

## 1. Химическая термодинамика (предмет, задачи, возможности)

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

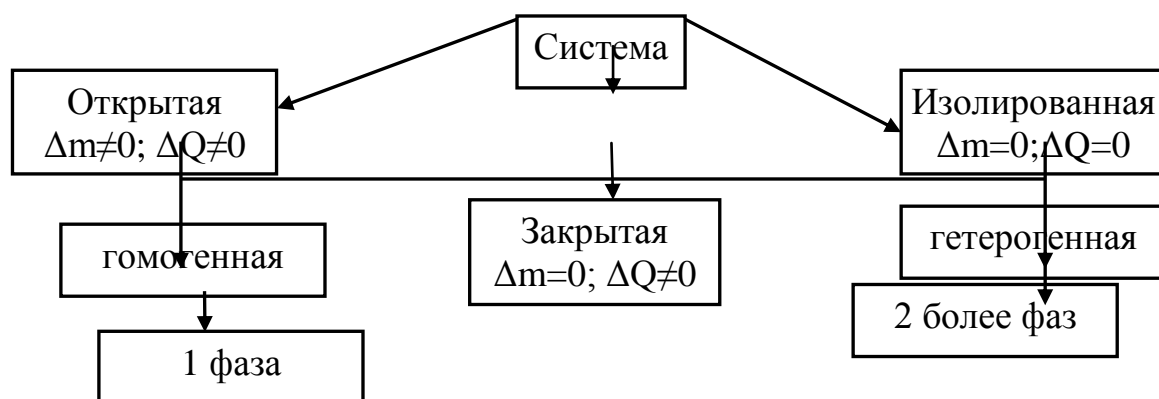
## 2. Основные понятия: термодинамическая система, состояния системы, стандартное состояние, уравнение состояния, функция состояния, процессы, внутренняя энергия, работа и теплота.

Системы подразделяют на следующие виды:

**Открытая**— система, которая может обмениваться с окружающей средой и энергией и веществом (открытая колба с раствором, из которой может испаряться растворитель и которая может нагреваться и охлаждаться окружающей средой)

**Закрытой** называют систему, в которой отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией и работой (плотно закрытая колба с раствором, из которого не может испариться растворитель, но она может нагреваться и охлаждаться окружающей средой).

**Изолированной** называется система, не имеющая обмена веществом и энергией с внешней средой (раствор, помещенный в закрытый сосуд, стенки которого изготовлены из идеального теплоизоляционного материала).



**Гомогенная**— система, в которой каждый параметр ее во всех частях системы имеет одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке. Гомогенная система состоит из одной фазы.

**Гетерогенная**— состоит из нескольких макроскопических частей (фаз), отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела (лед – вода, вода – бензол).

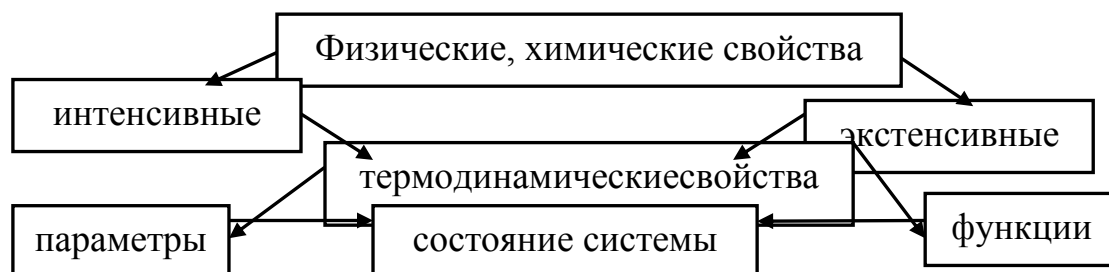
**Фаза**— гомогенная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

**Состояние системы** характеризуется совокупностью всех химических и физических свойств.

Свойства, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте систем, называют **интенсивными** (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал).

Свойства, которые зависят от массы, называют **экстенсивными** (объем, масса, теплоемкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия).

В термодинамике рассматривают те свойства, которые могут быть выражены через функции температуры, давления и концентрации веществ системы. Такие свойства называются **термодинамическими** (теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия). Термодинамические свойства системы взаимосвязаны между собой. Для полного описания состояния системы достаточно бывает знать некоторое наименьшее число термодинамических свойств, которые называются **параметрами состояния системы**. Обычно в качестве параметров выбирают такие свойства системы, которые наиболее легко определяются экспериментально ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $c$ ).



Свойства системы, которые не поддаются непосредственному измерению (внутренняя энергия, энтальпия), рассматривают как **функции основных параметров** состояния (функции состояния).

