в ходе химической реакции. В изобарно-изотермических условиях изменение свободной энергии Гиббса ΔG определяется соотношением двух факторов: энтальпийного ΔH , отражающего изменение энергосодержание системы, и энтропийного, обусловленного увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии.

$$\Delta G \leq \Delta H - T\Delta S$$

Учтя данные таблицы 1, получим для обратимого процесса $\Delta G = 0$, а для необратимого $\Delta G < 0$.

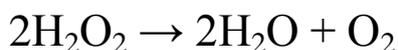
По величине свободной энергии системы можно установить, является ли самопроизвольным данный конкретный процесс или нет. Это определяется так называемым **принципом минимума свободной энергии: система всегда стремится к состоянию равновесия $\Delta G = 0$** . Когда система находится в равновесии, то её свободная энергия минимальна. Самопроизвольно необратимо протекает процесс при условии $\Delta G < 0$. Если же $\Delta G > 0$, то химический процесс в данных условиях не осуществляется.

Величину изменения энергии Гиббса для реакции при данной температуре можно рассчитать, пользуясь таблицами физико-химических величин, включёнными в соответствующие справочники. Для сравнения значений термодинамических величин и упрощения вычислений справочные данные приводят в расчете на 1 моль вещества для стандартных условий: $T = 298 \text{ К}$ (25°С) и $P = 101,3 \text{ кПа}$ (1 атм). Для этих условий вводят обозначения: ΔH° – стандартная энтальпия и ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса чаще всего для реакции образования соединения из простых веществ, кДж/моль; S° – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К).

В зависимости от характера изменения функций H и S все химические процессы делятся на четыре группы:

- 1 – экзотермические, идущие с повышением энтропии;
- 2 – эндотермические, идущие с понижением энтропии;
- 3 – экзотермические, идущие с понижением энтропии;
- 4 – эндотермические, идущие с повышением энтропии

В качестве примера реакций *первого типа* рассмотрим процесс разложения пероксида водорода при 25°С (298 К):

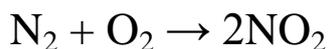


Изменение энтропии этого процесса, как показано выше, $\Delta S > 0$. Из справочных данных известно, что $\Delta S^\circ = +129,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а $\Delta H^\circ = -211,4 \text{ кДж}/\text{моль}$, тогда:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -211,4 - 298 \cdot 0,1298 = -211,4 - 38,7 = -250,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$
 Так

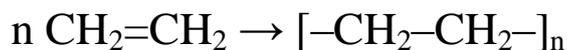
как $\Delta G < 0$, то процесс в данных условиях протекает самопроизвольно.

Ко *второму типу реакций* относится, например, реакция образования оксида азота (IV):



При 298 К и атмосферном давлении эта реакция не идет. Азот и кислород, входящие в состав воздуха не реагируют между собой с образованием NO_2 . Однако при грозе под действием молнии ($\Delta H > 0$) процесс протекает интенсивно, энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$) и образуется продукт реакции.

Типичным примером *третьего типа реакций* является реакция полимеризации этилена.



При протекании этой реакции число частиц снижается ($\Delta S < 0$), так как из частиц мономера образуются более крупные полимерные молекулы, а процесс проходит с выделением тепла ($\Delta H < 0$) вследствие того, что разрываются более слабые π -связи и образуются более сильные σ -связи. При этом температуру, при которой процесс идет самопроизвольно, можно определить, сопоставив по модулю ΔH и $T\Delta S$. Условие $\Delta G < 0$ соблюдается при $|\Delta H| > |T\Delta S|$, что определяет низкую температуру процесса.

Четвертый тип реакций – обратный третьему типу – например, реакции разложения полимера. При этом $\Delta G < 0$ соблюдается при $|\Delta H| < |T\Delta S|$, т.е. реакция проходит при высокой температуре. К третьему типу реакций, как правило, относятся реакции присоединения, в частности синтеза высокомолекулярных соединений, а к четвертому – реакции разложения веществ.

Использование критериев необратимости и равновесия и данных об изменении энтропии и энтальпии позволяет рассчитать условия самопроизвольного протекания любого процесса. Для большинства реакций, протекающих в природных условиях при атмосферном давлении и обычной температуре, выполняется условие $|\Delta H| < |T\Delta S|$, а следовательно, $\Delta G < 0$. В этих условиях в основном самопроизвольно протекают экзотермические реакции и крайне редко – эндотермические.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ

1. Дайте определение понятия «химическая система». Приведите классификацию систем.

2. Дайте определение понятия «параметры состояния». Каковы их типы?
3. Дайте определение понятия «функция состояния системы» и приведите примеры функций состояния.
4. Первое начало термодинамики. Дайте определения понятиям «тепловой эффект реакции» и «энтальпия».
5. Тепловые эффекты химических реакций. Законы термохимии.
6. Второе начало термодинамики. Дайте определение понятию «энтропия».
7. Сформулируйте принцип минимума свободной энергии и условие самопроизвольного протекания химических процессов.
8. Используя табличные данные для $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ веществ вычислите ΔH реакции для взаимодействия $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
9. Используя табличные данные термодинамических свойств веществ вычислите ΔG реакции для взаимодействия $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$. Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при атмосферном давлении и температуре 298 К?
10. Используя табличные данные энергий связи вычислите тепловой эффект реакции $\text{HC}\equiv\text{CH}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CH}_3\text{-CHO}_{(г)}$. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?