

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Методические указания
для студентов 1 курса
дневной и заочной форм обучения

Казань

2014

УДК 541.13

ББК 22.0

Г 86

Г 86 Основы химической термодинамики: Методические указания по химии для студентов I курса дневного и заочного форм обучения / Сост. Н.С.Громаков, В.А.Бойчук. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2014 – 25 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Методические указания составлены в соответствии с программой курса химии для нехимических (инженерных) специальностей вузов.

Кратко изложены основы химической термодинамики. Даны методические рекомендации для практического ознакомления с химической термодинамикой.

Ил. 3, приложение 1.

Рецензент:

дхн, профессор кафедры химии КГМУ Абдуллин И.А.

УДК 541.13

ББК 22.0

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2014.

© Громаков Н.С., Бойчук В.А., 2014

Термодинамика – это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую, от одних частей системы к другим, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

Объектом изучения термодинамики является *система*, т.е. тело или совокупность тел, состоящих из множества молекул или атомов, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

Исторически термодинамика возникла как учение о взаимопревращении теплоты и механической работы. Этого требовало развитие теплотехники, связанное с изобретением в конце 18 века паровой машины. В основе термодинамики лежат два постулата и три закона (три начала), подтверждаемые многочисленными опытными данными. В настоящее время область научных и практических интересов термодинамики значительно расширилась и её аппарат является одним из методов исследования в разных естественных науках, в том числе и химии.

Основной постулат термодинамики: ***Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.***

Это положение ограничивает размер систем, к которым применимы законы термодинамики. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым (меньше 10^{18}) числом частиц. (Иногда говорят, что законы классической термодинамики имеют статистический характер, т.е. приложимы к макроскопическим системам, состоящим из очень большого числа частиц и не применимы к отдельным атомам или молекулам).

Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике времени нет вообще. Термодинамика позволяет установить только возможность самопроизвольного протекания процессов, но не их скорость.

Второй постулат описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия: ***Если система А находится в тепловом рав-***

новесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии.

Это свойство характеризует состояние теплового равновесия с помощью особого интенсивного параметра – *температуры*. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, второй постулат или нулевой закон – это постулат о существовании температуры.

Химическая термодинамика – область химии, изучающая энергетику химических процессов, возможности и условия самопроизвольного протекания химических реакций, а также условия установления химического равновесия.

Химические вещества, входящие в состав системы, являются её составными частями или *компонентами*. Системы могут быть одно-, двух- и многокомпонентными.

Термодинамические системы делятся на *гомогенные* (однородные) и *гетерогенные* (неоднородные). Гомогенные системы, в отличие от гетерогенных, не имеют поверхности раздела между отдельными участками, т.е. являются однофазными. При этом под **фазой** подразумевается совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, строение, свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела или граничной поверхностью. Примером гомогенных систем могут служить смеси газов, жидкие или твердые растворы и др. Гетерогенные системы содержат несколько фаз, например: лед ↔ вода, лед ↔ вода ↔ пар и др.).

Термодинамические системы могут быть *открытыми*, *закрытыми* и *изолированными*. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой как веществом, так и энергией. В закрытых системах обмен веществом с окружающей средой невозможен. В изолированных системах отсутствуют какие-либо формы обмена.

В ходе различных превращений система переходит из одного энергетического состояния в другое. То или иное состояние системы определяет-

ся или характеризуется термодинамическими параметрами. Основными параметрами системы являются: объем, давление, температура и концентрация. Другие параметры, зависящие от основных, называются термодинамическими функциями состояния системы.

В зависимости от того, какие параметры при переходе системы из одного состояния в другое остаются постоянными, процессы делятся на *изохорные* (проходящие при постоянном объеме), *изобарные* (проходящие при постоянном давлении) и *изотермические* (проходящие при постоянной температуре).

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- 1) бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);
- 2) изменение функции при переходе из состояния **1** в состояние **2** определяется только этими состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;
- 3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

В химических процессах наиболее часто используются следующие термодинамические функции состояния системы:

внутренняя энергия U и ее изменение ΔU при $V - \text{const}$;

энтальпия (теплосодержание) H и ее изменение ΔH при $P - \text{const}$;

энтропия S и ее изменение ΔS ;

энергия Гиббса G и ее изменение ΔG при $P - \text{const}$ и $T - \text{const}$.

