

### 3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

#### 3.1. Элементы химической термодинамики

Термодинамика – наука о взаимопревращениях различных форм энергии и законах этих превращений.

Термодинамика изучает:

- Переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой.
- Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы и зависимость их от условий протекания данных процессов.
- Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

Классическая термодинамика имеет ограничения:

- Термодинамика не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов.
- Классическая термодинамика изучает только макроскопические системы.
- В термодинамике отсутствует понятие «время».

Основными определениями термодинамики являются «система», «энергия», «теплота», «работа».

*Термодинамическая система* – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды.

*Гомогенная система* – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы.

*Гетерогенная система* – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы.

*Фаза* – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделенная от других частей системы видимыми поверхностями раздела.

*Изолированная система* – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

*Закрытая система* – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

*Открытая система* – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

*Термодинамическое состояние* – это совокупность всех характеризующих систему физических и химических свойств. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы – *параметры состояния*. Для однозначной характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число параметров, называемых независимыми (например, температуру, давление, концентрацию) все остальные параметры рассматриваются как функции независимых параметров.

*Термодинамический процесс* – это любое изменение термодинамического состояния системы (изменение хотя бы одного параметра состояния).

*Обратимый процесс* – процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

*Равновесный процесс* – процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

*Энергия* – мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Различают потенциальную энергию, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и кинетическую энергию, обусловленную изменением положения тела в пространстве.

*Внутренняя энергия* системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как ее полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

*Теплота* – форма передачи энергии путем неупорядоченного движения молекул.

*Работа* – форма передачи энергии путем упорядоченного движения частиц.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от данной части материального мира к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул. Термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул.

Основные законы термодинамики называются «начала термодинамики».

*Первое начало термодинамики* представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (составная часть закона сохранения материи):

***Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.***

Первое начало термодинамики представляет собой постулат — оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

*Полная энергия изолированной системы постоянна.*

*Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).*

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой  $Q$ , работой  $A$  и изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ :

*Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил:*

$$U_2 - U_1 = Q - A,$$

где  $Q$  — энергия, сообщенная системе;  $U_2 - U_1 = \Delta U$  — приращение внутренней энергии системы;  $A$  — работа, совершенная системой.

Внутренняя энергия является *функцией состояния*; это означает, что изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии  $U_2$  и  $U_1$  в этих состояниях. Определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно.

Химические процессы могут протекать или при постоянном объеме (изохорные) или при постоянном давлении (изобарные). Для изохорного процесса ( $V = \text{const}$ ;  $\Delta V = 0$ ), поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема:

$$\Delta U = Q - A;$$

$$A = p\Delta V = 0;$$

$$\Delta U = QV.$$

Для изобарного процесса ( $p = \text{const}$ ):

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

В уравнении для изобарного процесса сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получим:

$$\begin{aligned}(U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) &= Q; \\ (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) &= Q.\end{aligned}$$

Величину  $U + pV$  называют ЭНТАЛЬПИЯ ( $H$ ).

$$H \equiv U + pV$$

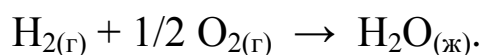
***Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.***

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Большинство химических реакций сопровождаются выделением, либо поглощением теплоты. Если система поглощает энергию, то изменение энтальпии больше нуля ( $\Delta H > 0$ ), и если в этой системе происходит химическая реакция, то она будет *эндотермической*,  $Q < 0$ : Если система выделяет энергию, то  $H < 0$ , химическая реакция будет *экзотермической*  $Q > 0$ .

Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект ( $\Delta H$ ) химической реакции при различных условиях ее проведения. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



Буквы в скобках обозначают агрегатные состояния веществ (газ или жидкость). Тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

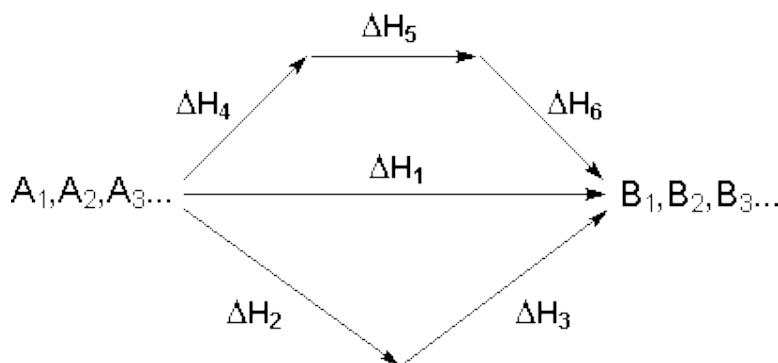
Тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ называется *теплота образования вещества*

( $\Delta H_{\text{обр}}$  или  $\Delta H_f$ ). Теплоты образования простых веществ, устойчивых при обычных условиях, принимаются равными нулю.

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

*Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания (закон Гесса)*

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ  $A_1, A_2, A_3 \dots$  в продукты реакции  $B_1, B_2, B_3 \dots$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

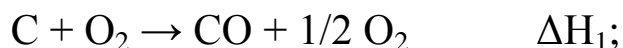


Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

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

В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса:

Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного состояния в другое.



