

**Министерство образования и науки Российской
Федерации**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра «Полимерных строительных материалов и
Прикладной химии»**

**Методические указания для самостоятельной
работы по химической термодинамике**

по дисциплине «Физическая химия»

МОСКВА 2011

Составители

доцент, канд. хим. наук Горковенко М.Ю.

доцент, канд. техн. наук Петрова Е.А.

В методических указаниях рассмотрены примеры решения задач и некоторых вопросов по важнейшему разделу физической химии - химической термодинамике и термохимии. В указаниях приведен перечень основных вопросов по теме, обращается внимание на важнейшие разделы изучаемой главы курса, даны вопросы для самопроверки и краткий теоретический материал.

Данные указания являются полезным дополнением к самостоятельной работе студентов при изучении химической термодинамики в курсе физической химии.

Указания составлены для студентов строительных вузов. Цель указаний – помочь студентам систематизировать знания по предмету.

Рецензент

проф., канд. техн. наук А.М. Орлова

Общие указания

Курс физической химии является теоретической базой всех химических дисциплин. Курс физической химии тесно связан с химической технологией и играет большую роль в развитии различных отраслей промышленности: металлургической, керамической, в производстве разнообразных строительных материалов, пластических масс, волокон и др. Поэтому, в подготовке специалистов изучение физической химии имеет большое значение.

Термодинамика является одним из основных разделов физической химии, с которого начинается изучение данной дисциплины. Химическая термодинамика устанавливает закономерности энергетического состояния тел, позволяет определить возможность и направление химических реакций, условия химического равновесия в физико-химических системах, производить точные расчеты энергетических эффектов разнообразных химических и физико-химических процессов.

В методических указаниях обращается внимание студентов на важнейшие вопросы изучаемой главы курса, и приводятся вопросы для самопроверки. Представлен также в лаконичной форме теоретический материал по отдельным вопросам, содержащий множество пояснений и примеров. Даны определения основных понятий химической термодинамики. В методических указаниях представлены примеры задач с решениями. Большинство из них содержат тщательно разработанную методику решения и множество пояснений. Необходимо помнить, что решение задач является лучшим средством проверки правильности усвоения теоретических положений курса.

Для успешного освоения курса необходимо на все приведенные вопросы дать полные, исчерпывающие ответы, а так же рассмотреть примеры решения задач. Данные указания ни в коей мере не заменяют лекционный материал и учебник, а являются полезным дополнением для самостоятельной работы студентов при подготовке к экзамену или зачету.

Тема 1. Химическая термодинамика. Термохимия. Первое начало термодинамики.

Термодинамика – это наука о превращениях различных видов энергии. **Химическая термодинамика** изучает вопросы, связанные с приложением выводов общей термодинамики к химическим и физико-химическим процессам, устанавливает возможность совершения работы в ходе реакции, закономерности превращения энергии из одной формы в другую, а также возможность и направление самопроизвольного протекания химической реакции. Все эти вопросы рассматриваются с позиции трех основных законов (начал) термодинамики. **Термохимия** - это учение о процессах выделения или поглощения тепла при протекании химических реакций. Термохимия является одним из разделов термодинамики, поскольку химическая колба и её содержимое образуют систему, и в результате реакции происходит обмен энергией между системой и окружением.

Первое начало термодинамики, утверждает эквивалентность любых видов энергии и является, по существу, законом сохранения энергии. Изучая приложение первого начала термодинамики к химическим процессам, студентам следует особое внимание обратить на смысл и значение закона Гесса как одной из формулировок закона сохранения энергии. На законе Гесса и следствиях из него основан расчет тепловых эффектов реакций. Необходимо уметь пользоваться таблицами энтальпий (теплот) образования и энтальпий (теплот) сгорания соединений при вычислении тепловых эффектов реакций.

Первое начало термодинамики

Основные вопросы по теме

1. Основные понятия термодинамики: система (открытая, закрытая, изолированная), термодинамические параметры. Примеры. Работа, теплота, энергия.
2. Нулевой закон термодинамики.
3. Формулировка и сущность первого начала термодинамики.

4. Применение первого начала к различным процессам. Энтальпия.
5. Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики.
6. Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов химических реакций. Стандартный тепловой эффект химической реакции.
7. Термохимические уравнения. Стандартная энтальпия образования. Стандартная энтальпия реакции. Стандартная энтальпия сгорания.
8. Следствия из закона Гесса. Расчет количества теплоты.
9. Понятие о теплоемкости. Истинная и средняя теплоемкость. Теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме.
10. Закон Кирхгофа.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформируйте нулевое начало термодинамики.
2. Сформируйте первое начало термодинамики. Запишите математическую формулировку первого начала термодинамики.
3. Что такое «внутренняя энергия»?
4. Что такое «теплота»?
5. Что такое «работа»?
6. Что такое функция состояния? Приведите примеры функций состояния. Свойства функции состояния.
7. Применение первого начала к расчету теплового эффекта для изохорического и изобарического процессов. Выразите тепловой эффект реакции как функцию состояния.
8. Сформулируйте основной закон термохимии – закон Гесса. Отобразите сформулированный закон на энтальпийной диаграмме.
9. Сформулируйте следствия из закона Гесса. Где применяется закон Гесса?
10. Дайте определение понятий: «энтальпия», «стандартная энтальпия образования». Запишите их символы.
11. Дайте определение понятия: «стандартная энтальпия сгорания».
12. Что такое «теплоемкость» и какая она бывает?
13. Сформулируйте и запишите закон Кирхгофа.

Некоторые дополнения и пояснения к курсу химической термодинамики.

Первое начало термодинамики

Система – это совокупность тел, взаимодействующих между собой и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей. При определении системы следует учитывать состояние системы, включающей множество частиц, но характер взаимодействия между ними при этом игнорируется. Система - это та часть окружающего мира, которая интересует нас непосредственно (химическая колба, автоклав, промышленный аппарат и др.).

Открытая система обменивается с внешней средой веществом и энергией: живой организм, водоем, вскрытая ампула. Большинство промышленных аппаратов являются открытыми системами (бункеры для сыпучих материалов, фильтры, насосы, смесители и др.).

Закрытая система обменивается с внешней средой только энергией: раствор или вещество в запаянной ампуле, консервы в закрытой банке. Из промышленных аппаратов к закрытым системам относятся: вакуум-аппараты, аппараты, работающие под давлением.