Все указанные функции являются функциями состояния системы, т.е. изменение их в химической реакции однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути протекания процесса или от того, каким образом система достигла того или иного состояния.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ и ЭНТАЛЬПИЯ

Внутренняя энергия системы (U) – это полная энергия системы, включающая кинетическую энергию всех видов движения молекул, атомов, ядер, электронов и других структурных единиц, а также потенциальную энергию взаимодействия и др., кроме кинетической и потенциальной энергии всей системы как целого по отношению к другим системам.

Запас внутренней энергии системы зависит от параметров состояния системы, природы вещества и прямо пропорционален массе вещества. Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, так как нельзя привести систему в состояние полностью лишенное энергии. Можно лишь судить об ее изменении при переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2, что записывается в виде: $\Delta U = U_2 - U_1$,

где U_1 – внутренняя энергия системы в начальном состоянии;

U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии;

ΔU – изменение внутренней энергии системы в процессе.

Изменение внутренней энергии системы (ΔU), как и изменение любой термодинамической функции, определяется разностью её величин в конечном и начальном состояниях. ΔU считается величиной положительной ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы в ходе реакции возрастает ($U_2 > U_1$), и отрицательной ($\Delta U < 0$), если внутренняя энергия систем в реакции уменьшается ($U_2 < U_1$). $\Delta U = 0$, если внутренняя энергия не изменяется ($U_2 = U_1$). Во всех случаях все изменения подчиняются закону сохранения энергии:

Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь переходит из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

При переходе неизолированной системы из одного состояния в другое, изменение её внутренней энергии осуществляется путем обмена с окружающей средой. Основными формами обмена являются совершение работы и выделение или поглощение теплоты.

На этом основан первый закон термодинамики, который устанавливает соотношение между теплотой (Q), работой (A) и изменением внутренней энергии системы (ΔU).

Рассмотрим некоторую систему, представляющую собой цилиндр с подвижным поршнем, заполненный газом (рис.1). В исходном или начальном состоянии она обладает определенным запасом внутренней энергии U_1 и

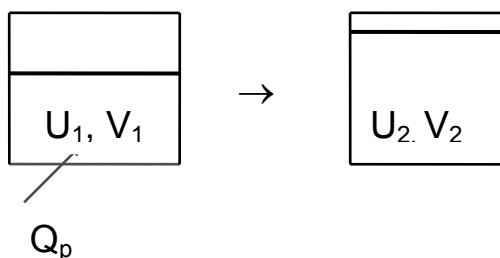


Рис.1. Изменение внутренней энергии системы

при некоторой температуре и давлении P занимает объем V_1 . При нагревании данной системы без изменения давления (предположим, что процесс протекает при $P = \text{const}$), теплота Q_p , сообщенная цилиндру, закрытому поршнем, идет на увеличение запаса её внутренней энергии U_2 ($\Delta U > 0$) и

на совершение системой работы (A) по расширению газа $V_2 > V_1$ и поднятию поршня.

Следовательно, $Q_p = \Delta U + A$. Это уравнение выражает суть первого закона термодинамики: сумма изменений внутренней энергии и совершенной системой работы равна сообщенной ей теплоте.

Если в системе имеет место только работа по расширению, то $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($\Delta V = V_2 - V_1$). Тогда $Q_p = \Delta U + p\Delta V$. Заменяя ΔU на $U_2 - U_1$ и A на $p(V_2 - V_1)$, получим уравнение $Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$ или $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$. Обозначим сумму $(U + pV)$ буквой H , т.е. $U + pV = H$. Данное выражение является важной термодинамической функцией состояния системы, которая называется энтальпией или теплосодержанием.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, являясь функцией состояния, зависит от параметров состояния системы, её природы, физического состояния и количества вещества, а её изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и записывается в виде: $\Delta H = H_2 - H_1$.

Химические реакции могут протекать в различных условиях. Обычно либо при постоянном объёме, либо при постоянном давлении. В изохорно-изотермических процессах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) $\Delta V = 0$, следовательно, $A = p\Delta V = 0$, теплота реакции (обозначается как Q_v) равна изменению внутренней энергии: $Q_v = \Delta U$. В изобарно-изотермических процессах ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота (Q_p) равна изменению энтальпии: $Q_p = \Delta H$. Таким образом, Q_p больше Q_v на величину работы расширения $p\Delta V$.

Теплоты химических процессов, протекающих в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях, называют тепловыми эффектами. Тепловые эффекты реакций измеряются в Дж/моль или кДж/моль. При этом теплота в ходе реакции может как выделяться, так и поглощаться. В тех случаях, когда теплота выделяется ($\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$), реакции называются экзотермическими, а когда поглощается ($\Delta H > 0$ или $\Delta U > 0$) – эндотермическими. Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. В расчетах используют не абсолютные значения H и U (т.к. измерить их невозможно), а их изменение (ΔH и ΔU).

ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Раздел химической термодинамики, занимающийся расчетами тепловых эффектов, называется **термохимией**. В этом случае уравнения химических реакций записывают с указанием их теплового эффекта и называют **термохимическими уравнениями**. Например:



Для проведения термохимических расчетов вводят специальные понятия – энтальпия (теплота) образования и сгорания вещества.

Энтальпией или теплотой образования вещества называют тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Энтальпии (теплоты) образования веществ, отнесенные к стандартному состоянию ($p = 1 \text{ атм}$) и стандартной температуре (298°K), называются стан-

дартными, обозначаются как $\Delta H^0_{298 \text{ обр}}$ или $\Delta H^0_{298 \text{ ф}}$. В последнее время – просто как ΔH^0_{298} и выражают в Дж/моль или кДж/моль. Верхний индекс отмечает стандартное состояние вещества, нижний – стандартную температуру.

Поскольку величина ΔH зависит от агрегатного состояния реагентов, то в термохимических уравнениях указывается и их состояние буквами: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное. Например, запись в виде: $\text{Si}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SiO}_{2(\text{к})}$; $\Delta H^0_{298 \text{ обр.}} = -907 \text{ кДж}$, означает, что при взаимодействии одного моля простого вещества кристаллического кремния Si и одного моля простого вещества газообразного кислорода O_2 образуется один моль кристаллического диоксида кремния и выделяется данное количество теплоты. При этом

стандартные энтальпии образования простых веществ $\Delta H^0_{\text{обр. } 298}$ (например, $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{C}_{(\text{графит})}$ и др.) условно приняты равными нулю.

На основе указанных представлений, для многих соединений, которые могут быть получены непосредственно из соответствующих простых веществ, энтальпии образования были определены экспериментально и их стандартные значения сведены в специальные термодинамические справочники. По справочным данным, исходя из $\Delta H^0_{\text{обр}}$ различных веществ, можно, не прибегая к эксперименту, рассчитывать тепловые эффекты различных реакций и проводить другие вычисления. В тех случаях, когда энтальпию образования вещества измерить экспериментально невозможно, её величину определяют косвенно с помощью термохимических расчетов. В основе термохимических расчетов реакций лежит **закон Гесса**:

тепловой эффект реакции (ΔH_p) не зависит от пути ее протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов.

Закон Гесса имеет два практически важных следствия.

Согласно одному из них: *Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:*

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{обр. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{обр. исх.}}$$

с учетом числа молей всех участвующих в реакции веществ.

Согласно другому следствию, термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Пример 1. Вычислить тепловой эффект реакции:



Решение: В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H_p = [2\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{CO}_2(\text{г}) + 3\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] - [\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + 3\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{O}_2(\text{г})].$$

Используя значения стандартных энтальпий (теплот) образования указанных веществ (см. приложение 1), вычисляем ΔH_p :

$$\Delta H_p = 2(-398,5) + 3(-285,8) + 277,6 - 3 \cdot 0 = -1366,9 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода $\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{CO}_2(\text{г}) = -393,5 \text{ кДж/моль}$ и термохимического уравнения: $\text{C}(\text{графит}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г}); \Delta H^\circ = -557,5 \text{ кДж}$, вычислите теплоту образования $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$.

Решение. В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_p = [\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{CO}_2(\text{г}) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2(\text{г})] - [\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{C}(\text{графит}) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2\text{O}(\text{г})],$$

отсюда

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = 1/2[\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{CO}_2(\text{г}) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2(\text{г}) - \Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{C}(\text{графит}) - \Delta H_p] = 1/2[(-393,5) + 2 \cdot 0 - 0 - (-557,5)] = +82,0 \text{ кДж/моль}.$$

Используя другое следствие закона Гесса, можно записать два термохимических уравнения образования, соответственно, CO_2 и N_2O из простых веществ и решить их как систему относительно теплоты образования $\Delta H^\circ_{\text{обр}}\text{N}_2\text{O}(\text{г})$. Для этого сделаем следующие действия:

$$\begin{array}{l|l} - & \text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}); \quad \Delta H_1 = -393,5 \text{ кДж} \\ 2 & \text{N}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}); \quad \Delta H_2 = x \text{ кДж} \\ \hline & \text{C}(\text{графит}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г}); \quad \Delta H_1 - 2\Delta H_2 = -393,5 - 2x \end{array}$$

Сравнивая полученное уравнение с исходным, делаем вывод, что при равенстве левых частей этих уравнений должны быть равны и правые части, т.е. $\Delta H_p = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$ или, соответственно, $-557,5 = -393,5 - 2x$; откуда $x = +82,0 \text{ кДж}$.

Таким образом, оба способа дают одинаковый результат.

Другой важной величиной, используемой в термохимических расчетах, является теплота сгорания.

Теплотой (энтальпией) сгорания вещества является тепловой эффект реакции окисления кислородом одного моля данного вещества до CO_2 (г) и H_2O (ж).

При этом у остальных элементов в каждом конкретном случае указывают продукты их окисления, а стандартные теплоты сгорания высших оксидов и кислорода принимают равными нулю.

Стандартная теплота (энтальпия) сгорания обозначается как $\Delta H_{298 \text{ сгор.}}^0$ и измеряется в кДж/моль.

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных продуктов:

$$\Delta H_p = \sum (\Delta H_{\text{сгор.}}^0)_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор.}}^0)_{\text{прод.}}$$

Зная теплоты образования или сгорания веществ, можно определять также энтальпии фазовых превращений веществ. Например, при известных $\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ можно вычислить энтальпию фазового превращения воды: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H_{\text{конд.}}^0$ или

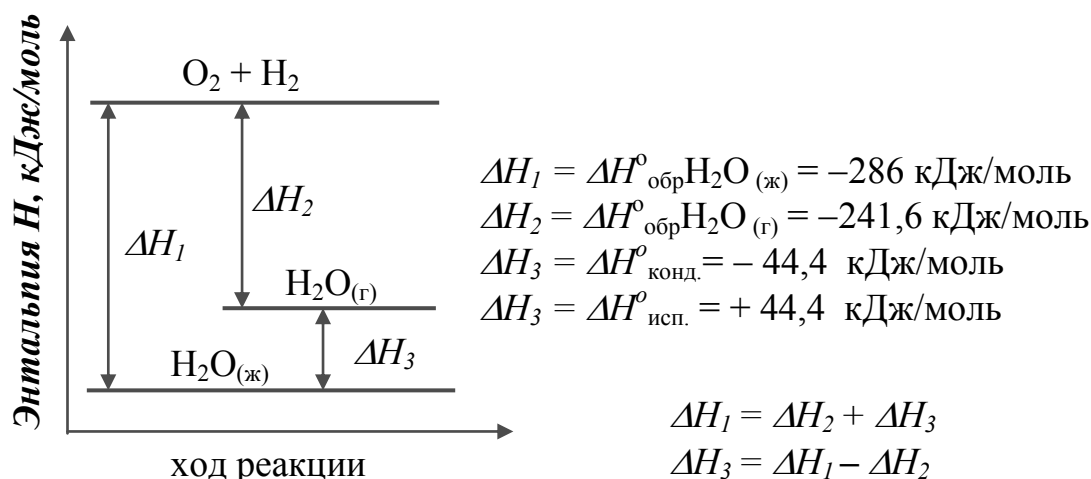


Рис. 2. Энтальпийная диаграмма воды

Из диаграммы (рис. 2) видно, что энтальпия образования жидкой воды $\Delta H_{\text{обр.}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ не зависит от способа её получения: сжигая ли непосредственно газообразные водород H_2 и кислород O_2 (ΔH_1) или путем конденса-

ции парообразной воды $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, полученной предварительно при сжигании газообразных водорода и кислорода ($\Delta H_2 + \Delta H_3$); определяется только состоянием начальных и конечных веществ и составляет в стандартных условиях -286 кДж/моль. Данная диаграмма также наглядно демонстрирует другое следствие закона Гесса: термохимические уравнения можно складывать, вычитать или вводить общий множитель. Например, энтальпия конденсации газообразной воды $\Delta H^\circ_{\text{конд}}$ равна разности между энтальпиями её образования, соответственно, в жидком и газообразном состояниях ($\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$).

Содержание первого закона термодинамики может быть представлено также в виде: $\Delta U = Q_p - A$. Это означает, что изменение запаса внутренней энергии системы эквивалентно количеству полученной или отданной теплоты и совершенной работы. В соответствии с принципом минимума энергии, система может самопроизвольно совершать работу только за счет собственной энергии, т.е. запас её внутренней энергии должен при этом уменьшаться или $\Delta U < 0$. Влияние этого фактора на направление самопроизвольного протекания различных процессов называют энергетическим или энтальпийным. Но наряду с ним действует и другой фактор, получивший название структурного или энтропийного, иначе бы все химические реакции были экзотермическими.

ЭНТРОПИЯ

Большинство химических реакций действительно протекает самопроизвольно с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$), но, наряду с экзотермическими реакциями, известно много реакций, протекающих самопроизвольно или эндотермически с увеличением энтальпии ($\Delta H > 0$) или без её изменения ($\Delta H = 0$). Например: а) растворение нитрата аммония в воде - $\Delta H > 0$; б) растворение сахара в воде - $\Delta H = 0$; в) смешение не реагирующих между собой газов - $\Delta H = 0$ и т.д.

Что служит критерием самопроизвольного протекания таких реакций? В качестве примера рассмотрим систему из двух газов (рис. 3). Её исходное состояние (на рис. слева) относительно более упорядочено, т.к. ка-

ждый из газов (He и Ar) отделен от другого сплошной перегородкой. Если удалить перегородку, т.е. привести в соприкосновение два газа, то они будут самопроизвольно диффундировать друг в друга, смешиваться и рассеиваться по всему объему (на рис. справа). Видно, что этот самопроизвольно протекающий процесс сопровождается увеличением разупорядоченности или хаотичности системы.

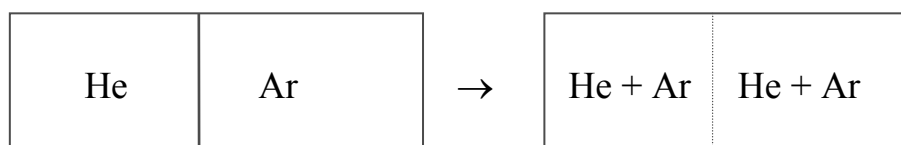


Рис. 3. Самопроизвольное изменение энтропии в системе двух газов

Итак, критерием самопроизвольного смешивания газов является стремление системы перейти в более разупорядоченное или термодинамически более вероятное состояние. Мерой разупорядоченности или хаотичности системы в термодинамике служит энтропия (S).

Энтропия – это логарифмическое выражение термодинамической вероятности состояния системы:

$$S = R \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная;

W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Таким образом, из приведенного выше примера (рис. 3) видно, что в изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, $S_2 > S_1$ или $\Delta S > 0$. Стремление же различных термодинамических систем к увеличению энтропии называется структурным или энтропийным фактором и его преобладающим действием объясняется самопроизвольное протекание эндотермических процессов.

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, составляющих систему, их количества, числа степеней свободы и возрастает с повышением температуры. Поэтому в процессах, вызываемых увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, разрыве связей между атомами и т.п., энтропия возрастает. Наоборот, упрочнение связей, охлаждение, конденсация, кристаллизация, полимеризация, т.е. процессы,

связанные с упорядочением системы, сопровождаются уменьшением энтропии. Энтропия пропорциональна также массе или количеству вещества. Ее обычно относят к молю вещества и выражают в Дж/ моль·К.

Энтропия является функцией состояния системы. Но, в отличие от других термодинамических функций, будучи структурной, а не энергетической, её абсолютные значения можно рассчитать (не измерить). Так как с понижением температуры энтропия уменьшается, то считается, что *энтропия совершенного кристалла любого вещества при $T=0\text{ К}$ должна быть равна нулю*. (Это положение известно как третий закон термодинамики). Энтропия, отнесенная к стандартной температуре 25°C (298°K) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной (S°_{298}).

Изменение энтропии или $\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln W$, также не зависит от пути процесса, а определяется лишь энтропией начального и конечного состояний $\Delta S = \sum S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.}}$. При суммировании следует учитывать число молей всех участвующих веществ.

