

РАЗДЕЛ 4 ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. Определения. Первый закон термодинамики

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что их протекание сопровождается изменениями энергии. Большая часть энергии, производимая в современном мире, получается в результате химических реакций, главным образом при сжигании угля, нефтепродуктов и природного газа.

Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается *термодинамика* – наука, которая изучает следующие вопросы:

1. Переходы энергии из одной формы в другую.
2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

Химические реакции обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах: световая, электрическая, тепловая.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, зависимость их от состава и строения реагентов и от условий проведения реакций, называется термохимией.

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую *систему* – совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования.

Чаще всего имеют дело с *закрытыми системами*, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией. Если же нет обмена и энергией, то это – *изолированная система*.

Системы могут отличаться количеством фаз.

В *гомогенной* системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе.

В *гетерогенной* системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах.

Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса (m), температура (T), объем (V), давление (P), концентрация (C) и др. – **термодинамические параметры**.

На основании этих простых параметров можно определить другие, более сложные, переменные величины, которые также используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят – **термодинамические функции**. Часть таких функций являются **функциями состояния**. Это такие функции, которые зависят от начальных и конечных параметров и не зависят от пути процессов. Таковыми являются внутренняя энергия и некоторые другие функции.

Другие термодинамические функции, например, тепловые эффекты (Q) и работа, совершаемая системой (A), не являются функциями состояния.

Внутренняя энергия (U) – это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы. Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется **термодинамическим процессом**.

Процессы при постоянной температуре называют **изотермическими**, при постоянном объеме – **изохорными**, при постоянном давлении – **изобарными**.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **первый закон термодинамики**:

$$Q = \Delta U + A; \quad A = p\Delta V. \quad (4.1)$$

Первый закон термодинамики является формой выражения **закона сохранения энергии**. Согласно этому закону, энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда эквивалентных количествах. В данном случае тепловая энергия расходуется на изменение внутренней энергии и на работу системы против внешних сил или на работу внешних сил над системой.

Для изохорного процесса уравнение (4.1) запишется в виде

$$Q_V = \Delta U.$$

Для изобарного процесса:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначая

$$(U + pV) \equiv H, \quad (4.2)$$

получим функцию H , которая носит название *энтальпия* процесса.

Тогда

$$Q_p = H_1 - H_2 = \Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (4.3)$$

Изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект изобарно-изотермической реакции.

Поскольку значение ΔH определяется разностью H_2 и H_1 и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же как и U).

4.2. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции. Это может быть $\Delta H (P, T = \text{const})$ или $\Delta U (V, T = \text{const})$.

Если в результате реакции теплота выделяется, т. е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется *экзотермической*.

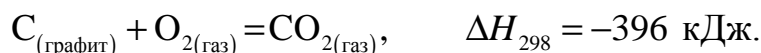
Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются *эндотермическими*.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

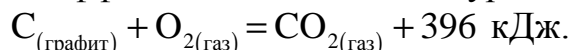
Обычно функции системы определяют *при стандартных условиях*, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура $T = 298,15 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Температуру указывают в виде нижнего индекса (ΔH_{298}).

4.2.1. Термохимические уравнения

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ. Обычно в качестве теплового эффекта берут $Q_p = \Delta H$ – изменение энтальпии реакции (при постоянных P и T), или для изохорных реакций – изменение внутренней энергии ΔU . Например,



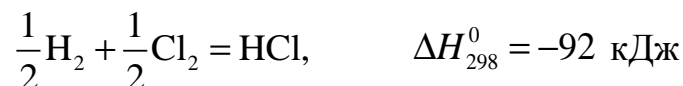
Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции:



В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

Особенности термохимических уравнений

1. Тепловой эффект зависит от массы реагирующего вещества, поэтому его обычно рассчитывают на один моль вещества. В связи с этим в термохимических уравнениях можно использовать *дробные коэффициенты*. Например, для случая образования одного моля хлороводорода термохимическое уравнение записывается так:



или



2. Тепловые эффекты зависят от агрегатного состояния реагентов; оно указывается в термохимических уравнениях индексами: **ж** – жидкое, **г** – газообразное, **т** – твердое или **к** – кристаллическое, **р** – растворенное.