При переходе системы из одного состояния в другое изменяются ее свойства. Изменение свойств не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т.е. значениями термодинамических параметров в этих двух состояниях.

Если, наблюдая за какой-то определенной системой, установим, что в ней изменяется во времени хотя бы одно из термодинамических свойств, то это значит, что в системе протекает **термодинамический**

**процесс.** Если при протекании процесса наблюдается изменение химического состава системы, то процесс называют химической реакцией.

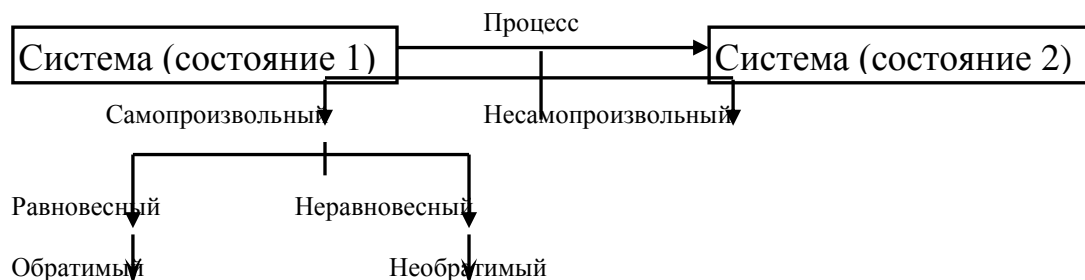
Все процессы в природе можно разделить на самопроизвольные (естественные) и несамопроизвольные.

**Самопроизвольные**— такие процессы, протекание которых не требуют затраты энергии из внешней среды (переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, растворение соли в воде).

**Несамопроизвольные процессы** требуют для своего протекания затраты энергии (разделение смеси газов на составляющие компоненты).

В результате самопроизвольного процесса в изолированной системе устанавливается равновесное состояние.

Под **равновесным состоянием** понимают такое состояние системы, которое сохраняется неизменным во времени, и это состояние не поддерживается каким-либо внешним процессом по отношению к системе.



**Равновесным** термодинамическим процессом называют процесс, который протекает бесконечно медленно и через непрерывный ряд состояний, бесконечно близких к равновесным состояниям.

Процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния, называется **неравновесным**. Неравновесный процесс в изолированной системе будет протекать до тех пор, пока в ней не наступит равновесное состояние.

Система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное положение, пройдя в обратном процессе те же равновесные состояния, которые она проходила в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется его **обратимостью**.

Поэтому, **обратимым** называют равновесный процесс, который может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Если система или окружающая среда не могут возвратиться в первоначальное состояние, т.е. в них останутся изменения, то процесс называют **необратимым**.

Говорить об обратимых и необратимых процессах можно лишь для изолированных систем. Для неизолированных систем применяют термины «равновесная» и «неравновесная».

Термодинамический процесс вызывает энергетические изменения в системе, которые выражаются через изменение определенных величин: внутренней энергии, энтальпии, теплоты, работы.

### **Внутренняя энергия**

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия.

Внутренняя энергия ( $U$ ) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды движения и взаимодействия частиц, составляющих систему: кинетическую энергию молекулярного движения, межмолекулярную энергию притяжения и отталкивания частиц, внутримолекулярную или химическую энергию, энергию электронного возбуждения, внутриядерную и лучистую энергию.

Величина внутренней энергии зависит от **природы вещества, его массы параметров состояния системы**.

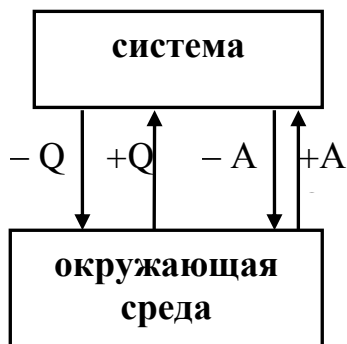
Определение полного запаса внутренней энергии вещества невозможно, т.к. нельзя перевести систему в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ), которое представляет собой разность величин внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

Бесконечно малое изменение внутренней энергии обозначают через  $dU$ . Т.к. внутренняя энергия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, то  $dU$  будет полным дифференциалом. Величины  $\Delta U$  и  $dU$  считают положительными, если внутренняя энергия при протекании процесса возрастает, а отрицательными – если убывает.

## Теплота и работа

Передача энергии от системы к окружающей среде и наоборот осуществляется в виде теплоты ( $Q$ ) и работы ( $A$ ). Форма передачи энергии от одной части системы к другой вследствие неупорядоченного движения молекул, зависящая лишь от температуры частей системы и не связанная с переносом вещества в системе называется **теплотой**.



