

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ.
ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО
РАВНОВЕСИЯ. ПРОЦЕССЫ
ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ

Захарова Екатерина
Константиновна,
кандидат химических наук

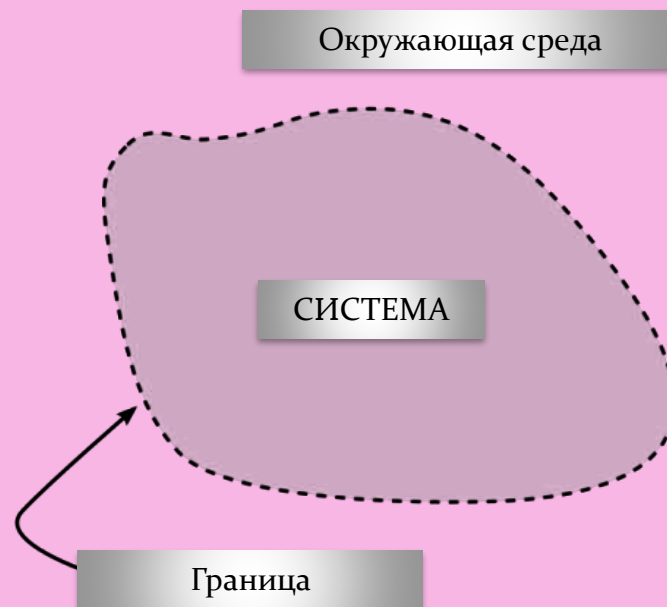
Часть I

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

- ▶ Термодинамика –
- ▶ Химическая термодинамика –
- Система (С.) –*
- Окружающая среда –*
- С. изолированная –*
- С. открытая –*
- С. закрытая –*
- С. гомогенная –*
- С. гетерогенная –*
- Фаза –*
- Компоненты –*
- С. простая –*
- С. сложная –*
- ▶ Термодинамические параметры –
- ▶ Термодинамический процесс –



NB! Система обязательно должна содержать большое число молекул. Системы с малым числом молекул термодинамика не рассматривает.

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

Состояния термодинамических систем:

- Равновесное
- Неравновесное (неустойчивое, лабильное)
- Стационарное

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

- Термодинамические параметры (**параметры состояния**) или свойства:
 - Внешние параметры;
 - Внутренние параметры;
 - Экстенсивные параметры;
 - Интенсивные параметры

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

Термодинамический процесс –

- Самопроизвольные процессы
- Несамостоятельные процессы
- Обратимые процессы
- Необратимые (неравновесные) процессы

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

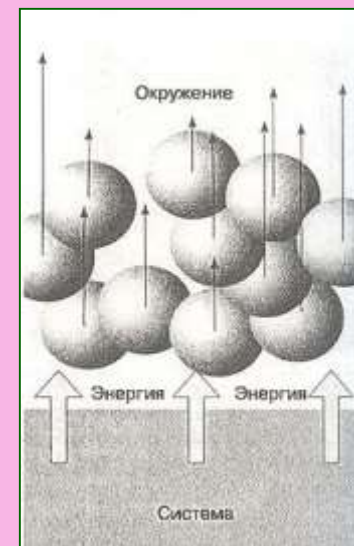
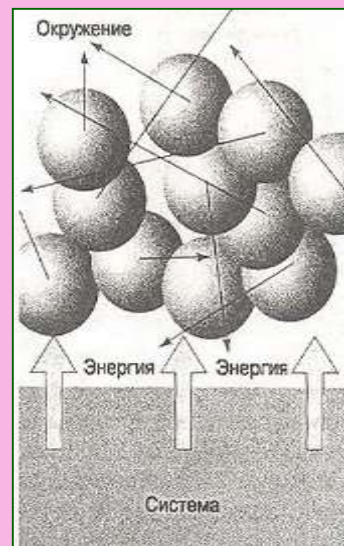
Термодинамические функции:

- **Функции состояния** (термодинамические потенциалы)

- U - внутренняя энергия, Дж
- H - энтальпия, Дж
- F - свободная энергия Гельмгольца, Дж
- G - энергия Гиббса, Дж
- S - энтропия, Дж/К

- **Функции процесса** – величины, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

- Q - теплота, Дж
- A – работа, Дж



Теплота Q

Работа A

1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия

- Внутренняя энергия

$$U=U(S,V)$$

- Энтальпия

$$H=H(S,p)$$

- Свободная энергия Гельмгольца

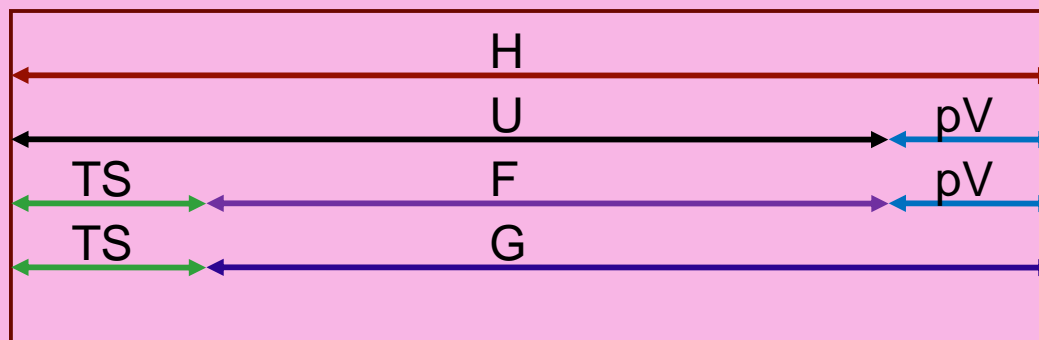
$$F=F(T,V)$$

- Энергия Гиббса

$$G=G(T,p)$$

- Энтропия

S



Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) *Р.Майер (1842 г.), Д. Джоуль (1843 г.)*

- Изменение внутренней энергии системы ΔU равно сумме количества теплоты Q , переданного системе, и работы A **внешних сил**:

