

Раздел 4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Основные понятия и определения химической термодинамики

Химическая термодинамика. Раздел химии, который изучает превращения энергии при химических реакциях.

Термодинамическая система. Совокупность тел, способных обмениваться с другими телами или между собой энергией и (или) веществом, т.е. система, в которой возможен массо- и теплоперенос между ее составными частями. По наличию или отсутствию массообмена и (или) теплообмена между системой и окружающей внешней средой *термодинамические системы подразделяются на открытые, закрытые, изолированные. Химическая система* — частный случай термодинамической системы.

Параметры состояния, термодинамические параметры. Величины, характеризующие различные состояния и свойства термодинамических систем: давление (P), объем (V), температура (T). Параметры состояния измеряют непосредственно из опыта.

Состояние системы. Определенная совокупность численных значений параметров состояния.

Начальное (исходное) состояние. Состояние системы до начала химической реакции с параметрами состояния P_1, V_1, T_1 ;

Конечное состояние. Состояние системы после окончания химической реакции с параметрами состояния P_2, V_2, T_2 .

Функции состояния. Характеристики, значения которых зависят только от их разности в конечном и начальном состояниях. Эти характеристики используются для термодинамического описания реальных систем. Не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние. К функциям состояния относятся: полная энергия системы, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия Гиббса.

Внутренняя энергия (U). Общий запас энергии системы, характеризующий ее состояние. При изучении системы важно знать изменение ее внутренней энергии при переходе из начального состояния в конечное.

Термодинамическая вероятность. Число микросостояний, через которые может быть реализовано данное макросостояние.

Энергия химической реакции. Энергия, характеризующаяся

различные *химические процессы*. Определяется изменением энергии системы при переходе из одного состояния в другое в результате протекания химической реакции. Проявляется в различных видах (формах), например тепловая энергия, электрическая энергия.

Теплота (Q). Вид энергии, связанный с хаотическим движением атомов, молекул и других химических частиц. Единица теплоты (СИ)— килоджоуль (кДж). В некоторых изданиях часто встречается и другая единица теплоты— калория (кал) или килокалория (ккал). 1 кДж = 0,2388 кал. Химические и физические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Например, при физическом процессе перехода воды из газообразного состояния в жидкое теплота выделяется. Химический процесс получения газообразных молекул воды из кислорода и водорода также сопровождается выделением теплоты.

Экзотермическая реакция, экзотермический процесс. Химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты (+Q), положительным тепловым эффектом.

Эндотермическая реакция, эндотермический процесс. Химическая реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты (-Q), отрицательным тепловым эффектом.

Изотермический процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянной температуре.

Изобарный процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянном давлении.

Изохорный процесс. Процесс, протекающий в системе при постоянном объеме.

Тепловой эффект химической реакции (Q; ΔH). Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции



или $A + B = C + D; \pm \Delta H;$

Химические реакции могут протекать при постоянном объеме (в закрытых сосудах) или при постоянном давлении (в открытых сосудах). Химические реакции чаще проводят при постоянном давлении. Тепловой эффект таких реакций обозначают Q_p .

Энтальпия (теплосодержание) системы (H). Функция состояния системы, которая больше внутренней энергии системы (U) на величину работы расширения (PV):

$$H = U + PV,$$

где P— давление, V— объем.

Единица энтальпии— джоуль (Дж).

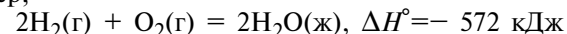
Энтальпия химической реакции (ΔH). Изменение энтальпии при химической реакции.

Энтальпия реакции равна тепловому эффекту реакции при постоянном давлении (Q_p) с обратным знаком:

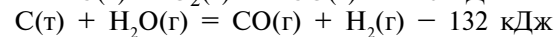
$$\Delta H = - Q_p$$

Термохимическое уравнение. Уравнение химической реакции, в котором приведено значение энтальпии (или тепловой эффект) этой реакции и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов.

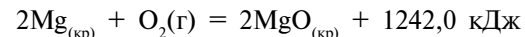
Существует *два способа записи термохимических уравнений*: термодинамический и термохимический. По современному *термодинамическому* способу тепловой эффект реакции в виде энтальпии записывается отдельно от химического уравнения. Например,



Буквы в круглых скобках у химических формул указывают на твердое (т), газообразное (г) или жидкое (ж) агрегатное состояние вещества. По термохимическому способу тепловой эффект реакции в виде Q_p указывают в уравнении химической реакции справа после продуктов. Тогда для экзотермической реакции значение Q_p записывают со знаком “+”, а для эндотермической реакции— со знаком “-”:



Если вещество полиморфно — указывают его полиморфную модификацию, например:

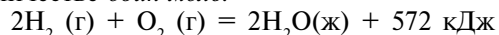


Нормальные условия. Температура 273К (0°C), давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт. ст.).

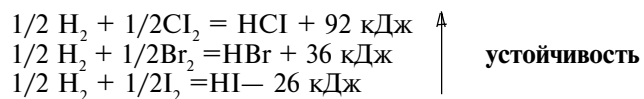
Стандартные условия. Температура 298К (25°C), давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Молярная теплота образования вещества (ΔH), теплота образования вещества [кДж; ккал]. Тепловой эффект реакции образования химического соединения из простых веществ в количестве один моль при постоянном давлении. Иначе говоря, молярная теплота образования вещества— это теплота, выделившаяся

или поглощенная при образовании соединения из *простых веществ* в количестве *один моль*.



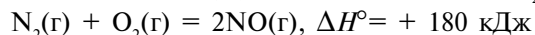
$$\text{теплота образования } \text{H}_2\text{O} = \frac{572}{2} = 286 \text{ кДж}$$



Стандартная энтальпия образования вещества, стандартная теплота образования вещества (ΔH°_{298} , ΔH°_f , $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) [кДж/моль].

Изменение энтальпии при образовании вещества количеством 1 моль из простых веществ при стандартных условиях.

Например, из термохимического уравнения реакции образования оксида азота(II) из простых веществ N_2 и O_2



следует, что $\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{NO}) = +180 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = +90 \text{ кДж/моль}$.

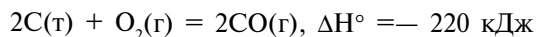
Стандартная энтальпия образования простых веществ принята равной нулю.

Нулевое значение стандартной энтальпии образования простого вещества приписывается *только одному состоянию* этого вещества. Например, $\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{I}_2, \text{т}) = 0 \text{ кДж/моль}$, а для жидкого и газообразного иода $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ уже не равны нулю: $\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{I}_2, \text{ж}) = 22 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{I}_2, \text{г}) = 62 \text{ кДж/моль}$.

Большинство веществ имеют отрицательные энтальпии образования. Энтальпии образования твердых соединений обычно имеют большие (по абсолютной величине) отрицательные значения, чем энтальпии образования газов.

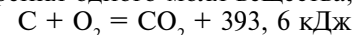
Чем больше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования вещества, тем более устойчиво это вещество.

Следует помнить, что энтальпия образования относится к продукту в реакции его образования, например, энтальпия образования СО определяется из реакции:



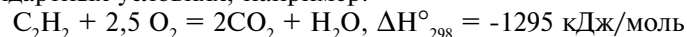
$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{CO}) = \Delta H^\circ/n(\text{CO}) = -220 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = -110 \text{ кДж/моль}$$

Теплота сгорания (Q , $-\Delta H$) [ккал; кДж]. Тепловой эффект реакции горения одного моля вещества, например:

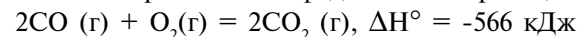


В общем случае характеризуется количеством теплоты, выделяющейся при полном сгорании в кислороде (воздухе) определенной массы вещества (топлива). На практике теплоту сгорания относят к одному молю, 1 кг, 1 м³ вещества.