Поскольку энтропийный фактор является одной из движущих сил процессов и должен иметь размер энергии, то его величина представляется как $T\Delta S$.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Как отмечалось выше, в различных процессах (в том числе и химических) действуют две конкурирующие тенденции:

- 1) Стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т.е. понизить энтальпию ($\Delta H < 0$);
- 2) Стремление системы перейти в состояние с максимальной степенью разупорядоченности, т.е. повысить энтропию ($\Delta S > 0$).

Если в ходе реакции степень беспорядка не изменяется ($\Delta S = 0$), то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс происходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии ($\Delta H < 0$).

Если процесс происходит без изменения энтальпии ($\Delta H = 0$), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в сторону её увеличения ($\Delta S > 0$).

Если одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, то направление самопроизвольного протекания процесса определяется суммарной движущей силой реакции. Самопроизвольно реакция протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила системы будет уменьшаться.

С учетом одновременного действия этих двух противоположных факторов такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является энергия Гиббса (G), называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией. В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов используется изменение энергии Гиббса ΔG ($\Delta G = G_2 - G_1$). В зависимости от знака её изменения возможны три случая.

1. $\Delta G < 0$, реакция термодинамически возможна.

При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ($\Delta G < 0$).

Это положение связано с принципом минимума энергии, лежащим в основе второго закона термодинамики, одна из формулировок которого гласит: “Теплота не может самостоятельно переходить от менее нагретого тела к более нагретому, самопроизвольно возможен лишь обратный процесс”.

2. $\Delta G > 0$, реакция термодинамически невозможна;

3. $\Delta G = 0$, термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция. Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой:

$$G = H - T \cdot S.$$

Изменение энергии Гиббса (ΔG) при этом записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величины ΔH и $T \Delta S$. При этом возможны четыре основных случая:

1. Если $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то энергия Гиббса всегда будет величиной отрицательной ($\Delta G < 0$). Такие реакции термодинамически возможны при любой температуре.
2. Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$. Такие реакции термодинамически невозможны при любых температурах.
3. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то реакция возможна только при высоких температурах, когда $|\Delta H| < |T \Delta S|$.
4. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при низких температурах, когда $|\Delta H| > |T \Delta S|$.

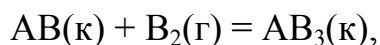
Для проведения различных термодинамических расчетов вводят стандартные энергии Гиббса образования вещества ($\Delta G^{\circ}_{\text{обр. 298}}$), т.е. изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля соединения из соответствующих простых веществ (все участвующие вещества находятся в стандартном состоянии) при стандартных условиях (измеряется обычно в кДж/моль).

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно принимается равной нулю.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы, поэтому её изменение в ходе той или иной химической реакции зависит только от природы и физического или агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных стадий реакции или от того, каким путем данная реакционная система достигла конечного состояния, т.е. $\Delta G = \sum \Delta G^{\circ}_{298 \text{ прод.}} - \sum \Delta G^{\circ}_{298 \text{ исх.}}$

При суммировании обязательно учитывается число молей всех участвующих веществ.

Пример 3. Определить знаки ΔH , ΔS и ΔG для реакции



протекающей при стандартных условиях в прямом направлении. Как будет изменяться значение ΔG с ростом температуры?

Решение. Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для неё $\Delta G < 0$. Как следует из химического уравнения, в результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причём расходуется газ B_2 , а образуется кристаллическое вещество AB_3 ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т.е. для рассматриваемой реакции $\Delta S < 0$. Таким образом, в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ величина ΔG – отрицательна, а второй член правой части уравнения ($-T\Delta S$) положителен. Это возможно только в том случае, если $\Delta H < 0$. С ростом температуры положительное значение члена $-T\Delta S$ в уравнении возрастает, так что величина ΔG будет становиться менее отрицательной.

Пример 4. Пользуясь справочными данными, установить, возможно ли при температурах 298 и 2500 К восстановление диоксида титана до свободного металла по схеме:



Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение. В приложении находим значения $\Delta G^\circ_{обр}$ (в кДж/моль) при 298 К для $TiO_2(к)$ (–889,6) и CO (–137,1). Тогда для рассматриваемой реакции: $\Delta G^\circ_{298} = -137,1 \cdot 2 - (-889,6) = 614,4$ кДж.

Поскольку $\Delta G^\circ_{298} > 0$, то восстановление TiO_2 при 298 К невозможно.