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

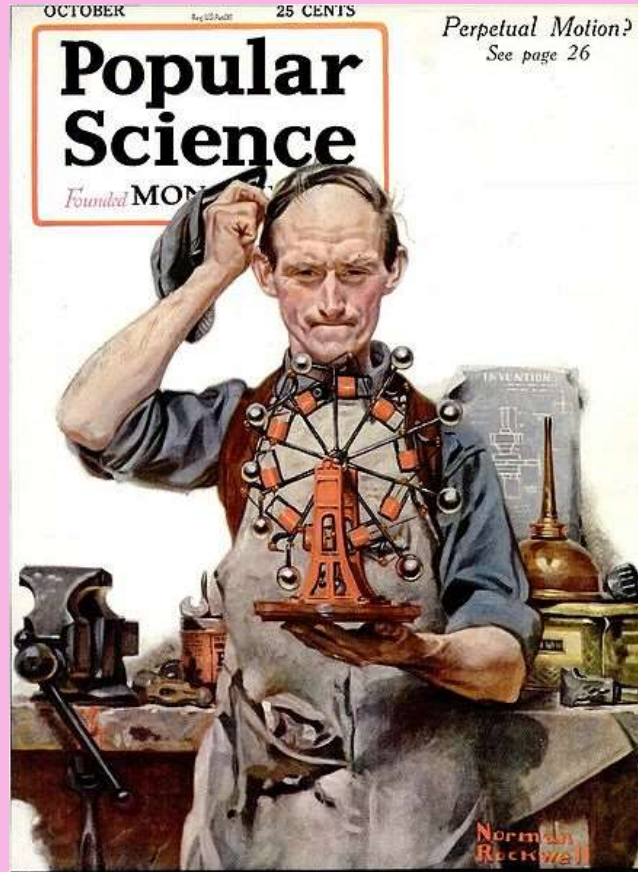
- Уравнение представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики.

$$A = -A',$$
$$Q = \Delta U + A'.$$

Для физико-химических процессов:

$dA = PdV$ или $A = P\Delta V$ – работа расширения

Вечный двигатель



Perpetuum mobile?

Первый закон термодинамики

Количественное выражение первого закона термодинамики для бесконечно малых, элементарных, процессов имеет следующий вид:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

$$dU = \delta Q - \delta A$$

Здесь d обозначает полный дифференциал и стоит перед функцией состояния.

U – внутренняя энергия (функция состояния).

dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы U .

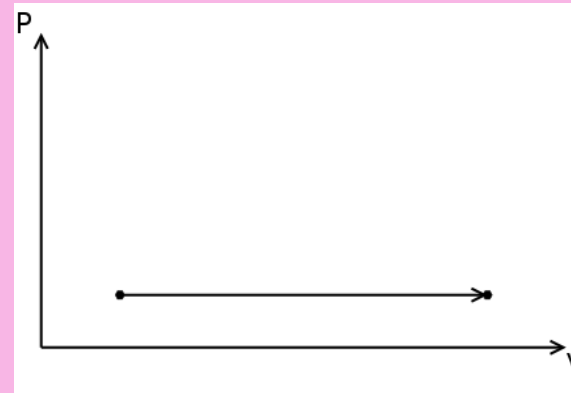
δ – бесконечно малая величина (количество) какого-либо свойства, не являющегося функцией состояния системы.

δA – элементарная работа (бесконечно малое количество работы).

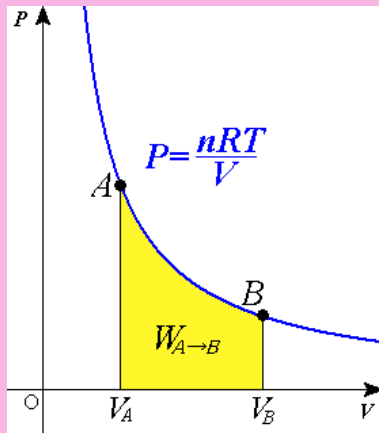
Применение первого закона термодинамики к различным процессам



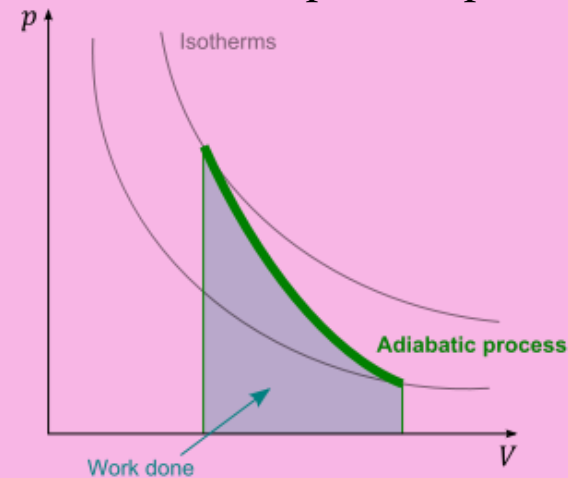
$V = \text{const}$, изохорный процесс



$P = \text{const}$, изобарный процесс



$T = \text{const}$, изотермический процесс



$Q = \text{const}$, адиабатический процесс

Применение первого закона ($Q = \Delta U + A$) термодинамики к различным процессам

1. Изохорные процессы. $V = \text{const}, \Delta V = 0$

$$A = p \cdot \Delta V$$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда

$$Q_V = \Delta U$$

2. Изобарные процессы. $p = \text{const}, \Delta p = 0$,

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Q_p - изобарный тепловой эффект реакции

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2)} - (U_1 + p \cdot V_1)$$

H-энтальпия

$$H = U + p \cdot V; \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

3. Изотермические процессы. $T = \text{const}$, $\Delta T = 0$

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta T = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$Q_T = A$$

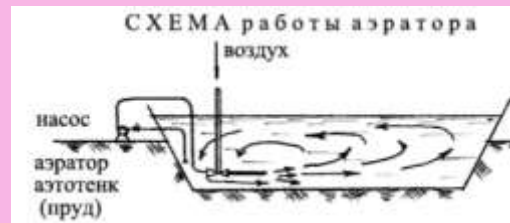
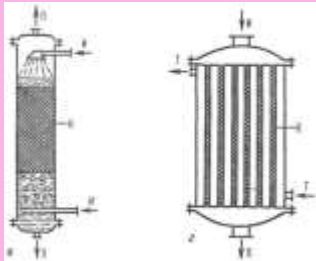
4. Адиабатические процессы.

$$\Delta Q = 0. \quad 0 = \Delta U + A$$

$$A = -\Delta U$$

Процессы в технологической практике:

- изобарно-изотермические ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$). Примеры: процессы, протекающие в открытых и проточных аппаратах.