Стандартная теплота сгорания (ΔH°_{298}) [кДж/моль]. Изменение энтальпии при сгорании вещества количеством 1 моль при стандартных условиях, например:



Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сг}}$) то же, что стандартная теплота сгорания. Следует помнить, что энтальпия сгорания относится к реагенту в его реакции с кислородом. Например, энтальпия сгорания СО определяется из реакции:



$$\Delta H^\circ_{\text{сг}}(\text{CO}) = \Delta H^\circ/n(\text{CO}) = -566 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = -283 \text{ кДж/моль}$$

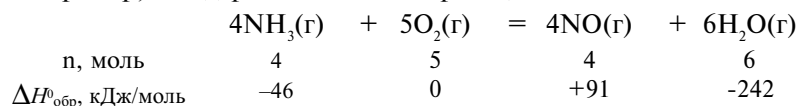
Термохимия. Раздел термодинамики, который изучает изменение энтальпии в химических реакциях.

Расчет энтальпии химической реакции (ΔH).

(ΔH)— это разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом количеств веществ, которые участвуют в реакции:

$$\Delta H = \sum (n\Delta H) (\text{продукты}) - \sum (n\Delta H) (\text{реагенты})$$

Например, стандартная энтальпия реакции окисления аммиака:



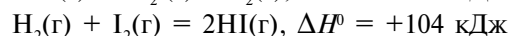
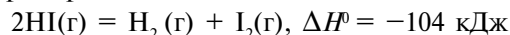
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [n(\text{NO}) \cdot \Delta H^\circ(\text{NO}) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \\ &- [n(\text{NH}_3) \cdot \Delta H^\circ(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) \cdot \Delta H^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= [4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)] - [4 \cdot (-46) + 5 \cdot (0)] = -904 \text{ кДж} \end{aligned}$$

4.2. Основные законы термохимии

Первый закон термохимии (закон Ломоносова-Лавуазье-Лапласа). При разложении сложного вещества на простые вещества происходит изменение энтальпии, равное изменению энтальпии (с противоположным знаком) при образовании этого

сложного вещества из простых веществ.

Например:

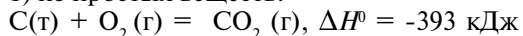


Второй закон термодинамики (закон Гесса). Энтальпия реакции зависит от вида и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам.

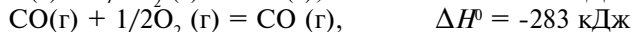
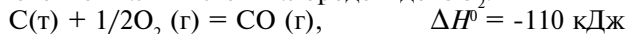
Закон Гесса— основной закон термодинамики, частный случай закона сохранения энергии.

Например, оксид углерода (IV) можно получить двумя путями:

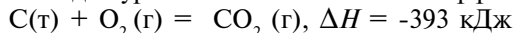
1) из простых веществ:



2) из простых веществ сначала получить оксид углерода (II), а потом окислить его кислородом до CO_2 :



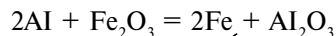
Сложив эти два уравнения и их тепловые эффекты, получим:



Таким образом, в соответствии с законом Гесса суммарный тепловой эффект двух последних реакций равен тепловому эффекту первого одностадийного процесса.

Следствие из закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования конечных продуктов за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

Например:



$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{(\text{Fe})} + \Delta H^0_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} - \left(2\Delta H^0_{(\text{Al})} + \Delta H^0_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \right)$$

Самопроизвольные химические реакции. Реакции, которые идут сами по себе (без помощи извне).

Энтропия (S). Функция состояния, количественная мера беспорядка в системе:

$$S = k / nW$$

где k — постоянная Больцмана, W — термодинамическая вероятность осуществления данного состояния системы, т.е. число микросостояний, которые могут существовать в данном макросостоянии. Таким образом, изолированная система стремится достичь наиболее термодинамически вероятного состояния. Иначе говоря,

система самопроизвольно оказывается в состоянии, которому соответствует наибольшее число возможностей его реализации.

Твердые вещества, которые характеризуются упорядоченной структурой, имеют самые низкие значения энтропии. Газы, молекулы которых движутся хаотически, имеют самые высокие значения энтропии. **Энтропия** является функцией состояния системы, следовательно:

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

где S_1 — энтропия начального состояния системы, S_2 — энтропия конечного состояния системы.

В изолированной системе возможны только такие самопроизвольные процессы, которые приводят к увеличению энтропии:

$$\Delta S > 0$$

Энтропия возрастает до тех пор, пока в системе не наступит состояние динамического равновесия. Когда система находится в состоянии равновесия, энтропия имеет максимальное значение.