Изолированная система не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией: раствор в запаянной ампуле, помещенной в термостат, кабина космического корабля, помещения подводной лодки. К изолированным системам условно можно отнести термос и холодильник.

Следует помнить, что обмен веществом всегда сопровождается обменом энергией!

Макросостояние систем характеризуются параметрами: m (масса), T (температура), P (давление), V (объем), U (внутренняя энергия) и др.

Экстенсивные параметры зависят от количества вещества в системе: объем, масса, энтальпия, внутренняя энергия, энтропия, теплоемкость. Экстенсивные свойства аддитивны, т.е. при

формировании сложной системы экстенсивные свойства суммируются.

Интенсивные свойства не зависят от количества вещества в системе: температура (Т), давление (Р), химический потенциал (μ), плотность (ρ) и все экстенсивные свойства, отнесенные к одному грамму (удельная величина) или одному моллю вещества (мольная величина). При формировании сложной системы интенсивные свойства *выравниваются*.

Функция параметра является **функцией состояния системы** в том случае, если она зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от того пути, по которому система перешла от начального состояния к конечному. Функция состояния – это величина, которая зависит только от текущего состояния системы и не зависит от способа достижения этого состояния. *Величина функции состояния зависит от некоторых параметров (например: давления и температуры), которые и определяют текущее состояние системы.*

Функции состояния обладают свойством полного дифференциала:
$$\int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1) \quad \text{или} \quad \oint dF(x) = 0$$

Примеры функций состояния: внутренняя энергия U, энтальпия H, энтропия S.

Первый закон термодинамики является одной из формулировок закона сохранения энергии: *энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно.*

Существует несколько формулировок первого закона (начала) термодинамики:

1. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях.
2. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна:
 $U = \text{const}$ или $U_2 - U_1 = \Delta U = 0$.
3. Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Математическая формулировка первого закона термодинамики: **теплота (Q), подводимая к системе извне,**

расходуется на увеличение её внутренней энергии (U) и работу, совершенную системой (A).

Уравнение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид: $Q = \Delta U + A$

Данное уравнение является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного изменения состояния системы.

Это же уравнение можно записать в виде: $\Delta U = Q - A$.

В термодинамике под внутренней энергией понимается полная энергия системы, её общий запас, кроме кинетической энергии системы как целого и её потенциальной энергии положения. Внутренняя энергия U является функцией состояния, поскольку её значение зависит только от текущего состояния системы и не зависит от того, каким образом это состояние было достигнуто. Внутренняя энергия зависит от параметров состояния системы. Например, изменения давления или температуры приведет к изменению внутренней энергии системы.

Абсолютное значение внутренней энергии не может быть измерено, так как даже при абсолютном нуле система обладает неким запасом внутренней энергии (протоны взаимодействуют с нейтронами, электроны вращаются вокруг ядер). Поэтому мы можем определить лишь изменение внутренней энергии в ходе процесса, протекающего в системе. В уравнении это отражается записью ΔU .

Теплота Q и работа A в общем случае не являются функциями состояния, так как характеризуют процесс передачи энергии от одной системы к другой или во внешнюю среду. Величину теплоты Q и работы A в ходе процесса мы можем определить или экспериментально, или теоретически, т.е. рассчитать по соответствующим формулам, что подчеркивается записью Q и A .

Например, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ нагревается, его внутренняя энергия растёт, и газ расширяется, производит работу подъёма поршня A .

Внутренняя энергия, теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах - джоулях (Дж).

Уравнение первого закона термодинамики в дифференциальной форме имеет вид: $\delta Q = dU + \delta A$.

Данное уравнение является математической записью 1-го начала термодинамики для бесконечно малого изменения состояния системы.

В уравнении первого закона термодинамики в дифференциальной форме отражаются свойства внутренней энергии, как функции состояния, это подчеркивается записью dU (полный дифференциал внутренней энергии).

Свойства теплоты и работы, как форм передачи энергии, величина которых зависит, от пути процесса, подчеркивается записью δQ (бесконечно малое количество теплоты – элементарная теплота) и δA (бесконечно малое количество работы – элементарная работа).

Химические реакции, как правило, протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объёме (например, автоклаве), то есть являются соответственно изобарными или изохорными процессами.

Применим первый закон термодинамики и выразим его для изохорно-изотермического процесса:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad \text{и} \quad A = p \Delta V = p (V_2 - V_1);$$

В случае изохорного процесса изменения объёма системы не происходит ($V = \text{const}$) и $\Delta V = 0$, и $A = 0$;

$$\text{Тогда: } \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном объёме, то выделение или поглощение теплоты связано с изменением внутренней энергии системы.

Изохорный тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы: $Q_v = \Delta U$

Применим первый закон термодинамики к изобарно-изотермическому процессу ($p = \text{const}$):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p (V_2 - V_1) \quad \text{или}$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Введем новое обозначение: **$H = U + pV$** . Величину H (аш) называют **энтальпия**. Энтальпию можно рассматривать как

энергию расширенной системы. В этом случае: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном давлении, то выделение или поглощение теплоты связано с изменением энтальпии системы.

Изобарный тепловой эффект равен изменению энтальпии системы: $Q_p = \Delta H$

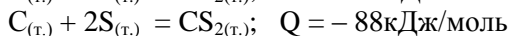
Делаем вывод: тепловой эффект реакции, протекающий в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях приобретает свойства функции состояния, следовательно не зависит от пути процесса.

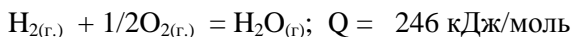
при $V = \text{const}$ $Q_v = \Delta U$, и при $p = \text{const}$ $Q_p = \Delta H$

Термохимическое уравнение — уравнение, объединяющее уравнение химической реакции и соответствующее изменение стандартной энтальпии ΔH или теплового эффекта реакции Q . Под термином «тепловой эффект реакции» подразумевают теплоту, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических или изохорно-термических условиях. Причем, $\Delta H = -Q$

В термохимических уравнениях принято указывать фазовое состояние или полиморфную модификацию участников реакции. Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных реакций, термохимические расчеты относят, как правило, к 1 молю вещества и условиям, принятым за стандартные. За стандартное состояние принята: температура 298,15 К (25°C) и давление 101325 Па или 101,3кПа (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); Величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают ΔH°_{298} и ΔU°_{298} соответственно. Термохимические уравнения могут иметь дробные коэффициенты, это связано с тем, что тепловой эффект реакции рассчитывается на 1 моль продукта реакции или на 1 моль одного из исходных веществ.