Для расчета ΔG°_{2500} воспользуемся уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения ΔH° и ΔS° при 298 К. Для расчета ΔH° и ΔS° реакции необходимо найти в

приложении значения $\Delta H^0_{\text{обр}}$ для TiO_2 (–943,9) и CO (–110,5), а также значения $S^0_{\text{обр}}$ [в Дж/моль·К] для TiO_2 (50,3), Ti (30,6) и CO (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H^0 = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж/моль·К}.$$

Теперь находим ΔG^0_{2500} реакции, выражая ΔS^0 в кДж/моль·К

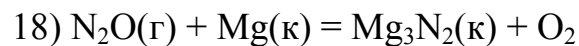
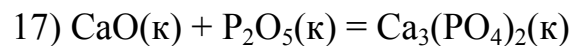
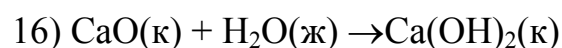
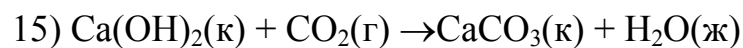
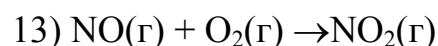
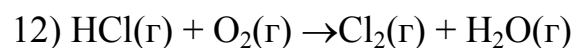
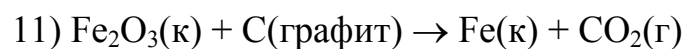
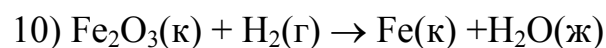
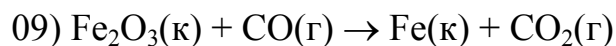
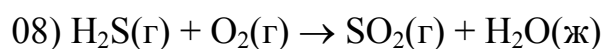
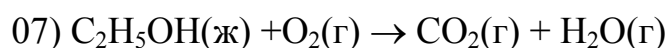
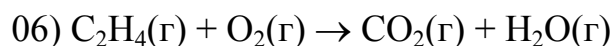
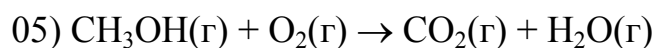
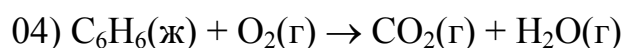
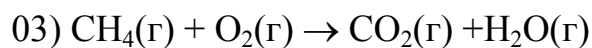
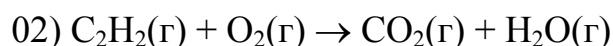
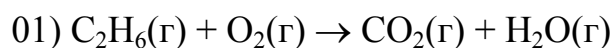
$$\Delta G^0_{2500} = \Delta H^0_{2500} - T \Delta S^0_{2500} = 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж}.$$

Таким образом, $\Delta G^0_{2500} < 0$, поэтому восстановление TiO_2 графитом при 2500 К возможно.

В некоторых случаях в условии задачи требуется определить температуру, при которой меняется знак ΔG реакции или наступает равновесие. Для этого необходимо рассчитать температуру T_p , при которой $\Delta G = 0$. Поэтому уравнение $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ запишем как $\Delta H - T \Delta S = 0$ и из него с учетом, что $T_p(\text{К})$ должна быть положительной, определим $T = |\Delta H| / |\Delta S|$. Отсюда, $T_p = 722/0,3639 = 1983 \text{ К}$.

ЗАДАЧИ ПО ТЕРМОХИМИИ И ТЕРМОДИНАМИКЕ

Задание 1. Вычислить ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и ΔG°_{298} реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



Задание 2. Не проводя количественных расчетов, определите качественно

знак ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и ΔG°_{298} для

- 01) реакции типа: $2A(г) + B(ж) = C(ж)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 02) экзотермической реакции типа: $2A(г) + B(г) = 2C(г)$;
- 03) реакции типа: $2A(г) + 3B(г) = 2C(ж) + 2D(г)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 04) экзотермической реакции типа: $2A(к) + 3B(г) = C(к) + 3D(г)$;
- 05) реакции типа: $4A(г) + B(г) = 2C(г) + 2D(ж)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 06) экзотермической реакции типа: $3A(к) + 4B(г) = 2C(г) + 2D(ж)$;
- 07) реакции типа: $2A(г) + 3B = 4C(г) + 2D(г)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 08) эндотермической реакции типа: $A(к) = B(к) + C(г)$;
- 09) реакции типа: $2A_2(г) + B_2(г) = 2A_2B(г)$, протекающей при стандартных условиях в обратном направлении;
- 10) эндотермической реакции типа: $A(г) + 2B(г) = C(г)$;
- 11) реакции типа: $A(г) + 2B(г) = 2C(г) + D(ж)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 12) экзотермической реакции типа: $A(ж) + 2B(ж) = C(к) + D(г)$.
- 13) реакции типа: $4A(к) + 3B(г) = 2C(к)$, протекающей в прямом направлении;
- 14) эндотермической реакции типа: $2A(г) + 6B(к) = 2C(к) + D(г)$;
- 15) реакции типа: $A(к) + 4B(г) = 2C(г) + 2D(ж)$, протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 16) экзотермической реакции типа: $A(ж) + 2B(г) = C(г) + 2D(ж)$;
- 17) реакции типа: $A(г) + 2B(г) = 2C(г) + D(ж)$, протекающей при стандартных условиях в обратном направлении;
- 18) эндотермической реакции типа: $2A(г) + 3B(г) = 2C(ж) + 2D(г)$