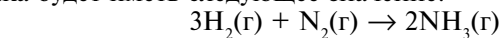
Стандартная энтропия (S^0) [Дж/К]. Энтропия вещества при стандартных условиях.

Стандартная молярная энтропия (S^0) [Дж/К·моль]. Энтропия вещества количеством 1 моль.

Изменение стандартной энтропии химической реакции (ΔS^0) вычисляют по формуле

$$\Delta S^0 = \sum(nS^0)(\text{продукты}) - \sum(nS^0)(\text{реагенты})$$

Например, изменение стандартной энтропии образования аммиака будет иметь следующее значение:



n , моль	3	1	2
S^0 , Дж/(К·моль)	131	192	193

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 193 - (3 \cdot 131 + 192) = -199 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Энергия Гиббса, свободная энергия (G). Функция состояния системы; мера внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу при постоянном давлении и температуре. Определяется выражением $G = H - TS$, где H — энтальпия, T — абсолютная температура, S — энтропия. Энергия Гиббса учитывает влияние ΔH и ΔS на химическую реакцию.

При постоянной температуре ($T = \text{const}$)

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

где ΔG — изменение энергии Гиббса.

Все самопроизвольные физические и химические процессы идут в направлении уменьшения энергии Гиббса: $\Delta G < 0$

Таким образом, при *самопроизвольных процессах* энтальпия и энтропия могут как увеличиваться, так и уменьшаться, но *энергия Гиббса всегда уменьшается*.

Если для химической реакции $\Delta G < 0$, то говорят, что такая *реакция возможна*.

Если система находится в состоянии динамического равновесия, то

$$\Delta G^0 = 0.$$

Обычно определяют *стандартное изменение энергии Гиббса* ΔG^0 , когда реакция протекает при стандартных условиях.

Для того чтобы вычислить стандартное изменение энергии Гиббса G^0 , надо знать стандартное изменение энтальпии ΔH^0 , стандартное изменение энтропии ΔS^0 и абсолютную температуру, при которой идет данная реакция:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Например, стандартное изменение энергии Гиббса для реакции разложения карбоната магния при 400 и 1000 К:

	$\text{MgCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{MgO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$		
ΔH^0 , кДж/моль	-1113	-602	-394
S^0 , Дж/(К·моль)	66	27	214

$$\Delta H^0 = \sum(n\Delta H^0)(\text{продукты}) - \sum(n\Delta H^0)(\text{реагенты}) =$$

$$= (-602) + (-394) - (-1113) = +117 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^0 = \sum(nS^0)(\text{продукты}) - \sum(nS^0)(\text{реагенты}) =$$

$$= 27 + 214 - 66 = 175 \text{ Дж/(К·моль)} = 0,175 \text{ кДж/(К·моль)};$$

$$\Delta G_{400}^0 = +117 - 400 \cdot 0,175 = +47 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta G_{1000}^0 = +117 - 1000 \cdot 0,175 = -58 \text{ кДж / моль}$$

Таким образом, при $T=400\text{К}$ самопроизвольная реакция разложения MgCO_3 невозможна ($\Delta G^0 > 0$), а при $T=1000\text{К}$ — возможна ($\Delta G^0 < 0$).

Следует помнить, что знак ΔG указывает только на возможность протекания реакции, но ничего не говорит о скорости данной реакции, которая зависит от величины энергии активации.

Свободная энергия Гельмгольца (F). Термодинамическая функция состояния системы. Мера устойчивости системы при

постоянном объеме и температуре. Определяется уравнением $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия. $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Первое начало термодинамики, первый закон термодинамики.

Теплота, сообщенная системе, расходуется на приращение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A) против внешних сил. Математическое выражение первого начала термодинамики записывается в виде:

$$Q = \Delta U + A$$

Первое начало термодинамики — частный случай закона сохранения энергии. Из него следует, что для системы, у которой отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, общий запас ее внутренней энергии остается постоянным.