Например:



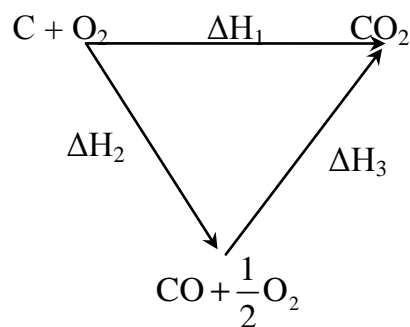
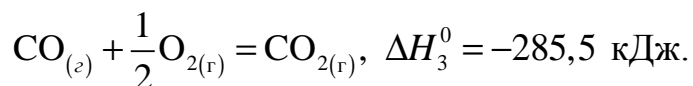
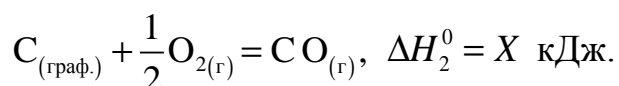
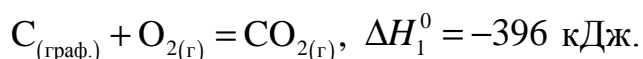
3. С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом).

Термохимические уравнения более полно, чем обычные, отражают происходящие при реакции изменения – они показывают не только качественный и количественный состав реагентов и продуктов, но и количественные превращения энергии, которыми данная реакция сопровождается.

4.2.2. Термохимические расчеты.

Закон Гесса и его следствия

В основе термохимических расчетов лежит закон открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.). Суть его в следующем: *тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути процесса, то есть от числа и характера промежуточных стадий*. Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами. Например, образование CO_2 из углерода и кислорода можно представить следующей схемой:



Все эти три процесса находят широкое применение в практике. Как известно, тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1) и горения CO (ΔH_3) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2) экспериментально измерить невозможно, так как при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO_2 . Но теплоту образования CO можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что $\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$. Следовательно,

$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж).}$$

Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально.

Согласно следствию из закона Гесса, **тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов).**

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_{f \text{ прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_{f \text{ реагентов}}^0, \quad (4.4)$$

где n – количество вещества; ΔH_f^0 – **стандартная энтальпия (теплота) образования вещества.**

Тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества ($\Delta H_{\text{образ}}^0$ или ΔH_f^0 кДж/моль).

Так как абсолютную энтальпию вещества определить невозможно, то для измерений и расчетов необходимо определить начало отсчета, то есть систему и условия, для которых принимается значение: $\Delta H = 0$. В термодинамике в качестве начала отсчета принимают состояния простых веществ в их наиболее устойчивых формах при обычных условиях – в стандартном состоянии.

Например: $\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$, но $\Delta H_f^0 (\text{O}_3) = 142,3$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования определены для многих веществ и приведены в справочниках (см. табл. 4.1).

Таблица 4.1

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж/моль
Al ₂ O ₃ (кр)	-1676,0	50,9	-1582,0	Cr ₂ O ₃ (кр)	-1140,6	281,0	-1059,0
ВаО(кр)	-558,1	70,3	-528,4	СuО(кр)	-162,0	42,6	-129,4
ВеО(кр)	-598,0	14,1	-581,6	СuCl ₂ (ж)	-227,6	210,9	-244,6
ВеСО ₃ (кр)	-982,0	67,3	-944,8	Н ₂ О(ж)	-285,8	70,08	-237,3
С(графит)	0	5,7	0	Н ₂ О(г)	-241,8	188,7	-228,6
Cl ₂ (г)	0	222,9	0	Н ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	156,9	-690,3
СаО(кр)	-635,5	39,7	-604,2	НCl(ж)	-166,9	56,5	-131,2
СаН ₂ (кр)	-188,7	42,0	-149,8	НCl(г)	-91,8	186,7	-94,8
СаСО ₃ (кр)	-1206,9	92,9	-1128,8	Н ₂ S(г)	-21,0	205,6	-33,8
О ₂ (г)	0	205,0	0	Н ₂	0	130,5	0
Са(ОН) ₂	-986,6	76,1	-896,8	НН ₃ (г)	-46,2	192,5	-16,7
СН ₄	-74,9	186,2	-50,8	NO	90,3	210,6	86,6
С ₂ Н ₄	52,3	219,4	68,1	NO ₂	33,0	240,5	51,5
С ₂ Н ₆	-89,7	229,5	-32,9	НН ₄ Clкр	-314,2	94,5	-203,2
С ₆ Н ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7	Р ₂ О ₅ (кр)	-1492	114,5	-1348,8
С ₂ Н ₂	226,8	200,8	209,2	SO ₃ (ж)	-439,0	122,1	-368,1
С ₃ Н ₈ (г)	-103,85	269,9	-	Fe	0	27,2	0
СН ₃ ОН(ж)	-	126,8	-	FeO(кр)	-264,8	60,7	-244,3
С ₂ Н ₅ ОН(г)	-235,3	-	-	Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,1	146,2	-1014,2
СО	-110,5	197,5	-137,1	Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,2	89,9	-740,3
СО ₂	-393,5	213,6	-394,3	Ti(кр)	0	30,6	0
СS ₂ (г)	115,3	-	-	TiO ₂ (кр)	-943,9	50,3	-888,6

Согласно выражению (4.4) для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект определяется:

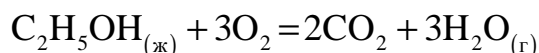
$$\Delta H_{298\text{х.р.}}^0 = (c\Delta H_{f,C}^0 + d\Delta H_{f,E}^0) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0).$$

Второе следствие закона Гесса относится к органическим веществам. **Тепловой эффект реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов.**

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до CO_2 , водород – до H_2O , азот – до N_2 .

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется **теплотой сгорания этого вещества** ($\Delta H_{\text{ср}}^0$). При этом очевидно, что теплоты сгорания O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 принимаются равными нулю.

Например, теплоту сгорания этанола



можно рассчитать по уравнению (4.4):

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H_{f,(\text{CO}_2)}^0 + 3\Delta H_{f,(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta H_{f,(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}^0.$$

Подставляя данные из табл. 4.1, получаем стандартную теплоту сгорания этанола:

$$\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-393,5) + 3(241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ кДж/моль}.$$

Значения теплот сгорания приведены в справочниках.

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции дегидратации этанола, если:

$$\Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_2) = -1422,8; \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0; \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1234,7 \text{ (кДж/моль)}.$$

Решение. Запишем реакцию: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Согласно второму следствию определяем тепловой эффект реакции по теплотам сгорания, которые приведены в справочнике:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298\text{х.р.}}^0 &= \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{\text{ср}}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -1234,7 + 1422,8 = 188,1 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

В технике для характеристики тепловых качеств отдельных видов топлива обычно используют их **теплотворную способность**.

Теплотворной способностью топлива называется тепловой эффект, который соответствует сгоранию единицы массы (1кг) для твердых и жидких видов топлива или единицы объема (1м^3) для газообразного топлива (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2

*Теплотворная способность
и состав некоторых распространенных видов топлива*

Топливо	Содержание, %			Теплотворная способность, кДж/г
	углерод	водород	кислород	
Антрацит	82	1	2	31
Бензин	85	15	0	48
H ₂	0	100	0	141
Древ. уголь	100	–	–	34
Прир. газ	70	23	–	49
Сырая нефть	85	12	–	45

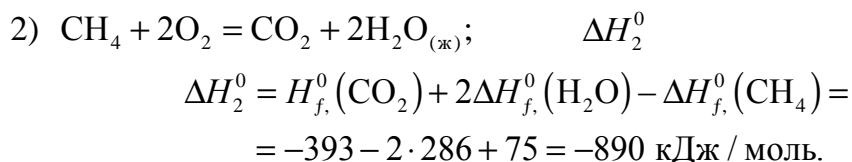
Водород является наиболее эффективным химическим энергоносителем для энергетики, транспорта и технологии будущего, поскольку имеет очень высокую теплотворную способность (табл. 4.2), его относительно легко транспортировать, а при его сгорании образуется только вода, т. е. он является «чистым» горючим, не вызывает загрязнения воздуха. Однако, его широкому использованию в качестве источника энергии мешает слишком малое содержание водорода в природе в свободном состоянии. Большую часть водорода получают разложением воды или углеводородов. Однако, такое разложение требует большого расхода энергии, причем на практике из-за тепловых потерь на получение водорода приходится затратить больше энергии, чем ее потом можно будет получить. В перспективе, если удастся создать большие и дешевые источники энергии (например, в результате развития техники получения ядерной или солнечной энергии), часть ее будет использоваться на получение водорода.