Литература

1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических направл. и спец. вузов - 7-е изд., испр. - М.: Высшая школа, 2006. – 557 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов – 4-е изд. испр. – М: Высшая школа, 2002. – 743 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. - М.: КНОРУС, 2009. – 752 с.
4. Химия: учебно-методическое пособие и контрольные задания для студентов направления «Строительство» заочной формы обучения / Л.И. Лаптева, Н.Н. Комлева, Н.С. Громаков, О.В. Спирина, Н.К. Мурафа – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит.ун-та, 2012. – 163 с.

Приложение

Стандартные термодинамические потенциалы образования некоторых химических веществ

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaO	К	–558,6	70,6	–528,4
BaCO ₃	К	–1218,0	112,6	–1138,8
BeO	К	–600,6	14,5	–581,6
BeCO ₃	К	–1012,0		–944,7
C	Графит	0	5,4	0
C	Алмаз	1,8	2,4	2,55
CH ₄	Г	–74,9	186,2	–50,8
C ₂ H ₂	Г	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄	Г	52,3	219,7	68,1
C ₆ H ₆	Ж	82,9	269,2	129,7
CH ₃ OH	Ж	–201,2	126,8	–
C ₂ H ₅ OH	Ж	–276,6	160,7	–174,8
CO	Г	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂	Г	–393,5	213,7	–394,4
CaO	К	–635,5	397	–604,2
Ca(OH) ₂	К	–986,6	72,1	–
CaCO ₃	К	–1207,0	88,7	–1129,7
Ca ₃ (PO ₄) ₂	К	–4142,0	242,0	–3867,3

Fe ₃ O ₄	K	−1120,9	146,4	−1014,2
FeO	K	−270,0	55,2	−244,3
Fe ₂ O ₃	K	−828,2	82,4	−740,3
H ₂	Γ	0	131,0	0
H ₂ O	Γ	−241,8	188,7	−228,9
H ₂ O	Ж	−285,8	70,1	−237,3
HCl	Γ	−92,3	186,8	−95,1
N ₂	Γ	0	191,5	0
NH ₃	Γ	−46,2	192,6	−16,7
NO	Γ	90,3	210,6	88,6
NO ₂	Γ	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₃	Γ	83,3	307,0	140,5
N ₂ O	Γ	82,0	219,9	104,1
O ₂	Γ	0	205,0	0
PCl ₃	Γ	−273,1	312,1	−286,2
PCl ₅	Γ	−369,4	352,7	−324,6
P ₂ O ₅	K	−1492,0	114,5	−1348,8
SO ₂	Γ	−296,0	248,1	−300,2
SO ₃	Γ	−395,8	256,7	−371,2
H ₂ S	Γ	−435,9	82,6	−408,0
Cl ₂	Γ	0	222,9	0
HCl	Γ	−92,3	186,8	−95,2
Mg	κ	0	32,5	0
Mg ₃ N ₂	κ	−461,1	87,9	−400,9

Основы химической термодинамики

Методические указания по химии
для студентов 1 курса
дневного и заочного форм обучения

Составители: Н.С.Громаков
В.А.Бойчук

РИО КГАСА Лицензия ЛР № 020379 от 22.01.92

Редактор В.В.Попова

Подписано в печать

Формат 60х84/16

Заказ №

Печать ризографическая

Усл.печ.л.0,75

Тираж 300 экз

Бумага тип №2

Уч.изд.л. 0,75

Издательство КГАСУ.

420043, Казань, Зеленая, 1.