Теплота связана с процессом, а не с состоянием системы, т.е. теплота не является функцией состояния, она зависит от пути процесса, поэтому бесконечно малое количество теплоты обозначается  $\delta Q$  и не является полным дифференциалом. Теплота, подводимая к системе, считается положительной, а отданная ею – отрицательной.

**Работа процесса** – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.

Работа, как и теплота, связана с процессом и не является свойством системы, т.е. функцией состояния. Работу, совершаемую

системой против внешних сил, принято считать положительной, а совершаемую над системой – отрицательной.

### 3. Первый закон термодинамики. Приложение первого закона термодинамики к различным процессам (изохорным, изобарным, изотермическим, адиабатическим).

Первый закон имеет несколько формулировок:

1. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.
2. Работа и теплота эквивалентны.
3. Вечный двигатель I рода невозможен. (Двигатель I рода совершает полезную работу без восполнения энергии из окружающей среды).

Математическое выражение I закона:

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.1)$$

где  $Q$  – количество сообщенной системе теплоты;

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии;

$W$  – суммарная работа, совершаемая системой.

Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (1.1) имеет вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W',$$

$p dV$  – работа расширения;

$\delta W$  – сумма всех остальных видов элементарных работ (магнитная, электрическая и др.)

$\delta W'$  – полезная работа, совершаемая системой.

В химической термодинамике принимают во внимание только работу расширения, а работу  $\delta W'$  считают равной нулю  $\delta W' = 0$ . Поэтому

$$\delta W = p dV, \quad \text{тогда} \quad \delta Q = dU + p dV \quad (1.2)$$

Из уравнений (1.1, 1.2) следует, что количество теплоты, подведенное к системе или отведенное от нее, идет на изменение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой или совершаемую над системой.

### Применение I закона к простейшим процессам

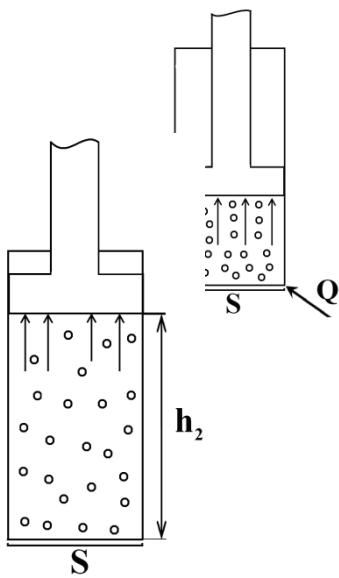
#### 1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ): $dV = 0$ , $\delta A = p dV = 0$

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} dU = \Delta U \quad Q_V = \Delta U \quad (1.3)$$

Следовательно, при  $V = \text{const}$  вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии. Из уравнения (1.3) следует, что теплота  $Q_V$  является функцией состояния, т.е. не зависит от пути процесса.

#### 2. Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ ):

$$\delta A = p dV; \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$



Из уравнения Менделеева-Клапейрона  $PV=nRT$

$$A = pV_2 - pV_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR(T_2 - T_1),$$

т.е. работа расширения сопровождается увеличением объема газа и повышением температуры.

$$\delta Q_p = dU + \delta A = dU + p dV = d(U + pV) = dH$$

где  $(U + pV)$  – энтальпия системы

$$\delta Q_p = dH;$$

$$Q_p = \Delta H$$

Количество теплоты изобарного процесса является мерой изменения энтальпии. Так как  $H = U + pV$  является функцией состояния, то и  $Q_p$  является функцией состояния.

Если участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то  $\Delta V \approx 0$ . Тогда

$$Q_p \approx \Delta U; \quad Q_p \approx Q_v; \quad \Delta H \approx \Delta U;$$

Если же в химической реакции участвуют газы, то изменение объема будет связано с изменением числа молей газообразных участников реакции, поэтому

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

$\Delta n$  – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и исходных веществ.

Таким образом, для химической реакции с участием газов

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT$$

### 3. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ):

Для идеального газа, а также для реального газа при невысоких давлениях внутренняя энергия является только функцией температуры. Поэтому при изотермических условиях  $U = \text{const}$

$$\delta Q_T = \delta A = p dV;$$

$$Q_T = A$$

Работа, совершаемая над системой, полностью превращается в тепло, которое выделяется системой в окружающее пространство, а подводимое к системе тепло полностью расходуется на производство работы расширения.

$$\delta A = p dV; \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### 4. Адиабатный процесс ( $Q = \text{const}$ ):

$$\delta Q = 0; \quad \delta A = -dU;$$

$$A = -\Delta U$$

Работа при адиабатном процессе совершается за счет убыли внутренней энергии.

### 4. Термохимия. Закон Гесса и следствия из него. Стандартные теплоты образования и сгорания.

Раздел химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов, называется **термохимией**.