Примеры термохимических уравнений:





Основным законом термохимии является закон Гесса: При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции (начального и конечного состояния системы) и не зависит от промежуточных состояний и путей перехода.

Закон Гесса строго выполним только в тех случаях, когда теплота не зависит от пути процесса, то есть в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет проводить расчеты тепловых эффектов химических реакций, не прибегая к эксперименту, а также дает возможность определения тепловых эффектов реакций, недоступных экспериментальному выполнению. Исторически закон Гесса был установлен до того, как был сформулирован первый закон термодинамики, но, по сути, является его следствием.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции, и исходных веществ, умноженных на их стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исход.}}$$

Энтальпия (или теплота) образования вещества – это изменение энтальпии в процессе образования 1 моля вещества из простых веществ. Обычно используют стандартные энтальпии образования. **Стандартной энтальпией (теплотой) образования** соединения называют изменение энтальпии в процессе образования одного моля вещества, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ. В литературе обозначают стандартную энтальпию следующими равнозначными символами: $\Delta H^\circ_{\text{обр., 298}}$, $\Delta H^\circ_{\text{f, 298}}$, H°_{298} . Единица измерения энтальпии образования кДж/моль. Рядом с символом в скобках приводят формулу химического соединения.

Энтальпии простых веществ в наиболее устойчивом состоянии в стандартных условиях приняты равными нулю. Стандартные энтальпии образования приведены в справочниках физико-химических величин. Пользуясь этими данными, рассчитывают тепловые эффекты разнообразных реакций.

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на их стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_{x.p.} = \sum (\nu_i \Delta H_{сгор.})_{исход.} - \sum (\nu_i \Delta H_{сгор.})_{прод.}$$

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

3. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции:

$$\Delta H_{обр.} = - \Delta H_{прям.}$$

4. Термохимические уравнения реакций можно подвергать арифметическим операциям: сложению, вычитанию, умножению и делению, а также, переписывать реакции справа налево, несмотря даже на их практическую неосуществимость.

Большое значение закона Гесса состоит в том, что пользуясь им можно рассчитать неизвестную энтальпию реакции путем **комбинирования** стехиометрических уравнений и энтальпий других реакций, изученных термохимически.

При этом сравниваются энтальпии различных реакций в одних и тех же условиях. Обычно все вещества реакции берутся в стандартных состояниях.

□ Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением Кирхгоффа

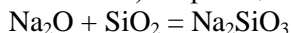
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

Где ΔC_p^0 — разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Примеры решения задач

Задача 1

Рассчитать тепловой эффект образования силиката натрия (жидкого стекла) по реакции:



Решение:

Для определения тепловых эффектов химических реакций пользуются следствиями из закона Гесса. Используем первое следствие и *определим тепловой эффект реакции по разности стандартных энтальпий образования*. Для этого, выписываем из справочника физико-химических величин, значения стандартных энтальпий образования всех участников реакции:

$$H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{O}) = -416,16 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{SiO}_2) = -911,55 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = -1562,47 \text{ кДж / моль}$$

Применим следствие из закона Гесса:

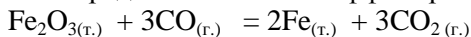
$$\Delta H_{298,r}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{SiO}_3) - [\Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{O}) + \Delta H_{f,298}^0(\text{SiO}_2)] = -1562,47 - (-416,16 + (-911,55)) = -234,76 \text{ кДж / моль}$$

Ответ: Энтальпия реакции образования силиката натрия из оксидов равна -234,76 кДж/моль;

Тепловой эффект реакции $\Delta Q = +234,76$ кДж/моль. Реакция экзотермическая протекает с выделением тепла.

Задача 2.

Определить тепловой эффект реакции:



Решение:

Применим первое следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum (\nu_i \Delta H_{обр.})_{prod.} - \sum (\nu_i \Delta H_{обр.})_{исход.}$$

$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = [3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe})] - [\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO})]$$

Из термодинамических таблиц выписываем нужные нам значения:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -820 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Fe}_{т.}) = 0$$

Подставляем значения в формулу, учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

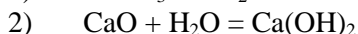
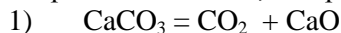
$$\Delta H_{298,r}^{\circ} = [3(-393,5) + 2 \cdot 0] - [(-820) + 3 \cdot (-110,5)] = -29 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: энтальпия реакции восстановления оксида железа равна $\Delta H_{298,r}^{\circ} = -29 \text{ кДж/моль}$, тепловой эффект реакции равен

$Q = +29 \text{ кДж/моль}$. Реакция экзотермическая, протекает с выделением теплоты.

Задача 3

Определить энтальпию реакции образования гашеной извести из карбоната кальция, по приведенным ниже уравнениям



Решение:

Очевидно, что суммарный тепловой эффект реакции образования Ca(OH)_2 из карбоната кальция будет суммой тепловых эффектов двух приведенных выше реакций (четвертое следствие из закона Гесса).

Аналогично предыдущим примерам, рассчитываем энтальпии первой и второй реакций с учетом табличных значений стандартных энтальпий образования.

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CaCO}_3) = -1208,36 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CaO}) = -636,46 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -394,07 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{298(1)}^0 = [\Delta H_{298}^0 (\text{CaO}) + \Delta H_{298}^0 (\text{CO}_2)] - \Delta H_{298}^0 (\text{CaCO}_3) =$$

$$= +177,83 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{298(2)}^0 = \Delta H_{298}^0 (\text{Ca(OH)}_2) - [\Delta H_{298}^0 (\text{CaO}) + \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})] =$$

$$= -65,20 \text{ кДж / моль}$$

Первая реакция (разложение карбоната кальция) – эндотермическая, протекает с поглощением тепла; вторая реакция (гашение извести) – экзотермическая, протекает с выделением тепла.

$$\Delta H_{298,r.}^0 = \Delta H_{298(1)}^0 + \Delta H_{298(2)}^0 = 177,83 + (-65,20) = +112,63 \text{ кДж / моль}$$

Ответ: Энтальпия реакции образования Ca(OH)_2 из карбоната кальция равна +112,63 кДж/моль.

□ **Для успешного применения закона Гесса надо научиться получать одни термохимические уравнения из других.** Для этого необходимо в первую очередь составить термохимическое уравнение интересующей нас реакции (той реакции тепловой эффект которой надо определить). Далее путем комбинирования (сложения, вычитания, умножения и деления) данных в условии задачи стехиометрических уравнений реакций (с известными тепловыми эффектами) получить интересующее нас термохимическое уравнение реакции. Затем эти же операции (комбинирования) повторить с величинами тепловых эффектов реакций.

