

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

*Громаков Н.С.*

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Методические указания по химии  
для студентов 1 курса дневной и заочной форм обучения

Казань  
2016

Современное развитие строительства тесно связано с использованием продукции химической промышленности и химической технологии, с применением и внедрением новых конструкционных и синтетических материалов, пластических масс, каучуков, минеральных и органических вяжущих и отделочных материалов. Большое значение имеет химия и в прогнозировании прочности, надёжности различных строительных конструкций и сроков их эксплуатации в различных условиях.

Теоретическое обоснование химических проблем, с которыми встречается строитель в практической деятельности, основывается на фундаменте общей и физической химии. Обе оперируют многими методами, среди которых наиболее важными, образующими учение о химическом процессе, являются химическая термодинамика и химическая кинетика.

## 1. Основные понятия термодинамики

**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**:

**Система – это 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 (основных положения) 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 равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С 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.

**Фаза** - это 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 бывают *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 определяется или характеризуется термодинамическими параметрами. Основными параметрами системы являются: *объем, давление, температура и концентрация*. Другие параметры, зависящие от основных, называются термодинамическими функциями состояния системы.

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 любом циклическом процессе функция состояния не изменяется:  $\oint df = 0$ .

Для **функций состояния системы** характерно, что их изменение в химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути протекания процесса или от того, каким образом система достигла того или иного состояния. Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит **процесс**.

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

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

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

**энтропия S** и ее изменение  $\Delta S$ ;

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

Кроме функций состояния бывают также **функции перехода**, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы. К ним относятся, например, теплота  $Q$  и работа  $A$ .

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).

## ЗАДАЧИ

1. Приведите пример термодинамического процесса, который может совершаться как обратимо, так и необратимо. Назовите для этого процесса по одной функции состояния и перехода.

2. Приведите примеры систем со временем релаксации порядка:  
а) секунд; б) часов; в) десятилетий.

## Контрольные вопросы

Проверьте свои знания

## **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;

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы в процессе.

Изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ), как и изменение любой термодинамической функции, определяется разностью её величин в конечном и начальном состояниях.  $\Delta U$  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 ( $\Delta U$ ).

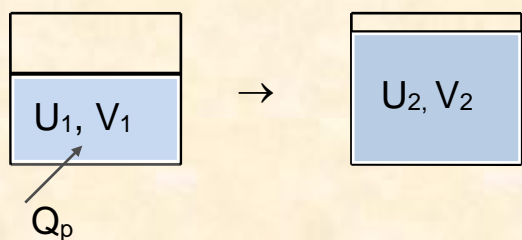


Рис.1. Изменение внутренней энергии системы

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 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  $\Delta V$  – изменение объема системы ( $\Delta V = V_2 - V_1$ ). Тогда  $Q_p = \Delta U + p\Delta V$ . Заменяя  $\Delta U$  на  $U_2 - U_1$  и  $A$  на  $p(V_2 - V_1)$ , получим уравнение

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 \quad \text{или} \quad Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

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 ( $\Delta H$ ) 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 объеме, 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 ( $\Delta H$  и  $\Delta U$ ).

### **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 ( $298^\circ\text{K}$ ), называются стандартными, обозначаются как  $\Delta H_{298}^0_{\text{обр}}$  или  $\Delta H_{298}^0_{\text{f}}$ . В последнее время – просто как  $\Delta H_{298}^0$  и выражают в Дж/моль или кДж/моль. Верхний индекс отмечает стандартное состояние вещества, нижний – стандартную температуру.

Поскольку величина  $\Delta H$  зависит от агрегатного состояния реагентов, то в термохимических уравнениях указывается и их состояние буквами: (к) - кристаллическое, (ж) - жидкое, (г) - газообразное. Например, запись в виде:

$\text{Si}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SiO}_{2(к)}$ ;  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр.}} = -907 \text{ кДж}$ , означает, что при взаимодействии одного моля простого вещества кристаллического кремния Si и одного моля простого вещества газообразного кислорода  $\text{O}_2$  образуется один моль кристаллического диоксида кремния и выделяется данное количество теплоты. При этом *стандартные энтальпии образования простых веществ  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр. } 298}$  (например,  $\text{O}_{2(г)}$ ,  $\text{H}_{2(г)}$ ,  $\text{C}_{(\text{графит})}$  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  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$  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 ( $\Delta H_p$ ) 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.