С помощью закона Гесса и его следствий можно определять многие величины, в том числе не определяемые экспериментально, если соответствующую неизвестной величине реакцию можно получить, складывая другие реакции с известными характеристиками.

Пример 2. Исходя из теплоты сгорания CH₄ ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -890$ кДж/моль) и H₂ ($\Delta H_{\text{сг}}^0 = -286$ кДж/моль), вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 % водорода и 40 % метана CH₄.

Решение. Запишем термохимические уравнения реакций сгорания:

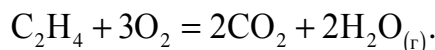




1 м³ газа содержит 600 л Н₂ и 400 л СН₄, что составляет $\frac{600}{22,4}$ моль Н₂ и $\frac{400}{22,4}$ моль СН₄. Теплотворная способность газа составит:

$$286 \cdot \frac{600}{22,4} + 890 \cdot \frac{400}{22,4} = 23550 \text{ кДж/м}^3.$$

Пример 3. Используя данные табл. 4.1, рассчитать тепловой эффект реакции сгорания этилена:



Решение. Из табл. 4.1 выписываем значения энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (в кДж/моль):

$$\Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 = -393,5; \quad \Delta H_{f,\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 52,3; \quad \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,8.$$

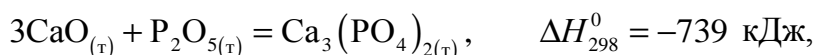
(Напомним, что энтальпия образования простых веществ равна нулю.)

Согласно следствию из закона Гесса (4.4):

$$\Delta H_{298 \text{ x. p}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_{f,\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_{f,\text{исх}}^0 = 2\Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 + 2\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{f,\text{C}_2\text{H}_4}^0 =$$

$$= 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-241,8) - 52,3 = -1322,9 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Исходя из теплового эффекта реакции



определить энтальпию образования ортофосфата кальция.

Решение. По следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{298 \text{ x. p}}^0 = \Delta H_{f,\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^0 - (3\Delta H_{f,\text{CaO}}^0 + \Delta H_{f,\text{P}_2\text{O}_5}^0).$$

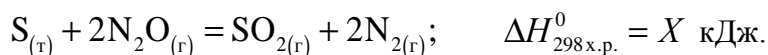
Из табл. 4.1:

$$\Delta H_{f,\text{CaO}}^0 = -635,5; \quad \Delta H_{f,\text{P}_2\text{O}_5}^0 = -1492 \text{ (кДж/моль).}$$

$$\Delta H_{f,\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^0 = -739 + 3 \cdot (-635,5) - 1492 = -4137,5 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 5. Написать термохимическое уравнение реакции сгорания твердой серы в N₂O, если известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж тепла (предполагается, что при измерении теплоты температура продуктов снижается до температуры реагентов, равной 298 К).

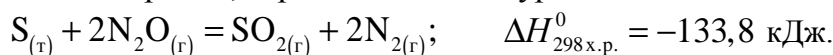
Решение. Чтобы записать термохимическое уравнение, надо рассчитать тепловой эффект реакции:



По условию задачи известно, что при сгорании 16 г серы выделяется 66,9 кДж, а в реакции участвует 32 г серы. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 16 \text{ г} & - & 66,9 \text{ кДж} \\ 32 \text{ г} & - & X \text{ кДж} \\ X & = & 133,8 \text{ кДж.} \end{array}$$

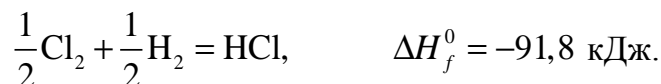
Таким образом, термохимическое уравнение записывается так:



(Так как тепло выделяется, реакция экзотермическая, $\Delta H^0 < 0$).

Пример 6. Какое количество теплоты выделится при соединении 5,6 л водорода с хлором (н. у.), если энтальпия образования хлористого водорода равна $-91,8$ кДж/моль (температура продуктов и реагентов равна 25°C).

Решение. $\Delta H_f^0(\text{HCl}) = -91,8$ кДж/моль, это значит, что при образовании одного моля HCl из простых веществ выделяется 91,8 кДж тепла, что соответствует термохимическому уравнению:

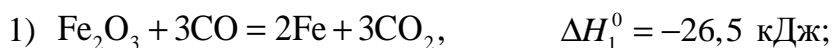


Из уравнения видно, что для получения 1 моль HCl расходуется 0,5 моль H_2 , т. е. $0,5 \cdot 22,4 \text{ л} = 11,2 \text{ л}$. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 11,2 \text{ л} & - & 91,8 \text{ кДж} \\ 5,6 \text{ л} & - & X \text{ кДж} \\ X & = & 45,2 \text{ кДж.} \end{array}$$

Ответ: выделится 45,19 кДж тепла.

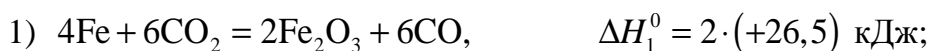
Пример 7. Определить энтальпию образования оксида железа (III), исходя из трех термохимических уравнений (справочником не пользоваться):

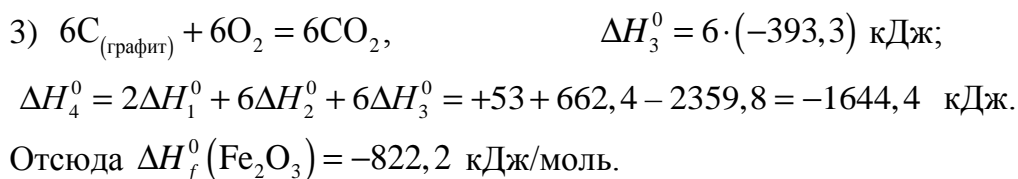


Решение. Запишем уравнение, тепловой эффект которого нужно определить:



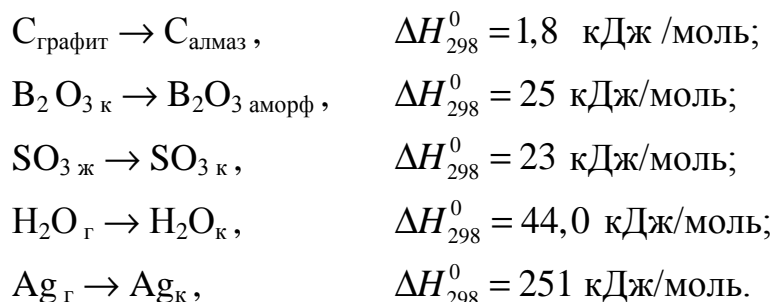
Чтобы из первых трех уравнений получить четвертое, надо уравнение 1) умножить на (-2) , а уравнения 2) и 3) – на (-6) и сложить:



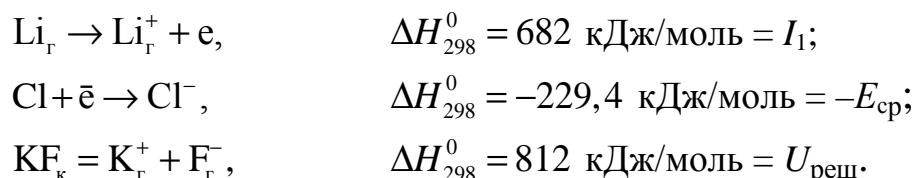


4.2.3. Тепловые эффекты некоторых превращений

Некоторые *фазовые переходы* сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:



Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода: наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими), а наибольшие – для испарения (разрыв связей). Для *химических реакций* вообще возможны самые разнообразные величины ΔH : от отрицательных значений, составляющих несколько тысяч (для горения органических веществ), до +800 кДж/моль. Кроме обычных химических реакций можно рассматривать такие процессы, как ионизация, присоединение электронов, распад на ионы:

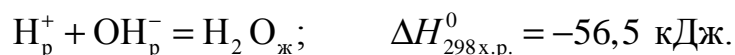


Энтальпии этих реакций носят специальные названия: энергия ионизации, сродство к электрону атомов и энергия кристаллической решетки.

Очень многие реакции изучаются и проводятся в растворах. В этом случае необходимо учитывать реальное состояние растворенных реагирующих веществ. Так, взаимодействие растворов KBr и AgNO₃ сводится к ионной реакции:



Взаимодействие любых сильных кислот с любыми сильными основаниями описывается реакцией



То есть расчеты нужно проводить с использованием энтальпий образования взаимодействующих ионов Ag_p^+ , Br_p^- , H_p^+ , OH_p^- и т. д. В этих расчетах для реакций в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования H_p^+ , то есть $\Delta H_f^0(\text{H}_p^+) = 0$. Энтальпию образования других ионов определяют относительно этой величины; они также табулированы и приводятся в справочниках.

4.3. Направление химических реакций

При изучении химических процессов очень важно оценить возможность или невозможность их протекания при данных условиях, то есть направление возможного протекания процесса и количественно определить величину химического сродства веществ (стремление веществ к взаимодействию).

Первое начало термодинамики – закон сохранения энергии – не указывает направление химической реакции, ее возможность, полностью протекания, а это представляет собой основную задачу при исследовании любого процесса.

Самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смещение газов, передача тепла от горячего тела холодному, вода стекает с крыши). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например образование ржавчины на металлах, растворение соли в воде и т. д.

Движущей силой любого процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией. Уменьшение энергии системы может быть связано как с уменьшением тепловой энергии, так и с увеличением «беспорядка» в системе.

4.3.1. Энтропия

Классической термодинамикой рассматриваются системы, состоящие из множества структурных единиц (порядка постоянной Авогадро). Эти частицы находятся в состоянии непрерывного движения – совершают линейные движения, вращения, колебания, внутренние движения в частицах. Эти движения определяют все термодинамические функции и параметры систем. В термодинамике движения микрочастиц характеризуют специальной функцией – **термодинамической вероятностью системы W** (так как само движение частиц имеет вероятностный харак-

тер); говорят, что эта функция является характеристикой **беспорядка системы**.

Под беспорядком системы понимают количество различных возможных перемещений ее частей, не изменяющих состояние системы в целом, – **термодинамическую вероятность W** (число микросостояний, которые определяют данное макросостояние). W состояния системы, состоящей всего из 10 молекул газа, равно примерно 10 000, а ведь только в 1 см³ газа содержится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (н.у.).

Величина W обычно огромна и неудобна для использования, поэтому в термодинамике обычно используют другую функцию:

$$S = R \ln W \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}), \text{ уравнение Больцмана,}$$

называемую **энтропией** (здесь R – универсальная газовая постоянная). Произведение $\Delta S \cdot T$ – энергия, связанная с изменением беспорядка в системе – **энтропийный фактор**.

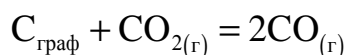
Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям, при этом энтропию обозначают S_{298}^0 и называют стандартной энтропией. Значения стандартных энтропий для некоторых веществ также приведены в табл. 4.1.

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение энтропии (ΔS), но и абсолютное значение энтропии (S).

Энтропия является функцией состояния системы, то есть ее изменение в различных процессах не зависит от пути. Изменение энтропии реакции можно находить как разность сумм стандартных энтропий продуктов и реагентов, аналогично энтальпии и внутренней энергии:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot S_{\text{реагентов}}^0 \quad (4.5)$$

Например, для реакции

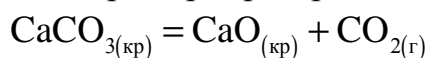


$$S_{298}^0 \quad \quad \quad 6 \quad \quad 214 \quad \quad 198 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = 2S_{298}^0(\text{CO}) - S_{\text{C}_{(\text{граф.})}}^0 - S_{298}^0(\text{CO}_2) = 2 \cdot 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К.}$$

Практически важны следующие качественные закономерности:

1. Наибольшую энтропию имеют газы, значительно меньшую – жидкие и твердые вещества (см. табл. 4.1). Поэтому если при реакции увеличивается количество газообразных веществ, то увеличивается и энтропия системы. Так, например, при прохождении реакции



стандартная энтропия системы возрастает на 160 Дж/моль · К.