Задача 4

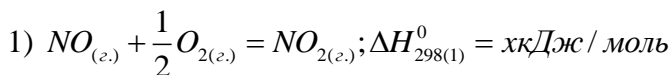
Определить энтальпию сгорания оксида азота (II) NO, если известны энтальпии образования оксида азота (II) NO и оксида азота (IV) NO₂ из азота и кислорода при стандартных условиях.

$$\Delta H_{298}^0 (\text{NO}) = 90,4 \text{ кДж / моль}; \Delta H_{298}^0 (\text{NO}_2) = 33,9 \text{ кДж / моль}$$

Решение:

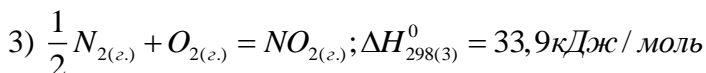
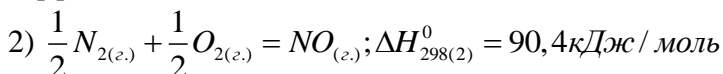
Составляем термохимические уравнения необходимых химических реакций:

- 1) сгорания оксида азота (II) NO;
- 2) реакции образования оксида азота (II) из простых веществ;
- 3) реакции образования оксида азота (IV) из простых веществ:



это термохимическое уравнение интересующей нас реакции, тепловой эффект которой необходимо определить.

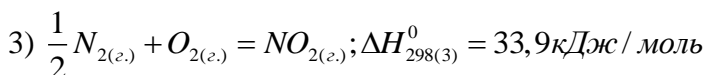
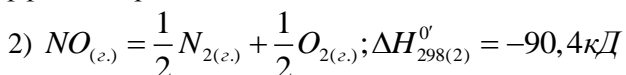
Термохимические реакции, с известными тепловыми эффектами:



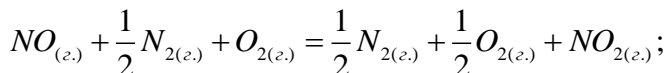
Обратите внимание на дробные коэффициенты; по определению стандартные энтальпии образования относят к 1 моль соединения.

По условию задачи даны тепловые эффекты реакций (2) и (3). Необходимо найти тепловой эффект реакции (1).

В начале, мы должны из уравнений (2) и (3) получить уравнение (1). Для этого необходимо так скомбинировать уравнения (2) и (3), чтобы исключить все не участвующие в реакции (1) вещества. Проанализировав уравнения (2) и (3), определим, что это азот N₂ и лишний кислород O₂. Одно и то же вещество исключается из уравнения реакции в случае его наличия в разных частях уравнения. Для этого «перевернем» уравнение (2) и сложим его с уравнением (3). «Перевернуть» уравнение - означает переписать его справа налево. Соответствующие операции затем выполним и с тепловыми эффектами реакций.

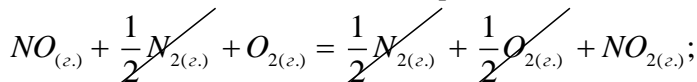


Сложим два уравнения:

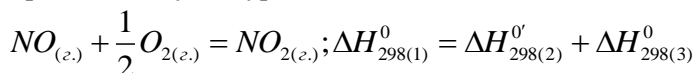


$$\Delta H_{298(1)}^0 = \Delta H_{298(2)}^{0'} + \Delta H_{298(3)}^0$$

Исключим лишние вещества и сократим лишний кислород:

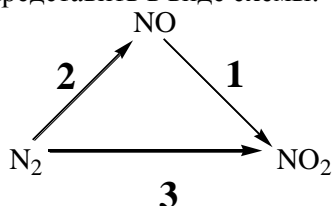


При этом получим уравнение:



$$\Delta H_{298(1)}^0 = -90,4 + 33,9 = -56,5 \text{ кДж / моль}$$

Рассмотренные выше уравнения (1), (2) и (3) можно представить в виде схемы:



Из схемы следует, что $\Delta H_{298(3)}^0 = \Delta H_{298(2)}^0 + \Delta H_{298(1)}^0$; и

$$\Delta H_{298(1)}^0 = \Delta H_{298(3)}^0 - \Delta H_{298(2)}^0;$$

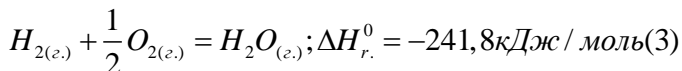
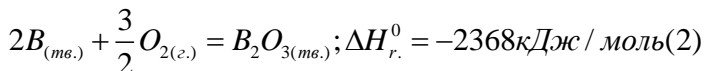
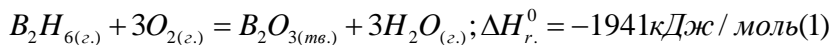
Что и было осуществлено, так как разность тепловых эффектов двух реакций означает суммирование теплового эффекта реакции (3) с тепловым эффектом реакции, которая противоположна реакции (2), так как тепловые эффекты двух противоположно направленных реакций, равны по величине, но противоположны по знаку: $\Delta H_{\text{прям.}} = -\Delta H_{\text{обрат.}}$

Таким образом, измерив, тепловые эффекты двух реакций (2) и (3), можно рассчитать величину теплового эффекта реакции (1), которую опытным путем найти трудно.

Ответ: энтальпия сгорания оксида азота (II) NO до диоксида азота NO₂ равна $\Delta H_{298(1)}^0 = -56,5 \text{ кДж / моль}$

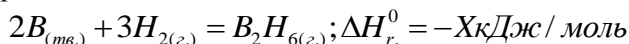
Задача 5

Определите стандартную энтальпию образования диборана $B_2H_6(\text{газ.})$ по приведенным ниже данным.