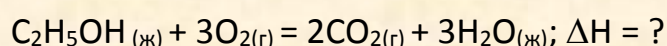
Согласно одному из них: *Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:*

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

*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:

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



Используя значения стандартных энтальпий (теплот) образования указанных веществ (см. приложение 1), вычисляем  $\Delta H_p$ :

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

**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:

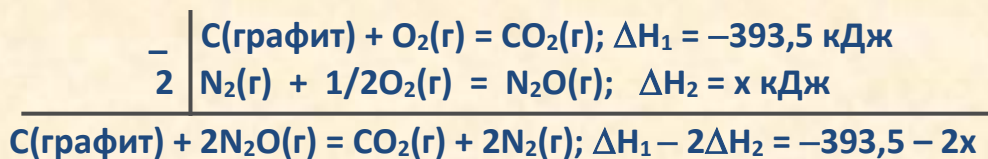
$$\Delta H_p = [\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{CO}_2(\text{г}) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{N}_2(\text{г})] - [\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{C}(\text{графит}) + 2\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{N}_2\text{O}(\text{г})],$$

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,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  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 проделаем следующие действия:



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 моль данного вещества до  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ .**

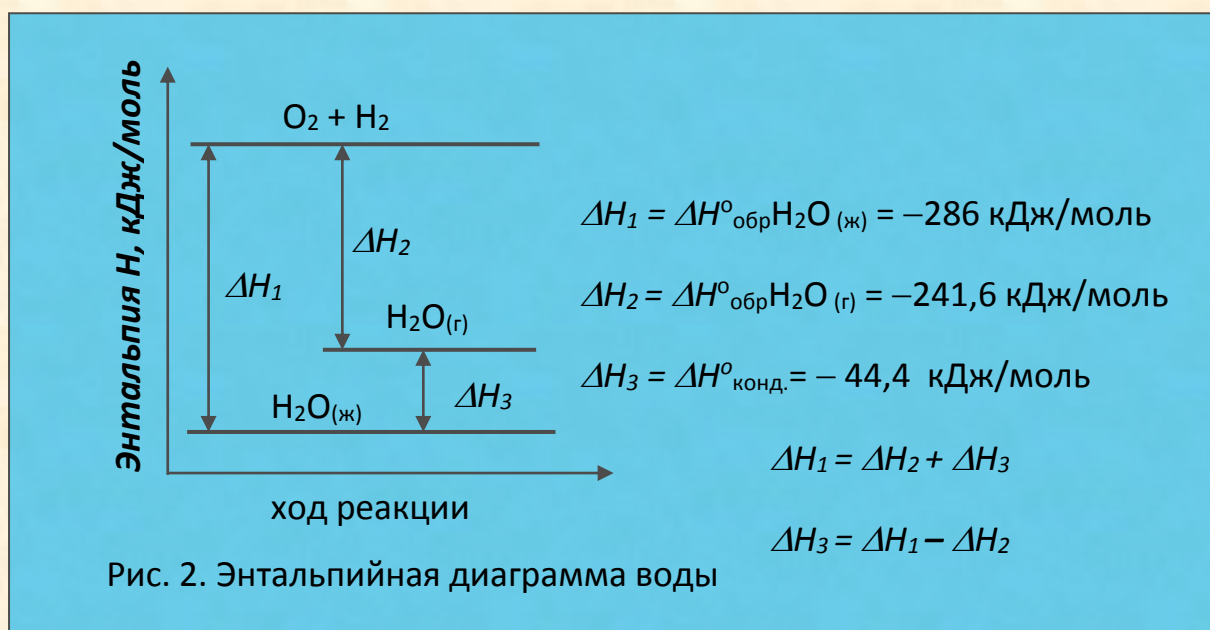
При этом у остальных элементов в каждом конкретном случае указывают продукты их окисления, а стандартные теплоты сгорания высших оксидов и кислорода принимают равными нулю.