- изохорно-изотермические ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$). Примеры: процессы, протекающие в автоклавах и других аппаратах с постоянным объёмом.



Термохимия -

Тепловой эффект - количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции. Тепловой эффект обозначается символами Q или ΔH ($Q = -\Delta H$).

Для экзотермической реакции (теплота выделяется): $Q_p > 0$, $\Delta H < 0$.

Для эндотермической реакции (теплота поглощается): $Q_p < 0$, $\Delta H > 0$.

Стандартная энтальпия образования простых веществ (ΔH°_{298}) при стандартных условиях принимается равной 0.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества (ΔH°_{298}) – теплота, которая поглощается или выделяется при образовании 1 моля химического соединения из простых веществ при заданных условиях, ΔH°_{298} , (кДж/моль).

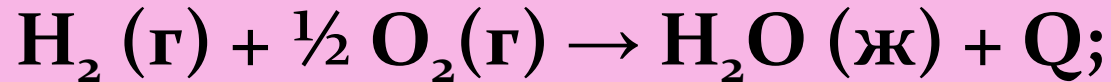
Стандартные условия: давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па = 1 атм.

Температура – 298 К \approx 25°C

$$T = 273 + t$$

Термохимические уравнения

1) **Термохимическая** форма записи:



Q – термохимический тепловой эффект реакции

2) **Термодинамическая:**



ΔH – термодинамический тепловой эффект

Закон Гесса

Этот закон был открыт Г.И. Гессом в 1840 г.

Формулировка закона Гесса:

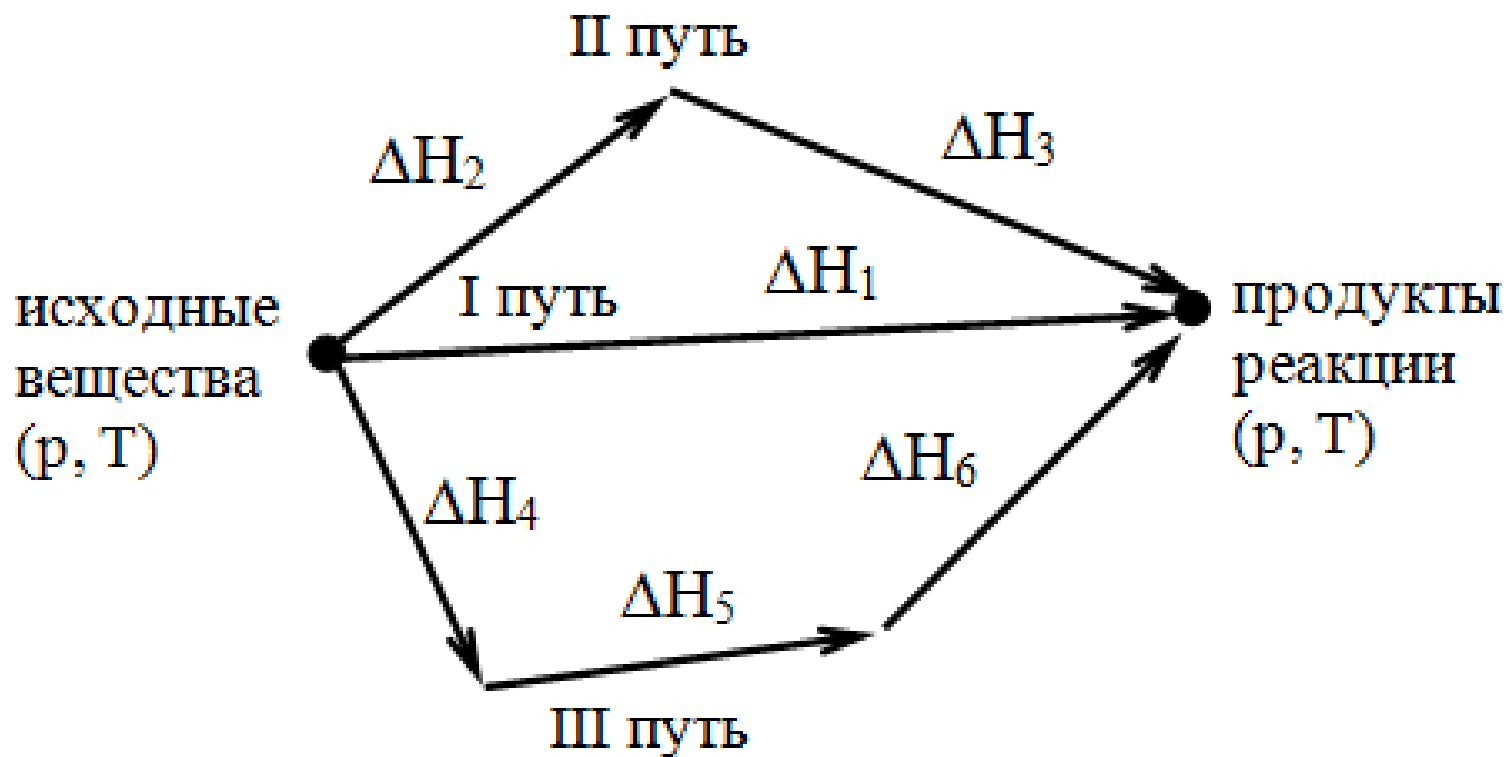
*Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении ($Q_p = \Delta H$) или при постоянном объеме ($Q_V = \Delta U$) и постоянной температуре, определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и **не зависит** от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции (т.е. реакцию можно проводить в одну, две, три и т.д. стадии).*

Закон Гесса основан на том, что Q_p и Q_V – функции состояния (в отличие от Q).

$$Q_V = \Delta U, V = \text{const},$$

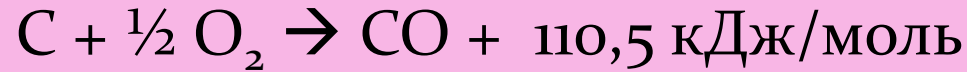
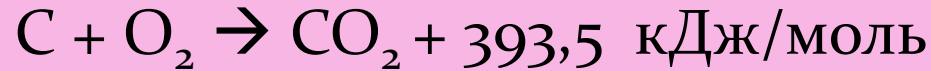
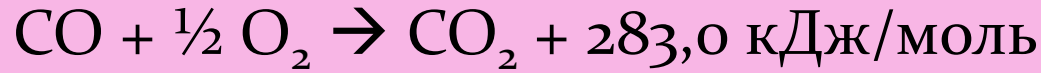
$$Q_p = \Delta H, p = \text{const}$$

Термохимический цикл



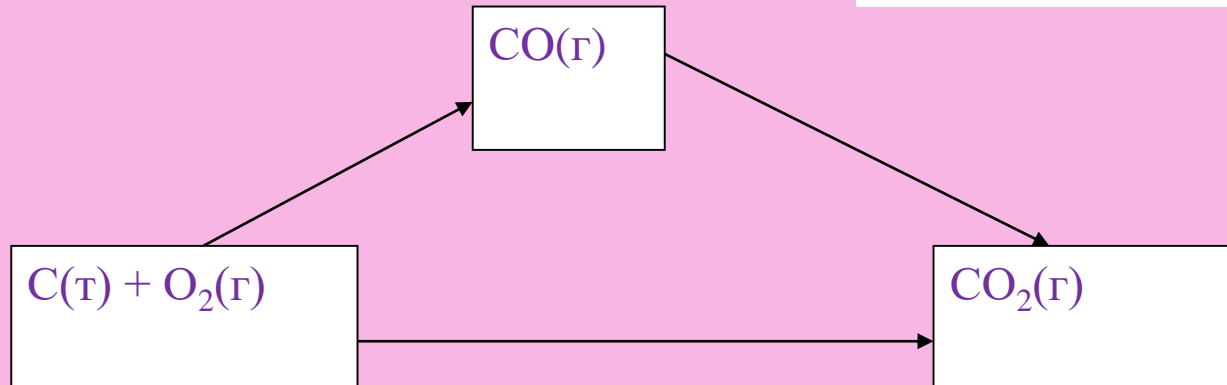
По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.

Получение CO из углерода и кислорода



$$\Delta H_1^\circ = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_2^\circ = -283 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

Калорийность основных составных частей ПИЦЦИ

Составные части пищи и напитков	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Углеводы	16	3,8
Белки	17	4,1
Жиры	38	9,1

«Химия в действии» (М. Фримангл, с.226)

Продукты	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Сливочное масло	30,41	7,40
Орехи	23,64	5,70
Сыр	16,82	4,06
Сахар	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
Мясо	11,07	2,66
Белый хлеб	9,91	2,33
Мороженое	6,98	1,66
Картофель	3,69	0,86
Апельсины	1,50	0,35

Расход энергии при различных режимах двигательной активности

Режим	Расход энергии	
	кДж/мин	ккал/мин
Сидение	6	1,5
Стояние	10	2,5
Ходьба	16	3,8
Бег	40	9,6

Общий расход энергии в сутки:
Мужчины \approx 9200 - 12100 кДж;
Женщины \approx 6700 - 8800 кДж

I следствие из закона Гесса

- Энтальпия реакции **образования** равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех **продуктов** реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех **исходных** веществ:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_j \cdot \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, \text{исх}}^0,$$

- где $\Delta H_{\text{прод}}^0$, $\Delta H_{\text{исх}}^0$ – значения стандартной энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие продуктам и реагентам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.



$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_3\text{O}_{4,\text{к}}) = -1117 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}_{\text{г}}) = -110,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_{\text{к}}) = 0.$$

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{р-н}} = 4(-393,5) + 3 \cdot 0 - [-1117 + 4(-110,5)] = -15,0 \text{ кДж}.$$

II следствие из закона Гесса

Энтальпия реакции *сгорания* равна разности алгебраической суммы теплот сгорания *исходных* веществ и алгебраической суммы теплот сгорания *продуктов* реакции:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{сг,исх}^0 - \sum \nu_j \cdot \Delta H_{сг,прод}^0,$$

где $\Delta H_{исх}^0$, $\Delta H_{прод}^0$ – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции, ν_i, ν_j – соответствующие реагентам и продуктам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Часть II

ПРОЦЕССЫ ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ

Необратимые процессы

Первый закон термодинамики не устанавливает направления тепловых процессов.

Тепловые процессы, которые могут протекать только в одном направлении, называются **необратимыми**.

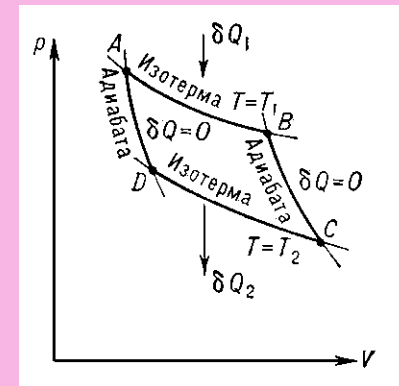
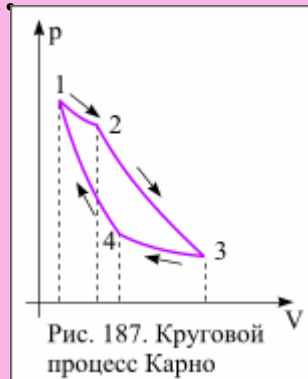
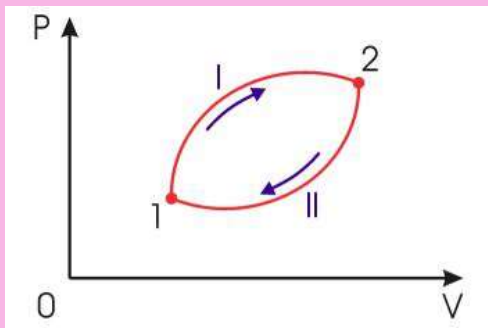
Все реальные процессы необратимы

Обратимые процессы

Обратимое и равновесное состояния

Круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно) является единственным обратимым круговым процессом, при котором рабочее тело приводится в тепловой контакт только с двумя тепловыми резервуарами. Все остальные круговые процессы, проводимые с двумя тепловыми резервуарами, необратимы.

- **Круговые процессы или термодинамические циклы** – это процессы, в результате которых состояние системы, претерпев ряд изменений, возвращается к исходному.
- Параметры системы в начале и в конце кругового процесса одинаковы.



- **Примеры:** процессы, протекающие в тепловых и холодильных машинах, двигателях внутреннего сгорания

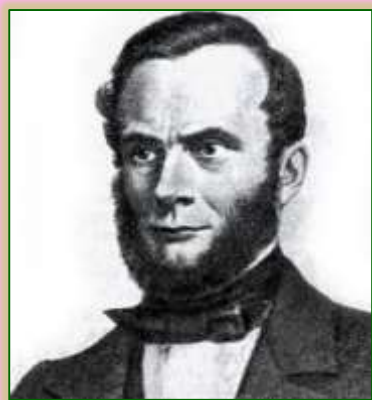
$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

математическое выражение
Второго закона термодинамики

Знак = для обратимых Т/Д процессов;
знак > для необратимых Т/Д процессов.

[S] – [Дж/(моль·К)]

Второй закон термодинамики



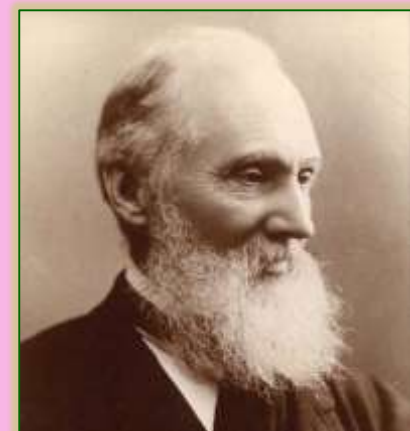
Рудольф Клаузиус,
немецкий физик
(1822-1888)



Томас Томпсон,
шотландский химик
(1773-1852)



**Вильгельм
Оствальд,**
немецкий
физико-химик
(1853-1932)



**Томсон
Кельвин,**
английский
физик
(1824-1907)

II закон (начало) термодинамики

*Математическое выражение
объединённого уравнения I и II
законов термодинамики*

$$T dS \geq dU + \delta' A$$

$$T \Delta S \geq \Delta U + A$$

$$T \Delta S \geq \Delta U + P \Delta V$$

Энтропия как критерий самопроизвольного протекания процесса

Для изолированных систем ($U = \text{const}$; $V = \text{const}$) теплообмен и массообмен отсутствует: $Q = 0$.

Для обратимых процессов: $dS = 0$; $\Delta S = 0$.

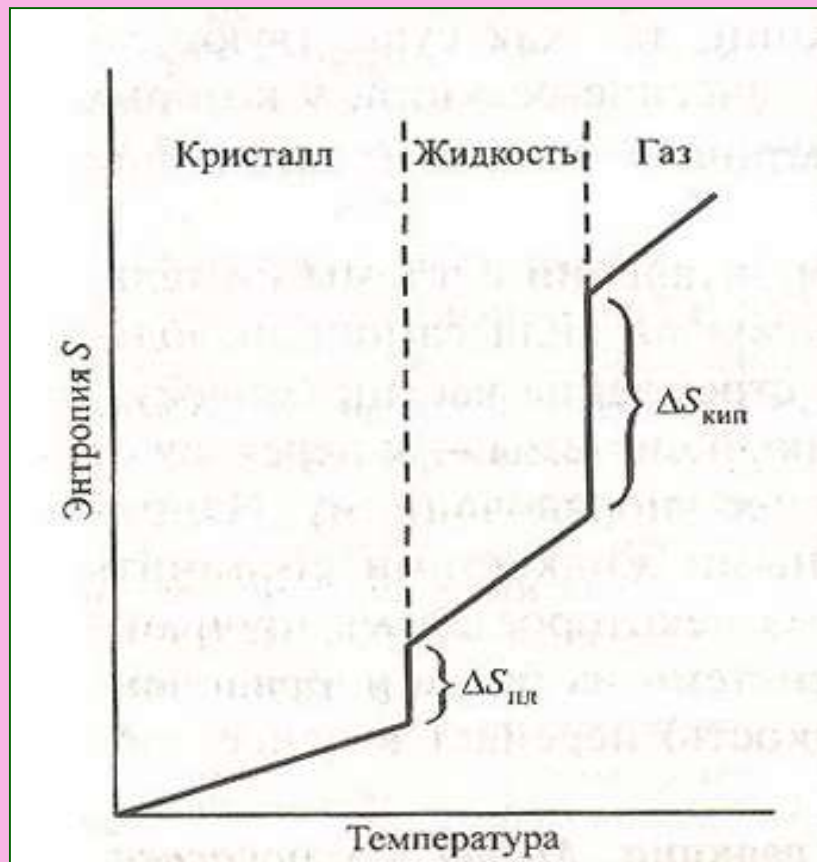
Для необратимых процессов: $dS > 0$; $\Delta S > 0$.

В изолированной системе всякий самопроизвольный процесс протекает в направлении возрастания энтропии:

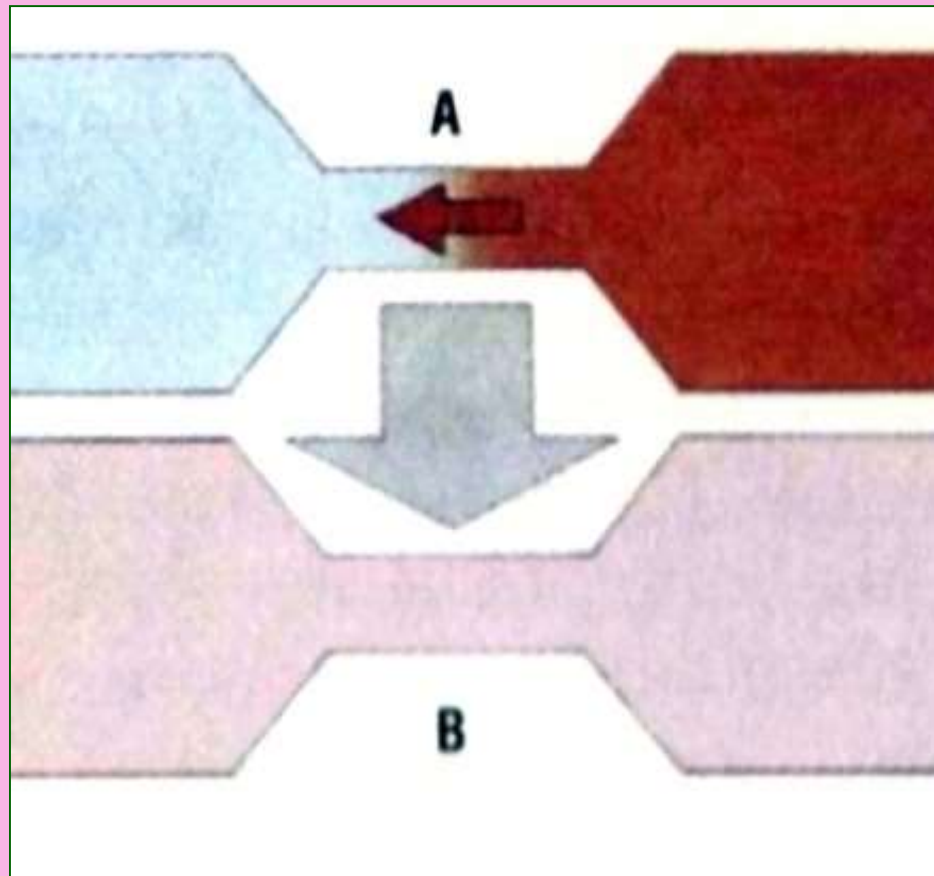
$$dS > 0; \Delta S > 0; S \rightarrow S_{\text{max}};$$

при $dS = 0$; $\Delta S = 0$; $S = S_{\text{max}}$ в системе – равновесие.

Увеличение энтропии в процессах



Изменение агрегатного состояния
вещества: т \rightarrow ж \rightarrow г
и увеличение температуры



Смешивание газов

Статистическое обоснование II закона термодинамики

Всякая изолированная система стремится перейти из состояния менее вероятного в состояние более вероятное: $W \rightarrow W_{\max}$.

W – термодинамическая вероятность (число микросостояний, характеризующих данное макросостояние).

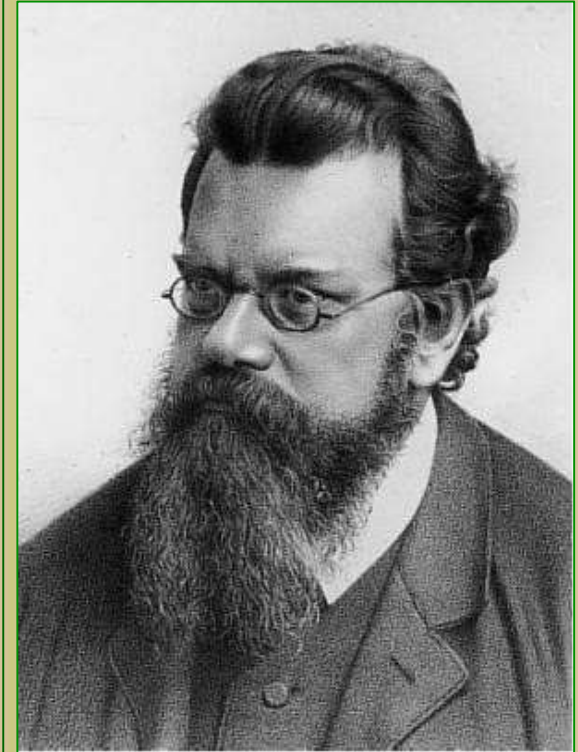
Л. Больцман показал, что при

$$W \rightarrow W_{\max}; S \rightarrow S_{\max}$$

Уравнение Больцмана

$$S = k \cdot \ln W$$

k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)



Людвиг Больцман,
австрийский физик
(1844-1906)

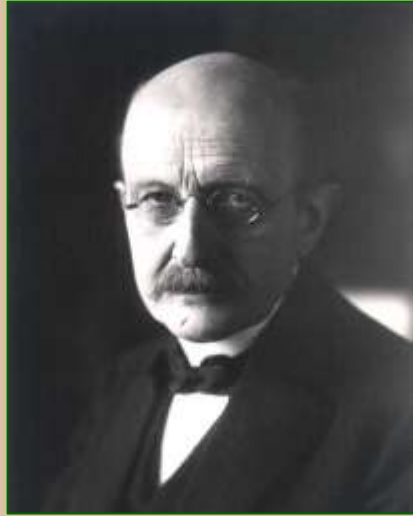
Третий закон термодинамики

Известен также как постулат Планка

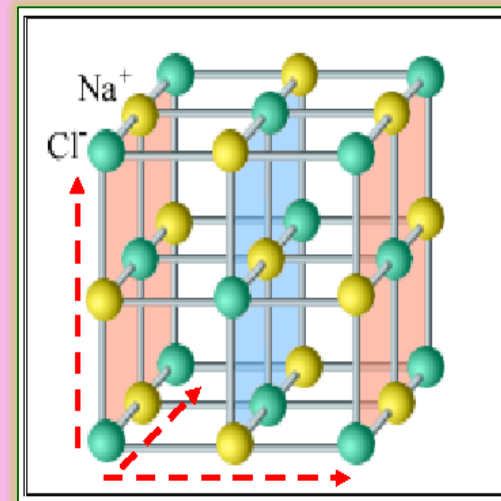
- энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю

$$T = 0; S_0 = 0; \lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$$

Позволяет рассчитать абсолютную стандартную энтропию вещества в любом агрегатном состоянии (при 298 К – справочная величина).



Макс Планк,
немецкий физик (1858-1947)

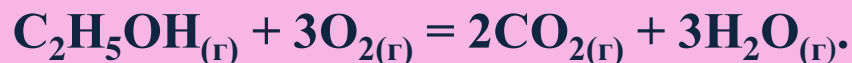


Идеальный кристалл

Расчёт изменения энтропии химической реакции

При $T = 298 \text{ К}$ $\Delta_r S^\circ_{298} = \sum \nu_i S^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{исх})$,
 S°_{298} , Дж/(моль·К) – абсолютная стандартная энтропия
1 моль вещества (справочная величина).

Пример. Определить изменение энтропии при температурах 298 К в химической реакции



Решение. Выпишем из справочной таблицы S°_{298} и $C^\circ_{\text{р},298}$ всех веществ-участников химической реакции

Термодинамические свойства	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
S°_{298} , Дж/(моль·К)	281,38	205,01	213,66	188,72

Рассчитаем изменение энтропии при 298 К

$$\Delta_r S_{298} = \sum \nu_i S^\circ(\text{прод}) - \sum \nu_i S^\circ(\text{исх}) = (2S^\circ(\text{CO}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)) = (2 \cdot 213,66 + 3 \cdot 188,72) - (1 \cdot 281,38 + 3 \cdot 205,01) = \underline{96,95 \text{ Дж/К}}.$$

Энергия Гиббса

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия) – G

$$\begin{aligned}G &= H - TS \\dG &= dH - TdS \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

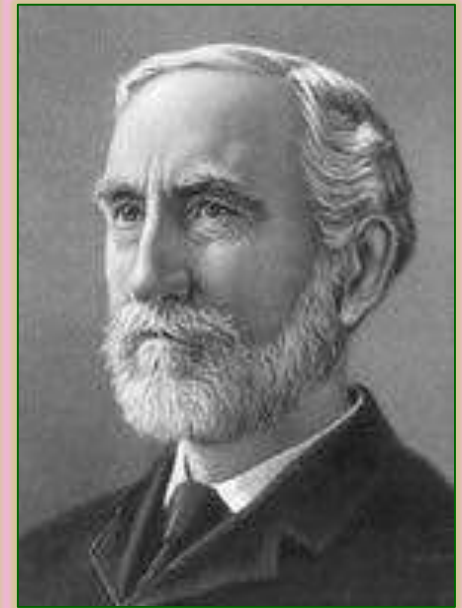
Из объединённого уравнения I и II законов термодинамики

$$T\Delta S \geq \Delta U + A \quad \text{или} \quad A \leq T\Delta S - \Delta U$$

следует, при $T = \text{const}$; $P = \text{const}$:

$$-\Delta G = A'_M$$

A'_M – максимальная полезная работа в изобарно-изотермическом процессе.



Джозайя Уиллард
Гиббс,
американский
физик
(1839-1903)

Энергия Гельмгольца

Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) – F

$$F = U - TS$$
$$dF = dU - TdS$$
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Из объединённого уравнения I и II законов термодинамики следует, при $T = \text{const}$; $V = \text{const}$:

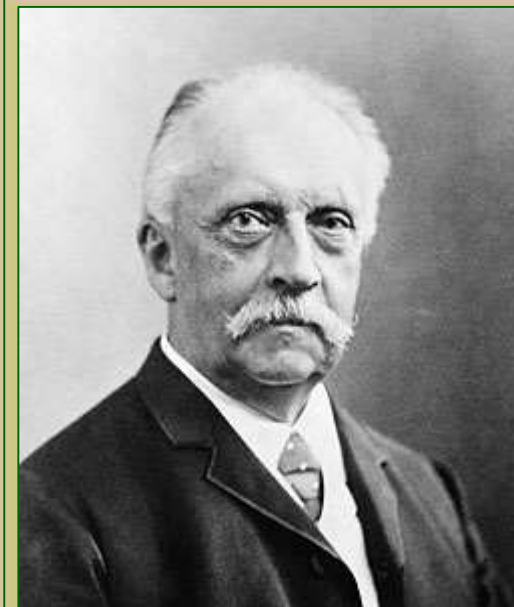
$$-\Delta F = A_M$$

A_M – максимальная полезная работа в изохорно-изотермическом процессе.

Связь энергии Гиббса и энергии Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta F + \Delta nRT$$

Δn – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции (процесса).



Герман Гельмгольц,
немецкий физик,
физиолог, психолог
(1821-1894)

Физический смысл энергии Гиббса и энергии Гельмгольца

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца характеризуют работоспособность системы при $T = \text{const}$; $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$; $V = \text{const}$, соответственно, т. е. определяют ту часть общей энергии системы, которая может превратиться в полезную работу.