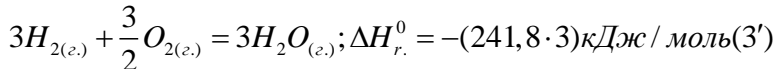
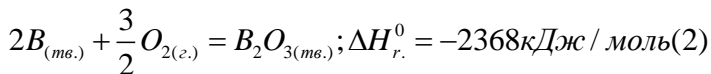
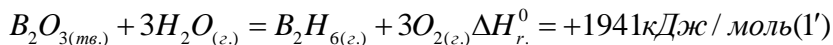
Решение:

Составляем термохимическое уравнение необходимой химической реакции, а именно: образования 1 моля диборана из простых веществ:

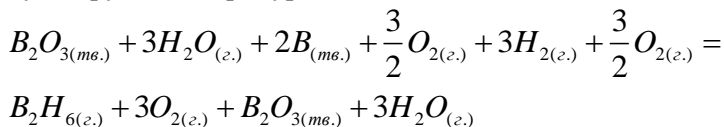


По условиям задачи для определения теплового эффекта данной реакции мы должны привлечь данные приведенных выше трех уравнений реакций: 1) горение диборана; 2) горение бора или образование оксида бора из простых веществ. Тепловой эффект данной реакции при стандартных условиях соответствует стандартной энтальпии образования оксида бора; 3) образование воды из простых веществ. Как и в предыдущем случае, тепловой эффект данной реакции соответствует стандартной энтальпии образования воды.

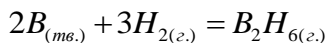
Наша задача состоит в том, чтобы успешно скомбинировать (сложить, отнять, разделить, умножить) все 3 уравнения таким образом, чтобы в итоге получилось нужное уравнение (образование диборана из простых веществ). Очевидно, что для этого надо реакцию (1) переписать справа налево (поменяв при этом знак теплового эффекта) и сложить с уравнением (2). Также прибавить уравнение (3), предварительно умножив его на 3 (увеличив все коэффициенты в 3 раза) Аналогичные операции затем выполним и с тепловыми эффектами реакций.



Суммируем все три уравнения (1',2,3'):



Сократим лишние вещества и запишем полученное уравнение реакции:



Рассчитаем суммарный тепловой эффект реакции как сумму тепловых эффектов реакций 1',2 и 3':

$$\Delta H_f^0(B_2H_{6(г.)}) = +1941 + (-2368) + 3 \cdot (-241,8)$$

$$= -1152,4 \text{ кДж / моль}$$

Ответ: Стандартная энтальпия образования диборана составляет $\Delta H_f^0(B_2H_{6(г.)}) = -1152,4 \text{ кДж / моль}$

Задача 6

Рассчитать, какое минимальное количество теплоты необходимо затратить на производство 1 тонны негашеной извести из мела.

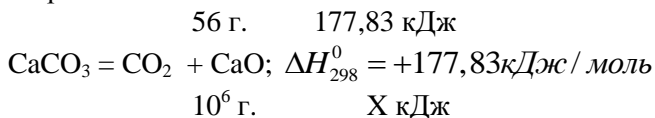
Решение:

Воспользуемся данными задачи №3. Реакция разложения карбоната кальция – эндотермическая, протекает с поглощением тепла и $\Delta H_{298}^0 = +177,83 \text{ кДж / моль}$. Для количественных расчетов по термохимическим уравнениям, необходимо посчитать молярную массу негашеной извести CaO

$$M(\text{CaO}) = 40 + 16 = 56 \text{ г/моль};$$

Составим термохимическое уравнение. Учтем, что указанное количество теплоты приходится на 1 моль CaCO_3 и при этом получается 1 моль (56 г.) CaO .

Переведем единицы: 1 тонна – 1000 кг, которые соответствуют 10^6 гр.



Составим пропорцию:

Для получения 56 г. CaO надо затратить энергию 177,83 кДж
а для получения 10^6 г. CaO надо затратить энергию X кДж

$$\frac{56}{10^6} = \frac{177,83}{X}; X = 3175535,7 \text{ кДж};$$

Ответ: для получения 1 тонны извести необходимо затратить $3,17 \cdot 10^6$ кДж теплоты.

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты, не только химических процессов, но и физико-химических и физических (растворения, фазовых переходов и др.).

Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации (гидратации, если растворителем является вода): $\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{крст.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$.

Для того чтобы разрушить кристаллическую решетку необходимо затратить энергию, поэтому $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ всегда положительно, а $\Delta H_{\text{сольв}}$ всегда отрицательно. Знак теплоты растворения определяется тем процессом, который сильнее выражен, т.е. суммарный знак $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$:

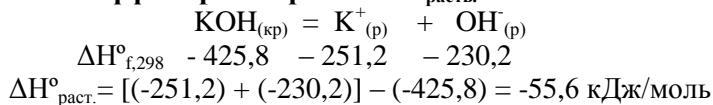
$$\Delta H_{\text{раств.}} = |\Delta H_{\text{крст.реш.}}| + |\Delta H_{\text{сольв.}}|$$

Задача 7

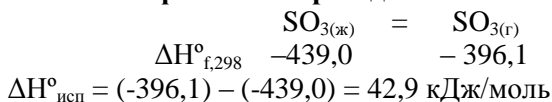
Примеры определения энтальпий различных физико-

химических процессов (в схематическом виде):

Тепловой эффект растворения $\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$



Энтальпия фазового перехода:



Энтальпия фазового перехода (испарения) оксида серы (VI) равна +42,9 кДж/моль.

Первое начало термодинамики утверждает, что при превращении одной формы энергии в другую полная энергия системы не изменяется, однако не указывает никаких ограничений относительно возможности этого процесса. Поэтому первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопросы о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно, о направлении и глубине протекания процесса.

Второе начало термодинамики

Основные вопросы по теме

1. Формулировка и физическая сущность второго начала термодинамики.
2. Понятие об обратимых и необратимых процессах
3. Энтропия как функция состояния системы
4. Возрастание энтропии в самопроизвольных процессах.
5. Расчет энтропии в различных процессах.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличается обратимый процесс от необратимого?
2. Как определяется энтропия в классической термодинамике?
3. Как определяется энтропия в статистической термодинамике?

4. Что такое коэффициент полезного действия?
5. Почему возможны различные формулировки второго начала термодинамики?
6. Почему второе начало термодинамики имеет ограниченное применение?
7. Как изменяется энтропия в самопроизвольных процессах?
8. Как изменится энтропия при фазовом переходе?

Ниже приведены несколько формулировок второго начала термодинамики:

Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому (постулат Клаузиуса).

Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Невозможно построить машину, все действия которой сводились бы к производству работы за счет охлаждения теплового источника (вечный двигатель второго рода).

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. Далее, второе начало термодинамики дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Подобно первому, второе начало термодинамики выведено непосредственно из опыта. В то же время второе начало термодинамики имеет ограниченную область применения: оно применимо лишь к макроскопическим системам.