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

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

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

Зная теплоты образования или сгорания веществ, можно определять также энтальпии фазовых превращений веществ. Например, при известных  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  и  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр.}} \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  можно вычислить энтальпию фазового превращения воды:  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ;  $\Delta H^{\circ}_{\text{конд.}}$ . Нагляднее это представить в виде диаграммы (рис.2).



Из диаграммы (рис. 2) видно, что энтальпия образования жидкой воды  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  не зависит от способа её получения: сжигая ли непосредственно газообразные водород  $\text{H}_2$  и кислород  $\text{O}_2$  ( $\Delta H_1$ ) или путем конденсации парообразной воды  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ , 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  $-286 \text{ кДж/моль}$ . 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 ( $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(ж)} - \Delta H^{\circ}_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ).

Содержание первого закона термодинамики может быть представлено также в виде:  $\Delta U = Q_p - A$ . Это означает, что изменение запаса внутренней энер-

гии 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 нереагирующих 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. каждый из газов (He и Ar) отделен от другого сплошной перегородкой. Если удалить перегородку



Рис. 3. Самопроизвольное изменение энтропии в системе двух газов

ку, 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.

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  $T=0$  К должна быть равна нулю*. (Это положение известно как третий закон термодинамики).

Энтропия, отнесенная к стандартной температуре 25°C (298<sup>0</sup>К) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной ( $S^{\circ}_{298}$ ).

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 конечно-

го 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  $\Delta G$  ( $\Delta G = G_2 - G_1$ ). 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 ( $\Delta G$ ) 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  $\Delta H$  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.*

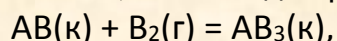
Энергия Гиббса является функцией состояния системы, поэтому её изменение в ходе той или иной химической реакции зависит только от природы и

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.

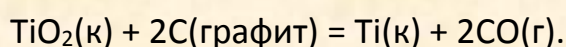
**Пример 3.** Определить знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  для реакции



протекающей при стандартных условиях в прямом направлении. Как будет изменяться значение  $\Delta G$  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  $\Delta G$  – 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  $\Delta G$  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  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  от температуры пренебречь.

*Решение.* В приложении находим значения  $\Delta G^{\circ}_{обр}$  (в кДж/моль) при 298К для  $TiO_2(\kappa)$  (–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 298К невозможно.

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

ния  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$  для  $\text{TiO}_2$  (-943,9) и  $\text{CO}$  (-110,5), а также значения  $S^{\circ}_{\text{обр}}$  [в Дж/моль·К] для  $\text{TiO}_2$  (50,3),  $\text{Ti}$ (30,6) и  $\text{CO}$  (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

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

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

Теперь находим  $\Delta G^{\circ}_{2500}$  реакции, выражая  $\Delta S^{\circ}$  в кДж/моль·К