$$H = G + TS$$

Общая
энергия
системы

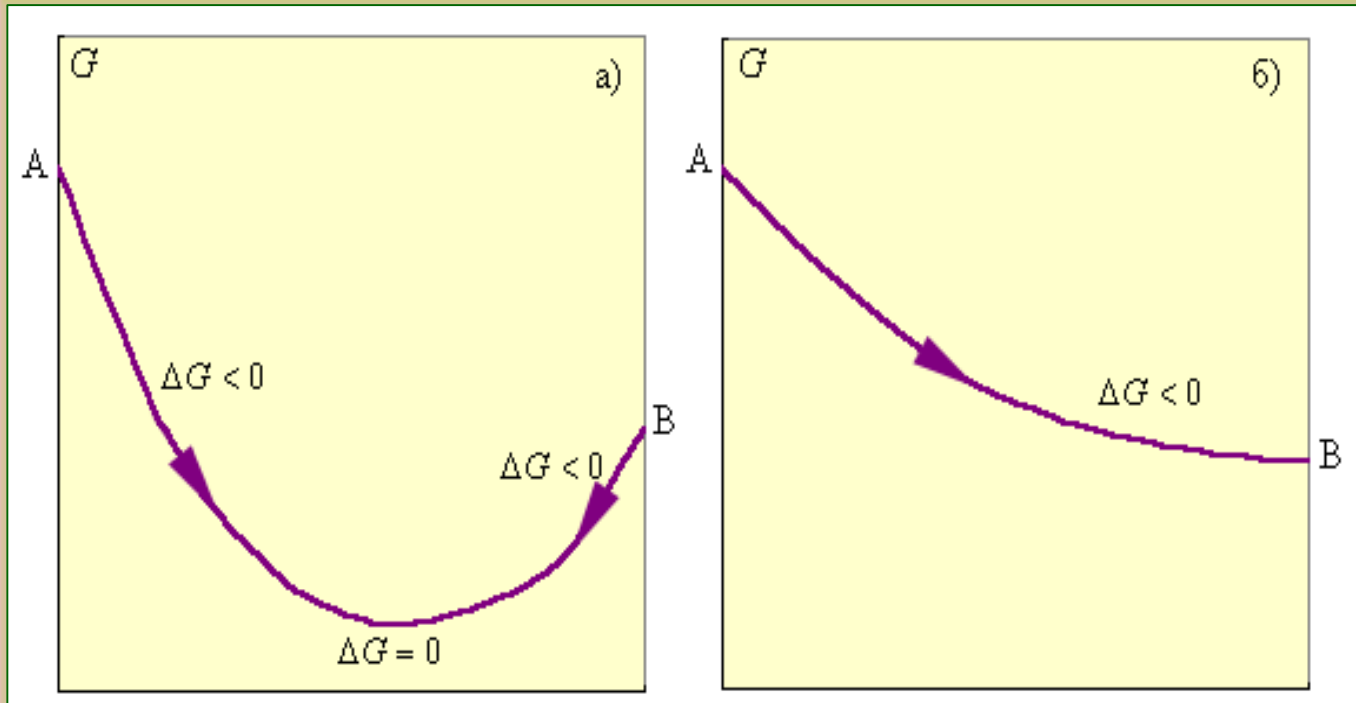
Свободная
энергия
системы

Связанная
энергия
системы

Абсолютные значения G и F определить невозможно, определяют ΔG и ΔF для процесса при переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta G = G_2 - G_1; \quad \Delta F = F_2 - F_1.$$

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процесса



Изменение энергии Гиббса в системе:
а) для обратимого процесса (реакции);
б) для необратимого процесса (реакции)

Знаки ΔH , ΔS , ΔG и направление самопроизвольного протекания реакции

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

Знаки ΔH и ΔS	Знак ΔG	Направление протекания реакции	Пример
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ При любых T	Прямая реакция при любой температуре	$2K(к) + 2H_2O(ж) = 2KOH(к) + H_2(г)$
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ При любых T	Обратная реакция при любой температуре	$3O_2(г) = 2O_3(г)$
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ $T \rightarrow 0$ $\Delta G > 0$ $T \rightarrow \infty$	Прямая реакция при низких температурах. Обратная реакция при высоких температурах	$2H_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons 2H_2O(г)$
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ $T \rightarrow 0$ $\Delta G < 0$ $T \rightarrow \infty$	Обратная реакция при низких температурах. Прямая реакция при высоких температурах	$N_2O_4(г) \rightleftharpoons 2NO_2(г)$

Задача. Для стандартных условий вычислите изобарно-изотермический потенциал (изменение энергии Гиббса) реакции:



Справочные данные:

	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	- 1676,8	50,95
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{т})$	- 1277,0	82,9
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	- 286,02	70,0

Решение: по 1-му следствию закона Гесса рассчитываем $\Delta H^{\circ}_{\text{г}}$:

$$\bullet \Delta H^{\circ}_{\text{г}} = 2 \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{т})) - (\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))) = -1735,28 \text{ кДж/моль} = -1735280 \text{ Дж/моль.}$$

$$\bullet \Delta S^{\circ}_{\text{г}} = \sum S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum S^{\circ}_{\text{реаг.}} = -95,15 \text{ Дж/(моль·К).}$$

$$\bullet \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -1735280 - 298 (-95,15) = -1706930 \text{ Дж/моль}$$

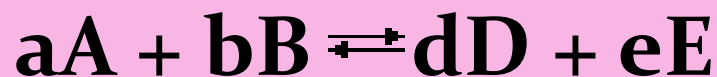
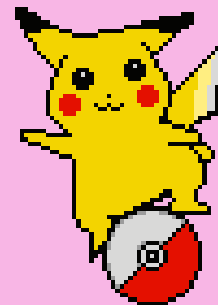
$$\underline{\Delta G^{\circ} = -1706930 \text{ Дж/моль}}$$

$\Delta G < 0$. Процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении

Часть III

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Закон действующих масс (гомогенные системы)



- $c(A) = [A] = \text{const}$
- $c(B) = [B] = \text{const}$
- $c(D) = [D] = \text{const}$
- $c(E) = [E] = \text{const}$

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

Вещества в твердой фазе в уравнение не входят.

- Химическая реакция общего вида



Уравнение изотермы:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_c,$$

где:

- $\Delta G_{\text{р-ции}}$ - изменение энергии Гиббса реакции;
- ΔG° - изменение энергии Гиббса в стандартных условиях.

**В состоянии равновесия $\Delta G_{\text{р-ции}} = 0$,
следовательно:**

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

Если $K = 0$, реакция не протекает;

$K \gg 1$, реакция протекает в прямом направлении;

$K \ll 1$, реакция протекает в обратном направлении.

Благодарю за внимание!