На основе анализа работы идеальной тепловой машины Карно можно сделать следующий вывод, являющийся также одной из формулировок второго начала термодинамики:

Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Можно условно принять, что внутренняя энергии системы состоит из двух составляющих: "свободной" X и "связанной" Y

энергий, причем "свободная" энергия может быть переведена в работу, а "связанная" энергия может перейти только в теплоту.

$$U = X + Y$$

Величина связанной энергии тем больше, чем меньше разность температур и при постоянной температуре тепловая машина не может производить работу. Мерой связанной энергии является новая термодинамическая функция состояния, называемая **энтропией**.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Выражение является определением новой функции состояния – энтропии и математической записью второго начала термодинамики для обратимых процессов.

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать.

Оба этих вывода также являются формулировками второго начала термодинамики. Согласно второму закону термодинамики $dS \geq \delta Q/T$. Откуда следует, что $\delta Q \leq TdS$.

Представление δQ в виде множителей TdS означает, что процесс выравнивания температуры сопровождается изменением некоторого фактора емкости, роль которого выполняет энтропия S . Рассмотрим изолированную систему, для которой $\delta Q = 0$, и, значит, должно выполняться неравенство $dS \geq 0$. Следовательно, самопроизвольно протекающие в изолированной системе процессы должны сопровождаться увеличением энтропии.

Энтропия является критерием направленности самопроизвольных процессов и равновесия в изолированных системах. Для самопроизвольных процессов в изолированных системах $dS > 0$.

Энтропия веществ, отнесенная к стандартным условиям (температура 298,15 К и давление 101325 Па) называется стандартной энтропией S°_{298} .

Таблицы значений S°_{298} для различных веществ приведены в учебниках и справочниках.

Если система обратимо переходит из состояния 1 в состояние 2, изменение энтропии как функции состояния будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

Энтропия в изолированной системе ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\delta Q = 0$)

$\Delta S > 0$ (самопроизвольный процесс)

$\Delta S = 0$ (равновесный процесс)

$\Delta S [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] \geq 0$

Закон возрастания энтропии: При любых процессах, протекающих в изолированных системах, энтропия либо остается неизменной, либо увеличивается.

Рост энтропии является общим свойством всех самопроизвольно протекающих необратимых процессов в изолированных термодинамических системах.

При изучении второго начала термодинамики необходимо выяснить физический смысл этого фундаментального закона природы, показывающего направление процессов от состояния менее вероятного к состоянию термодинамически более вероятному. Второе начало термодинамики имеет ярко выраженный статистический характер. Под термодинамической вероятностью понимают число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние системы.

Связь энтропии S и термодинамической вероятности W дает уравнение Больцмана: $S = k \ln W$

где $k = R/N_A$ – постоянная Больцмана равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

R – универсальная газовая постоянная равная $8,31$ Дж/моль·К;
 N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Тенденцию системы к достижению состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц, отражает функция состояния энтропия.

Из уравнения Больцмана следует, что переход системы в состояние с большей беспорядочностью распределения частиц сопровождается возрастанием энтропии. Тенденцию системы к достижению состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц, отражает функция

состояния энтропия. Таким образом, **энтропия – мера неупорядоченности (хаотичности) системы.**

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям энтропия - мера беспорядочности движения молекул. Таким образом, при нагревании, плавлении и испарении энтропия возрастает, так как увеличивается хаотичность движения молекул.

Возрастание энтропии как меры беспорядка в веществе происходит в следующих случаях: (сравниваете значения S_{298}^0)

1) При плавлении, испарении, возгонке:

$$S_{298}^0(J_{2(тв.)}) = 117 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

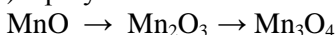
$$S_{298}^0(J_{2(г)}) = 260,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

2) При растворении твердых или жидких веществ

$$S_{298}^0(\text{NaCl}_{(тв.)}) = 72,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

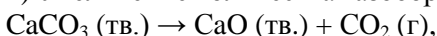
$$S_{298}^0(\text{NaCl}_{(р-р)}) = 115,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

3) При усложнении химического состава/ «сложности»



$$61,5 \rightarrow 110,5 \rightarrow 154,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

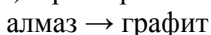
4) Увеличение количества газообразных веществ в реакции



$$\Delta S_{\text{г.}}^0 = S^0(\text{CO}_{2(\text{г.})}) + S^0(\text{CaO}_{(\text{тв.})}) - S^0(\text{CaCO}_{3(\text{тв.})}) =$$

$$= 231,5 + 40,14 - 23,59 = 248,05 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

5) При образовании «рыхлых» кристаллических структур



$$S_{298}^0(C_{(\text{алмаз})}) = 2,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S_{298}^0(C_{(\text{графит.})}) = 5,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

При нагревании веществ

$$S_{1000}^0 - S_{298}^0 (\text{TiO}_2) = 82,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

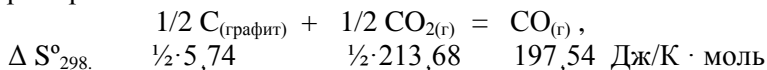
Важно знать не только абсолютное значение энтропии индивидуальных веществ, но и изменение энтропии реакций.

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции; оно может быть рассчитано по уравнению (по аналогии с энтальпией реакции):

$$\Delta S = \sum (\nu_i S_i)_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i S_i)_{\text{исход.}}$$

Для многих веществ величины абсолютной энтропии в стандартных условиях приведены в справочной литературе.

Пример:



$$\Delta S^{\circ}_{298,\text{г.}} = 197,54 - \frac{1}{2}(5,74 + 213,68) = 87,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Следует различать абсолютное значение энтропии соединения (S°_{298}) и энтропию образования соединения из простых веществ ($S^{\circ}_{\text{ф.298}}$) !

Для реакции $A + B = AB$

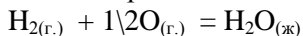
$$\Delta S^{\circ}_{\text{ф.298}} = S^{\circ}_{AB} - (S^{\circ}_A + S^{\circ}_B)$$

Энтропия образования соединения AB ($\Delta S^{\circ}_{\text{ф.298}}$) равна разности значений абсолютных энтропий S° продуктов реакции и исходных веществ. Энтропия реакции образования соединения из простых веществ равна разности значений абсолютной энтропии соединения и абсолютных энтропий исходных простых веществ.

Задача 8: Рассчитать стандартную энтропию реакции образования воды из простых веществ.

Решение:

Составляем уравнение реакции образования воды из простых веществ в расчете на 1 моль конечного продукта:



Из справочника выписываем значения абсолютных (стандартных) энтропий:

$$S^{\circ}_{298}(H_{2(\text{г.})}) = 130,7 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S^{\circ}_{298}(O_{2(\text{г.})}) = 205,1 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$S^{\circ}_{298}(H_2O_{(\text{ж})}) = 69,9 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$\Delta S = \sum (\nu_i S_i)_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i S_i)_{\text{исход.}}$$

$$\Delta S^0_{\text{г.}} = S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - [S^0_{298}(\text{H}_{2(\text{г.})}) + 1/2 S^0_{298}(\text{O}_{(\text{г.})})] =$$

$$= 69,9 - [130,7 + 1/2 \cdot 205,1] = -163,35 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Ответ: $\Delta S^0_{\text{г.}} = -163,35 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$. Отрицательное значение стандартной энтропии данной реакции соответствует превращению двух газов в жидкость, что сопровождается значительным уменьшением объёма системы и как следствием уменьшением энтропии до отрицательного значения ΔS .

Термодинамические потенциалы. Третье начало термодинамики.

Основные вопросы по теме

1. Понятие термодинамического потенциала.
2. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.
3. Условия термодинамического равновесия.
4. Формулировка и сущность третьего начала термодинамики.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое «термодинамический потенциал» и какие потенциалы вы знаете?
2. Каковы условия самопроизвольного перехода из одного состояния неизолированной системы в другое?
3. Каковы условия равновесия в неизолированной системе?
4. Что такое «химическое равновесие» и от чего оно зависит?
5. Почему понадобились различные термодинамические потенциалы?

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах,

были введены новые термодинамические функции состояния: **изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).**

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – **энтальпийного**, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и **энтропийного**, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности.

Если для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы ΔS , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ($S = 0$ либо $S = \text{const}$) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии ΔH , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора.

Направлением и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий принцип минимума свободной энергии:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического либо изохорно-изотермического потенциалов (т.н. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне строго, поскольку термодинамическими потенциалами являются также внутренняя энергия (изохорно-изэнтропный) и энтальпия (изобарно-изэнтропный потенциал).

Рассмотрим закрытую систему, в которой осуществляется равновесный процесс при постоянных температуре и объеме. Выразим работу данного процесса, которую обозначим A_{max}

(работа процесса, проводимого равновесно, максимальна), из уравнений: $dA_{\max} = TdS - dU$; $A_{\max} = T\Delta S - \Delta U$

Преобразуем выражение сгруппировав члены с одинаковыми индексами:

$$A_{\max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Введем обозначение: $F = U - TS$

получаем: $A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Функция $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ носит название **изохорно-изотермический потенциал** (свободная энергия Гельмгольца), она определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует **изобарно-изотермический потенциал** (свободная энергия Гиббса) $G = U + PV - TS = H - TS$

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

Поскольку $-\Delta F = A_{\max}$, можно записать:

$$-\Delta G = A_{\max} - P\Delta V = A'_{\max}$$

Величину A'_{\max} называют **максимальной полезной работой** (максимальная работа за вычетом работы расширения). Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах:

Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G < 0, \quad dG < 0$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F < 0, \quad dF < 0$$

Из всех соотношений термодинамики эти два неравенства представляют наибольшее практическое значение для химии.

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических процессов происходят при постоянном давлении.

Самопроизвольно протекающий процесс – это процесс, не требующий затраты энергии извне, следовательно, он должен сопровождаться уменьшением энергосодержания системы. Это может быть достигнуто двумя способами – либо выделением тепла в ходе реакции (экзотермический процесс $\Delta H^0 < 0$), либо переходом системы в наиболее вероятное состояние, т.е. сопровождаться увеличением энтропии ($\Delta S^0 > 0$).

Реальные процессы могут протекать как с выделением, так и с поглощением тепла, приводить как к разупорядочению системы (например, реакции, сопровождающиеся образованием газообразных продуктов), так и к упорядочению (реакции полимеризации).

Поэтому для определения направления процессов, протекающих при постоянном давлении и температуре, используют величину изменения изобарно-изотермического потенциала, являющегося функцией, зависящей от величин ΔH^0 и ΔS^0 . $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала или свободной энергией Гиббса, ($\Delta G^0 < 0$) протекают самопроизвольно в прямом направлении. Если $\Delta G^0 > 0$ – процесс в прямом направлении невозможен, но возможен процесс, протекающий в обратном направлении.

Достоинством энергии Гиббса является то, что она может быть применена к неизолированной системе в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций. Кроме того, эта функция состояния объединяет энергетические и энтропийные характеристики системы.

Для химических процессов величину ΔG можно рассчитать, зная ΔH и ΔS процесса, по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ или пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G^{\circ}_{обр}$; в этом случае ΔG° реакции рассчитывается аналогично ΔH° по уравнению:

$$\Delta G^0 = \sum (v_i \cdot \Delta G^0_{обр.})_{прод.} - \sum (v_i \cdot \Delta G^0_{обр.})_{исход.}$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции ΔG°_{298} есть мера химического сродства исходных веществ. Основываясь на уравнении, можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного

факторов в величину ΔG и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно;

Поэтому, экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно в случае, если $|\Delta H| > |T\Delta S|$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при

$|\Delta H| < |T\Delta S|$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно;

Поэтому, самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Значения свободной энергии Гиббса приведены в таблицах стандартных термодинамических величин. Так же как и в случае со стандартной энтальпией образования изменение термодинамического потенциала элементов, простых веществ принято за нуль.

Для определения направления самопроизвольных процессов при постоянном объеме и температуре используют величину изохорно - изотермического потенциала (свободная энергия Гельмгольца) $\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0$.

Было показано, что внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин "свободной" и "связанной" энергии. Возможность рассчитать величину "свободной" энергии, т.е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает *тепловая теорема Нернста*, называемая также **третьим началом термодинамики**.

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики; но независимо от этого они имеют очень большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

Третье начало термодинамики:

1. **Постулат Планка:** Энтропия любого термодинамически равновесного процесса при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Более строгая формулировка постулата Планка: При абсолютном нуле температуры энтропия всех идеальных кристаллов в чистом состоянии равна нулю.

2. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур:

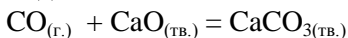
Абсолютный нуль температуры недостижим.

3. **Тепловая теорема Нернста:** По мере приближения к абсолютному нулю температур значения энтальпии ΔH и энергии Гиббса ΔG сближаются.