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

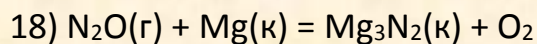
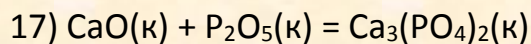
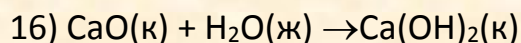
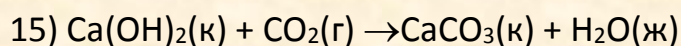
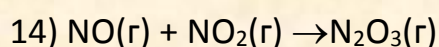
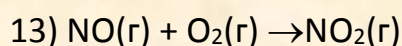
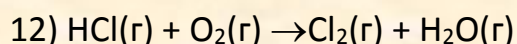
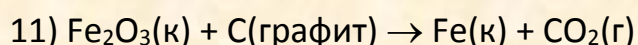
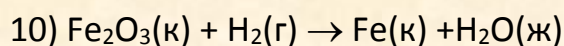
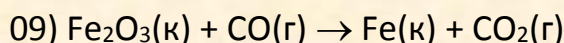
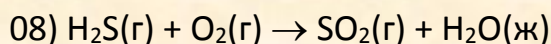
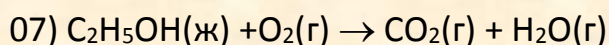
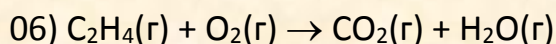
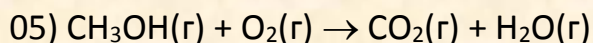
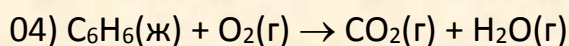
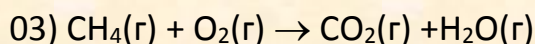
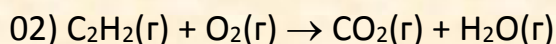
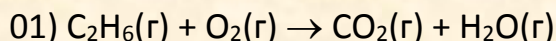
Таким образом,  $\Delta G^{\circ}_{2500} < 0$ , поэтому восстановление  $\text{TiO}_2$  графитом при 2500К возможно.

В некоторых случаях в условии задачи требуется определить температуру, при которой меняется знак  $\Delta G$  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  $T_p(\text{K})$  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  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):



**Задание 2.** Не проводя количественных расчетов, определите качественно знак

$\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  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.: КНО-РУС, 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. архитектур.-строит.ун-та, 2012. – 163 с.

Приложение

### Стандартные термодинамические потенциалы образования некоторых химических веществ

<i>Вещество</i>	<i>Состояние</i>	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
ВаО	К	-558,6	70,6	-528,4
ВаСО <sub>3</sub>	К	-1218,0	112,6	-1138,8
ВеО	К	-600,6	14,5	-581,6
ВеСО <sub>3</sub>	К	-1012,0		-944,7
С	Графит	0	5,4	0
С	Алмаз	1,8	2,4	2,55
СН <sub>4</sub>	Г	-74,9	186,2	-50,8
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	Г	226,8	200,8	209,2
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	Г	52,3	219,7	68,1
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	Ж	82,9	269,2	129,7
СН <sub>3</sub> ОН	Ж	-201,2	126,8	–
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	Ж	-276,6	160,7	-174,8

CO	Г	-110,5	197,5	-137,1
CO <sub>2</sub>	Г	-393,5	213,7	-394,4
CaO	К	-635,5	397	-604,2
Ca(OH) <sub>2</sub>	К	-986,6	72,1	-
CaCO <sub>3</sub>	К	-1207,0	88,7	-1129,7
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	К	-4142,0	242,0	-3867,3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	К	-1120,9	146,4	-1014,2
FeO	К	-270,0	55,2	-244,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	-828,2	82,4	-740,3
H <sub>2</sub>	Г	0	131,0	0
H <sub>2</sub> O	Г	-241,8	188,7	-228,9
H <sub>2</sub> O	Ж	-285,8	70,1	-237,3
HCl	Г	-92,3	186,8	-95,1
N <sub>2</sub>	Г	0	191,5	0
NH <sub>3</sub>	Г	-46,2	192,6	-16,7
NO	Г	90,3	210,6	88,6
NO <sub>2</sub>	Г	33,5	240,2	51,5
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Г	83,3	307,0	140,5
N <sub>2</sub> O	Г	82,0	219,9	104,1
O <sub>2</sub>	Г	0	205,0	0
PCl <sub>3</sub>	Г	-273,1	312,1	-286,2
PCl <sub>5</sub>	Г	-369,4	352,7	-324,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	К	-1492,0	114,5	-1348,8
SO <sub>2</sub>	Г	-296,0	248,1	-300,2
SO <sub>3</sub>	Г	-395,8	256,7	-371,2
H <sub>2</sub> S	Г	-435,9	82,6	-408,0
Cl <sub>2</sub>	Г	0	222,9	0
HCl	Г	-92,3	186,8	-95,2
Mg	κ	0	32,5	0
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	κ	-461,1	87,9	-400,9