Первое начало термодинамики можно записать и в другом виде:

$$\Delta U = Q - A$$

Такая запись означает, что в любом процессе увеличение внутренней энергии системы вещества равно количеству сообщенной системе теплоты за вычетом работы, совершенной системой. Запасом внутренней энергии обладает каждая система — будь то вещество или совокупность веществ. Внутренняя энергия складывается из энергии всех видов движения частиц, имеющих в системе (электронов, ядер, нуклонов, атомов, молекул). Первый закон термодинамики позволяет составить энергетический баланс процесса, но не рассматривает вопросов, связанных с возможностью протекания и направлением процессов.

Второе начало термодинамики, второй закон термодинамики.

Любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное, т.е. сопровождается увеличением энтропии (S). Иначе говоря, в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии. При $\Delta S > 0$ процесс термодинамически возможен, при $\Delta S < 0$ самопроизвольное протекание процесса невозможно.

Математически второе начало термодинамики можно выразить в виде:

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

В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, знак равенства к обратимым процессам.

Второе начало термодинамики позволяет:

- определить, какие из процессов в данной системе при заданных условиях могут протекать самопроизвольно;
- установить предел возможного самопроизвольного протекания процессов;
- определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий процесс протекал в нужном направлении.

Фаза. Гомогенная (однородная) часть гетерогенной (неоднородной) системы или совокупность однородных частей системы, обладающая одинаковым химическим составом и свойствами, отделенная от остальных частей системы поверхностью раздела. На рис. 34 дана трехфазная система: 1-я фаза— ртуть (Hg), 2-я— вода (H₂O) и 3-я— бензол (C₆H₆).

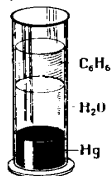


Рис. 34. Трехфазная система: ртуть (Hg), вода (H₂O) и бензол (C₆H₆).

Правило фаз. Зависимость между числом фаз (Ф), числом независимых компонентов (К) равновесной системы и числом степеней свободы (С), выраженная в виде соотношения $\Phi + C = K + 2$. Правило фаз определяет связь между числом внешних и внутренних факторов и количеством существующих фаз. Для химических систем из внешних факторов равновесия наибольшее значение имеют два фактора: давление и температура. Под внутренними факторами равновесия понимается число независимых компонентов системы К. Следовательно, общее число факторов, определяющих фазовое равновесие, равняется сумме внешних и внутренних факторов, т.е. $K + 2$. Число степеней свободы С определяется как разность между максимально возможным числом фаз, равным $K + 2$, и действительно существующим числом фаз в системе: $C = (K + 2) - \Phi$ или $\Phi + C = K + 2$. Правило фаз— основа построения *диаграмм состояния*.

Диаграмма состояния, фазовая диаграмма. Графическое описание всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в системе основных параметров состояния — температуры, давления, объема и состава. На рис. 35 дана диаграмма состояния однокомпонентной системы воды: 1— кривая возгонки, 2— кривая плавления, 3— кривая испарения, А— тройная точка, К— критическая точка.

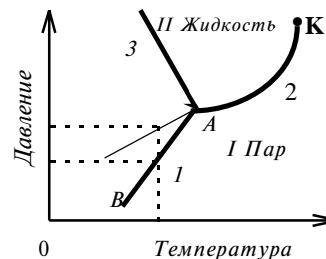


Рис. 35. Диаграмма состояния воды

Тройная точка. Точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию твердой, жидкой и газообразной фазы вещества (см. рис. 35).

Критическая точка. Точка на диаграмме состояния, характеризующая критическое состояние вещества (см. рис. 35).

Критическое состояние. Состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром, т.е. когда плотность пара становится равной плотности жидкости.

Жидкая фаза. Жидкая часть гетерогенной системы; область существования вещества в жидком виде на диаграмме состояния. Одно из возможных состояний термодинамической системы.

Твердая фаза. Твердая часть гетерогенной системы; область существования вещества в твердом виде на диаграмме состояния. Одно из возможных состояний термодинамической системы.

Фазовый переход. Переход вещества из одной фазы в другую. Происходит при испарении, кристаллизации, плавлении и других процессах. Различают фазовый переход первого и второго рода. В первом случае плотность, энтальпия и другие термодинамические функции изменяются скачком, во втором указанные величины непрерывны, а скачок испытывают производные этих функций по давлению и температуре. Примерами фазового перехода первого рода служат все агрегатные превращения, второго— переход ферромагнетика в парамагнетик.