Задача 9: а) Определить возможность самопроизвольного протекания процесса образования карбоната кальция из его оксидов при стандартных условиях.

Решение:

Для ответа на вопрос, необходимо определить изменение энергии Гиббса для реакции образования карбоната кальция из оксидов:



Расчет выполним 2 способами:

I Способ: расчет энергии Гиббса, как функции состояния:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \nu \Delta G_{298(\text{прод. реак.})}^0 - \sum \nu \Delta G_{298(\text{исход. вец.})}^0$$

Выписываем из справочника значения стандартной энергии Гиббса для всех участников реакции:

$$\Delta G_{298}^0(\text{CaCO}_3) = -1130,38 \text{ кДж.моль}$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{CaO}) = -605,04 \text{ кДж.моль}$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{CO}_2) = -394,96 \text{ кДж.моль}$$

Далее поставляем значения в расчетную формулу:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta G_{298}^0(\text{CaCO}_3) - [\Delta G_{298}^0(\text{CaO}) + \Delta G_{298}^0(\text{CO}_2)] \\ &= -1130,38 - [-605,04 + (-394,96)] = -130,38 \text{ кДж.моль} \end{aligned}$$

II Способ:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 - T \sum \Delta S_{298}^0 = \left[\Delta H_{298(\text{прод. реак.})}^0 - \Delta H_{298(\text{исход. вещ.})}^0 \right] - T \left[\Delta S_{298(\text{прод. реак.})}^0 - \Delta S_{298(\text{исход. вещ.})}^0 \right]$$

Воспользуемся данными задачи №3 по вычислению теплового эффекта реакции:

$$\Delta H_{298, r.}^0 = -177,83 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CaCO}_3) = 93,02 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CaO}) = 39,81 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CO}_2) = 213,96 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G_{298}^0 = [-177,83] - 298[0,0930 - (0,0398 + 0,2139)] = -130,2 \text{ кДж / моль}$$

Ответ: Данная реакция идет с уменьшением свободной энергии, поэтому протекает самопроизвольно.

б) Установить температуру наступления химического равновесия для реакции образования карбоната кальция из его оксидов.

Решение:

Состоянию равновесия отвечает минимум изменения свободной энергии. $\Delta G = 0$.

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0;$$

$$T \Delta S = \Delta H$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{177,83}{0,1607} = 1106 \text{ K}$$

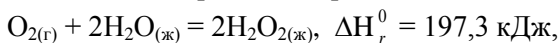
Ответ: $T_{(\text{хим. равновесия})} = 1106 \text{ K}$

Подобные расчеты проводятся в предположении, что теплоемкость веществ-участников реакции при изменении температуры практически не меняется. Более точные расчеты проводят с учетом изменения теплоемкости в зависимости от

температуры, что вносит поправку в изменение энтальпии.

Задача 10

Возможно ли протекание реакции:



- а) при стандартных условиях,
- б) при повышении температуры?

Решение.

Для ответа на поставленный вопрос необходимо вычислить величину изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG°_{298} реакции. При $\Delta G < 0$, реакция будет протекать самопроизвольно. Величину ΔG можно рассчитать 2 способами, зная ΔH и ΔS процесса, по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$; в этом случае ΔG° реакции рассчитывается по разности конечных и исходных значений, как функция состояния. Исходя из условий задачи (дано значение ΔH_r^0) выбираем первый путь. Для

этого воспользуемся формулой: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

ΔG будет < 0 при условии: $\Delta H < T\Delta S$.

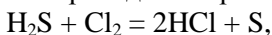
Величина ΔH (> 0) свидетельствует об эндотермическом характере протекания реакции. Величина изменения энтропии не дана. Поэтому, исходя из химического уравнения реакции, сделаем вывод о знаке изменения энтропии в ходе реакции. Для этого воспользуемся обозначениями агрегатных состояний участников реакции. Делаем вывод: реакция протекает с уменьшением объема, (газообразный кислород расходуется, а объемы воды и перекиси водорода в жидком состоянии равны практически или не учитываются) значит $\Delta S < 0$. Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно: $\Delta G = +\Delta H - T(-\Delta S)$;

самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Ответ: Энергия Гиббса данной реакции, как в стандартных условиях, так и при повышенных температурах больше нуля ΔG

>0 ; поэтому самопроизвольное протекание реакции образования перекиси водорода невозможно как в стандартных условиях, так и при повышенных температурах.

Задача 11. Возможна ли приведенная реакция при $T = 1000 \text{ K}$:



$$\Delta H_r^0 = -164,5 \text{ кДж}, \quad \Delta S_r^0 = -23,4 \text{ Дж/К?}$$

Решение

Для ответа на вопрос, воспользуемся формулой:

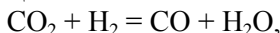
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Исходя из величин энтальпии и энтропии, делаем вывод: данная реакция экзотермическая и протекает с уменьшением энтропии. Такие реакции идут самопроизвольно при $|\Delta H| > |T\Delta S|$ (низкие температуры). Покажем это расчетом:

$$\Delta G = -164,5 \text{ кДж} - 1000 \cdot (-23,4 \cdot 10^{-3}) = -141,1 \text{ кДж}$$

Ответ: данная реакция возможна при 1000 K , т.к. ΔG меньше нуля и равна $-141,1 \text{ кДж}$.

Задача 12. Дана реакция:



$$\Delta H_r^0 = 40 \text{ кДж}, \quad \Delta S_r^0 = 40 \text{ Дж/К}.$$

Укажите температурные ограничения для протекания этой реакции.

Решение

Для ответа на вопрос, воспользуемся формулой:

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

Найдем температуру, при которой система будет в равновесии, при этом $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$;

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}; \quad T = \frac{40}{40 \cdot 10^{-3}} = 1000 \text{ K}$$

При температуре 1000 K система будет в равновесии, т.к.

$$\Delta G = 0;$$

при $T < 1000 \text{ K}$ реакция самопроизвольно протекать не будет, т.к. $\Delta G > 0$;

и при $T > 1000\text{K}$ реакция самопроизвольно будет протекать т.к. $\Delta G < 0$.

Вывод: данная реакция протекает при температурах выше 1000K ; для эндотермических процессов при $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $|\Delta H| < T\Delta S$ (высокие температуры).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2007.
2. В.А. Киреев. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1982 или другой год издания.
3. А.Д. Зимон. Физическая химия. М.: Агар, 2003
4. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. М.: Мир, 2007.