2. Связь энтропии с агрегатным состоянием можно показать на следующем примере:

Вещество	$\text{Br}_{2(\text{ж})}$	$\text{Br}_{2(\text{г})}$	$\text{I}_{2(\text{к})}$	$\text{I}_{2(\text{г})}$
S^0 Дж/(моль · К)	152,3	245,3	116,7	260,6

3. Энтропия простых твердых веществ слабо зависит от порядкового номера элемента.

4. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например:

Вещество	O	O_2	O_3
S^0 Дж/(моль · К)	161	205	238,8

Это связано с электронным строением: чем тяжелее структурная единица, тем больше в ее составе электронов и больше состояний, в которых она может находиться.

5. Энтропия часто возрастает при растворении твердого или жидкого вещества и уменьшается при растворении газа в жидкости:

Вещество	$\text{NaCl}_{\text{т}}$	$\text{NaCl}_{\text{р}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{\text{р}}$
S_{298}^0	72,4	115,4	127,2	132,3

Увеличение S связано с увеличением подвижности частиц и занимаемого ими объема, а уменьшение – с образованием новых связей и, следовательно, ограничением свободы перемещений.

Энтропия и термодинамическая вероятность системы – важнейшие понятия термодинамики, в них устанавливается связь между микро- и макро-состояниями системы. Поэтому неудивительно, что именно через эти понятия формулируется **основной (второй) закон термодинамики**: в изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

4.3.2 Энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса

Если процесс протекает так, что $\Delta H = 0$ (изолированная система), то изменение энтропии становится его единственной движущей силой. Причем чем выше температура, тем сильнее проявляется энтропийный фактор ($T\Delta S$).

При условии $\Delta S = 0$ единственной движущей силой химической реакции является убыль энтальпии – **энтальпийный фактор** – ΔH .

Таким образом, в химических реакциях одновременно проявляются две тенденции:

1) стремление системы к образованию связей в результате взаимного притяжения частиц, что приводит к увеличению порядка и сопровождается понижением энергии системы;

2) стремление к диссоциации сложных частиц на простые, увеличению числа частиц, увеличению беспорядка и возрастанию энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется **энтальпийным фактором** процесса и количественно выражается через ΔH . Вторая – характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию, т. е. $T\Delta S$.

Если эти тенденции уравниваются друг друга, то $\Delta H = T\Delta S$.

При неравенстве этих величин их разность может служить мерой химического сродства реагентов:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.6)$$

Она носит название **энергии Гиббса**.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) (вторая формулировка II закона термодинамики).

Из уравнения (4.6) вытекает, что наибольшее сродство веществ друг к другу проявляется в реакциях, протекающих с $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$.

Чем меньше величина $\Delta G_{x.p.}^0$, тем дальше система находится от состояния химического равновесия и тем более она реакционно-способная.

Изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{x.p.}$) в результате химической реакции можно найти по стандартным энергиям Гиббса образования веществ (ΔG_f^0) (табл. 4.1):

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta G_{f,\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{реагентов}} \cdot \Delta G_{f,\text{реагентов}}^0. \quad (4.7)$$

При этом ΔG_f^0 простых веществ так же, как ΔH_f^0 и ΔU_f^0 , равны нулю.

Таким образом, критерий направления процессов можно записать так:

$$\text{равновесие} - \quad \Delta G = 0; \quad \Delta H = T\Delta S;$$

(реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении);

самопроизвольный процесс

$$\text{в прямом направлении} \quad \Delta G < 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S < 0;$$

не может протекать в прямом направлении

$$\text{(возможен обратный процесс)} \quad \Delta G > 0; \quad \Delta H - T \cdot \Delta S > 0.$$

Переход ΔG через ноль можно определить из соотношения

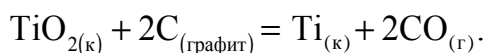
$$\Delta H = T_{\text{равн}} \cdot \Delta S.$$

Отсюда

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (4.8)$$

Таким образом, энергия Гиббса зависит от характера реакции (значения ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Зная величины ΔH и ΔS , можно рассчитать ΔG и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Пример 8. Пользуясь данными табл. 4.1, установить возможность или невозможность восстановления диоксида титана в стандартных условиях по реакции:

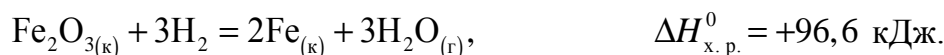


Решение. В табл. 4.1 находим значения ΔG_f^0 (в кДж/моль) для TiO_2 (−888,6) и CO (−137,1). Используя уравнение (4.7), рассчитываем $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = 2\Delta G_f^0(\text{CO}) - \Delta G_f^0(\text{TiO}_2) = 2 \cdot (-137,1) - (-888,6) = 614,4 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 > 0$, восстановление TiO_2 при 298 К невозможно. Согласно закону сохранения энергии для обратного процесса окисления титана оксидом углерода $\Delta G^0 = -614,4$ кДж, т. е. обратный процесс возможен.

Пример 9. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0 = 0,1387$ кДж/моль · К? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычисляем ΔG^0 реакции по (4.6):

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,6 - 298 \cdot 0,1387 = 55,3 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру согласно уравнению (4.8), при которой $\Delta G = 0$ (состояние равновесия). Тогда

$$\Delta H = T \cdot \Delta G, \text{ отсюда } T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}.$$

Следовательно, при температуре примерно 696,5 К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . («Примерно» потому, что при решении задачи мы

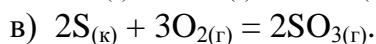
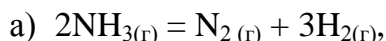
не учитываем слабую зависимость ΔH и ΔS от температуры). Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 10. При некоторой температуре T эндотермическая реакция $A \rightarrow B$ практически идет до конца. Определить знак ΔS реакции.

Решение. То, что реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, указывает на то, что $\Delta G < 0$. Так как реакция эндотермическая, то $\Delta H > 0$. Из уравнения (4.6)

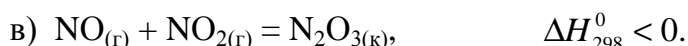
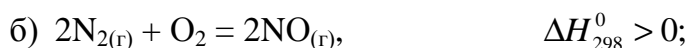
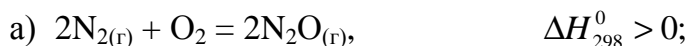
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ следует, что } \Delta S^0 \text{ должна быть } > 0.$$

Пример 11. Не проводя расчётов, определить, какие из перечисленных процессов возможны в изолированной системе:



Решение. В изолированной системе ($\Delta H = 0$) критерием самопроизвольного протекания процесса является увеличение энтропии. Учитывая, что газообразные вещества имеют большую энтропию, чем жидкие и твердые, заключаем, что с увеличением энтропии протекает реакция (а) (из 2 моль газа получается 4 моль). Реакции б) и в) протекают в обратном направлении (в реакции б) из газообразных веществ получилось кристаллическое, а реакция (в) сопровождается уменьшением объема газа).

Пример 12. Указать, какие из реакций образования оксидов азота и при каких температурах (высоких или низких) могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях:



Решение.

а) определим изменение энтропии: так как количество газа уменьшается с трех молей до двух, энтропия уменьшается и $\Delta S < 0$. Возможность протекания реакции определяется энергией Гиббса ($\Delta G < 0$). Из анализа уравнения (4.6) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что при $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$ при любых температурах, т. е. эта реакция невозможна при любых температурах;

б) аналогично реакции (а);

в) для этой реакции энтропия уменьшается, так как из газообразных веществ получается кристаллическое, т. е. $\Delta S < 0$. Если $\Delta H^0 < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при достаточно низких температурах, при этом величина ΔH^0 будет превышать по абсолютному значению член $T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.