Обычно химические реакции проводят при  $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ . Если  $V = \text{const}$ , то  $Q_v = \Delta U$ , если  $P = \text{const}$ , то  $Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$ . Таким образом, при постоянных  $V$  или  $P$  **теплота** процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути процесса.

$Q_p$  и  $Q_v$  называют **изобарными** и **изохорными** тепловыми эффектами реакций.

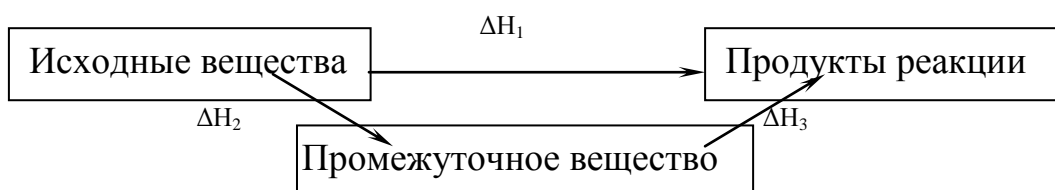
Независимость теплового эффекта процесса от пути его протекания была установлена опытным путем русским ученым Г.И. Гессом в 1836 г.

**Тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется начальным и конечным состояниями системы.** Математическое выражение закона Гесса:

$$Q_v = \Delta U;$$

$$Q_p = \Delta H.$$

Представим себе процесс превращения исходных веществ в продукты реакции различными путями:



Закон Гесса утверждает, что указанные тепловые эффекты связаны между собой соотношением

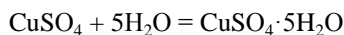
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

В термохимии используют термохимические уравнения реакций. **Термохимическими** называют такие уравнения, в которых приведены тепловые эффекты. Тепловой эффект реакции зависит от **природы реагирующих веществ и их агрегатных состояний**, поэтому в термохимических уравнениях символами (г, ж, т) обозначают состояния веществ. Например,



Применяя закон Гесса, можно определять тепловые эффекты реакции, которые экспериментально определить нельзя.

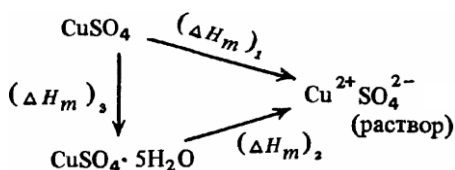
Рассмотрим пример определения теплоты гидратообразования сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



**Теплотой гидратообразования** называют теплоту, выделяемую при присоединении к 1 моль твердой безводной соли кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата.

Экспериментальное определение теплоты образования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  затруднительно, т.к. одновременно образуются кристаллогидраты различного состава. Гидратированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  можно получить двумя путями: 1) растворением  $\text{CuSO}_4$  и 2) растворением  $\text{CuSO}_4$  через образование кристаллогидрата.

Исходя из закона Гесса:



$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_2 + (\Delta H_m)_3$$

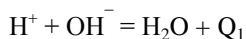
где  $(\Delta H_m)_1$ ,  $(\Delta H_m)_2$ ,  $(\Delta H_m)_3$  – соответственно интегральные теплоты растворения  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и теплота гидратообразования. Тогда теплота гидратообразования:

$$(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2$$

**Интегральной теплотой растворения** ( $\Delta H_r$ ) называют изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, при увеличении которого не происходит изменения теплового эффекта.

Закон Гесса позволяет также определять теплоты нейтрализации сильных кислот и сильных оснований.

**Теплотой нейтрализации** называют тепловой эффект реакции образования 1 моль жидкой воды из ионов водорода и гидроксида:



Для того чтобы можно было сопоставлять тепловые эффекты различных реакций и проводить термохимические расчеты, введено понятие теплового эффекта при стандартных условиях.

Под **стандартным тепловым эффектом** понимают его величину при давлении  $1,01 \cdot 10^5$  Па и температуре 298 К. В настоящее время термохимические исследования чаще всего проводят при 25 °С, в справочных таблицах тепловые эффекты приводят при  $T = 298$  К и записывают стандартный тепловой эффект –  $\Delta H_{298}^0$ .

Из закона Гесса вытекает несколько следствий, два из которых применяются для расчета тепловых эффектов:

**1). Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:**

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{298, \text{f(прод)}}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{298, \text{f(исх)}}^0$$

**Теплотой образования сложного вещества** называют то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях (р, Т).

**2). Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:**

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{сг } 298(\text{исх})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{\text{сг } 298(\text{прод})}^0$$

**Теплота сгорания** – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 моль вещества до высших оксидов при данных условиях (р, Т) в атмосфере чистого кислорода.

**2) Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.**

$$\Delta H_{\text{пр. реакции}}^0 = - \Delta H_{\text{обр. реакции}}^0$$