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

### **Первое следствие закона Гесса (закон Лавуазье – Лапласа)**

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

### **Второе следствие из закона Гесса**

*Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.*

$$\Delta \dot{I} = \sum (v_i \Delta H_{\dot{i} \dot{a} \dot{c}})_{\dot{i} \dot{\delta} \dot{a}} - \sum (v_i \Delta H_{\dot{i} \dot{a} \dot{c}})_{\dot{e} \dot{n} \dot{o} \dot{i} \dot{a} \dot{i} \dot{u} \dot{o}}.$$

### **Третье следствие из закона Гесса**

*Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.*

$$\Delta \dot{I} = \sum (v_i \Delta H_{\dot{n} \dot{a} \dot{o}})_{\dot{e} \dot{n} \dot{o}} - \sum (v_i \Delta H_{\dot{n} \dot{a} \dot{o}})_{\dot{i} \dot{\delta} \dot{a}}.$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому значения теплот различных процессов принято относить к *стандартному состоянию* – температуре **298 К** и давлению **101325 Па**; концентрации вещества равной 1 моль/л. Величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают  $\Delta H_{298}^0$ , эти значения находятся в справочных таблицах.

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.

*Самопроизвольный процесс* – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или обратимо, или необратимо. В случае обратимо происходящего изменения состояния системы производится максимальное количество работы. *Вынужденный процесс* – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

*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. Как закон сохранения энергии, второе начало термодинамики можно сформулировать по-разному.

- *Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.*
- *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.

$$U = X + Y.$$

Мерой связанной энергии является термодинамическая функция состояния, называемая энтропией( $S$ )<sup>9</sup>:

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

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

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

Энтропия устанавливает связь между макро- и микросостояниями. Поскольку энтропия является функцией состояния, то она не зависит от того, как осуществлен переход из одного состояния системы в другое, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Термин «энтропия» используется для описания количества хаотичности в любой системе. В термодинамике энтропия указывает расположение молекул вещества или организацию энергии системы. Системы или вещества с высоким значением энтропии более дезорганизованы,

---

<sup>9</sup>Понятие энтропии впервые было введено в 1865 году немецким физиком и математиком Р. Клаузиусом для определения меры необратимого рассеивания энергии, меры отклонения реального процесса от идеального.

чем с низким. Например, у молекул в твердых телах определенная кристаллическая структура, благодаря чему они лучше организованы, и у них ниже значение энтропии. При сообщении телу теплоты и изменении его состояния на жидкое увеличивается уровень его энтропии, так как кинетическая энергия увеличивает колебания молекул, в результате чего их положение становится случайным.

Энтропия увеличивается, когда жидкость изменяет состояние на газообразное при потреблении большего количества тепловой энергии. Энтропия – это понятие беспорядка энергии во вселенной.

*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.

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термодинамики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы Л. Больцманом в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние. Таким образом, энтропия есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией  $S$  и термодинамической вероятностью  $W$  выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W.$$

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

*Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.*

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса определяется только видом и со-



стоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции; оно может быть рассчитано по уравнению:

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

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

Одной из формулировок *третьего начала термодинамики* является также постулат Планка:

*Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.*

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.

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.

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 (так называемая свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно):

$$F = U - TS,$$

где  $F$  – изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), 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  $G$ :

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

**Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:**

$$\Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta F < 0.$$

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 (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении. Для химических процессов величину  $\Delta G$  можно рассчитать, зная  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процесса, либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ  $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ :

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum (v_i \Delta G^\circ_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta G^\circ_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции  $\Delta G^\circ_{298}$  есть мера химического сродства исходных веществ. Можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину  $\Delta G$  и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

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

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G$  всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

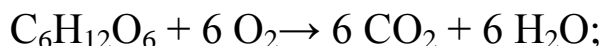
б) Если  $\Delta S < 0$ , реакция будет идти самопроизвольно при  $\Delta H > T\Delta S$  (низкие температуры).

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  $\Delta G$  всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):



$$\Delta H_{\text{реакции}} = 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

### ***Контрольные вопросы***

1. Сформулируйте понятие «термодинамическая система».
2. Какая система называется: гомогенной; гетерогенной; изолированной; закрытой; открытой?
3. Сформулируйте понятие «термодинамический процесс».
4. Что называется параметрами процесса?
5. Какая химическая реакция называется эндотермической? Экзотермической?
6. Что такое теплота образования вещества?
7. Сформулируйте закон Гесса.
8. Какова формулировка первого следствия из закона Гесса (закон Лавуазье – Лапласа)?
9. Какова формулировка второго следствия из закона Гесса?
10. Какова формулировка третьего следствия из закона Гесса?
11. Какие параметры соответствуют стандартному состоянию?
12. Что такое энтальпия?
13. Сформулируйте понятие «энтропия».
14. Каковы условия самопроизвольного протекания процессов в изолированных системах?
15. Каковы условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах?