

«Основы химической термодинамики»

Лекция № 3

Дисциплина «Химия 1.2»

для студентов очного отделения

Лектор: к.т.н., доцент

Мачехина Ксения Игоревна

* План лекции

1. Основные понятия.
2. Первый закон термодинамики.
3. Энтальпия.
4. Термохимические уравнения.
5. Закон Гесса и его следствия.
6. Энтропия и ее изменение при химической реакции.
7. Второй закон термодинамики.
8. Энтальпийный и энтропийный факторы.
9. Энергия Гиббса.

Цель изучения химической термодинамики

Ответить на два вопроса:

1. Возможен или нет физико-химический процесс?
2. Какова величина теплового эффекта химической реакции?



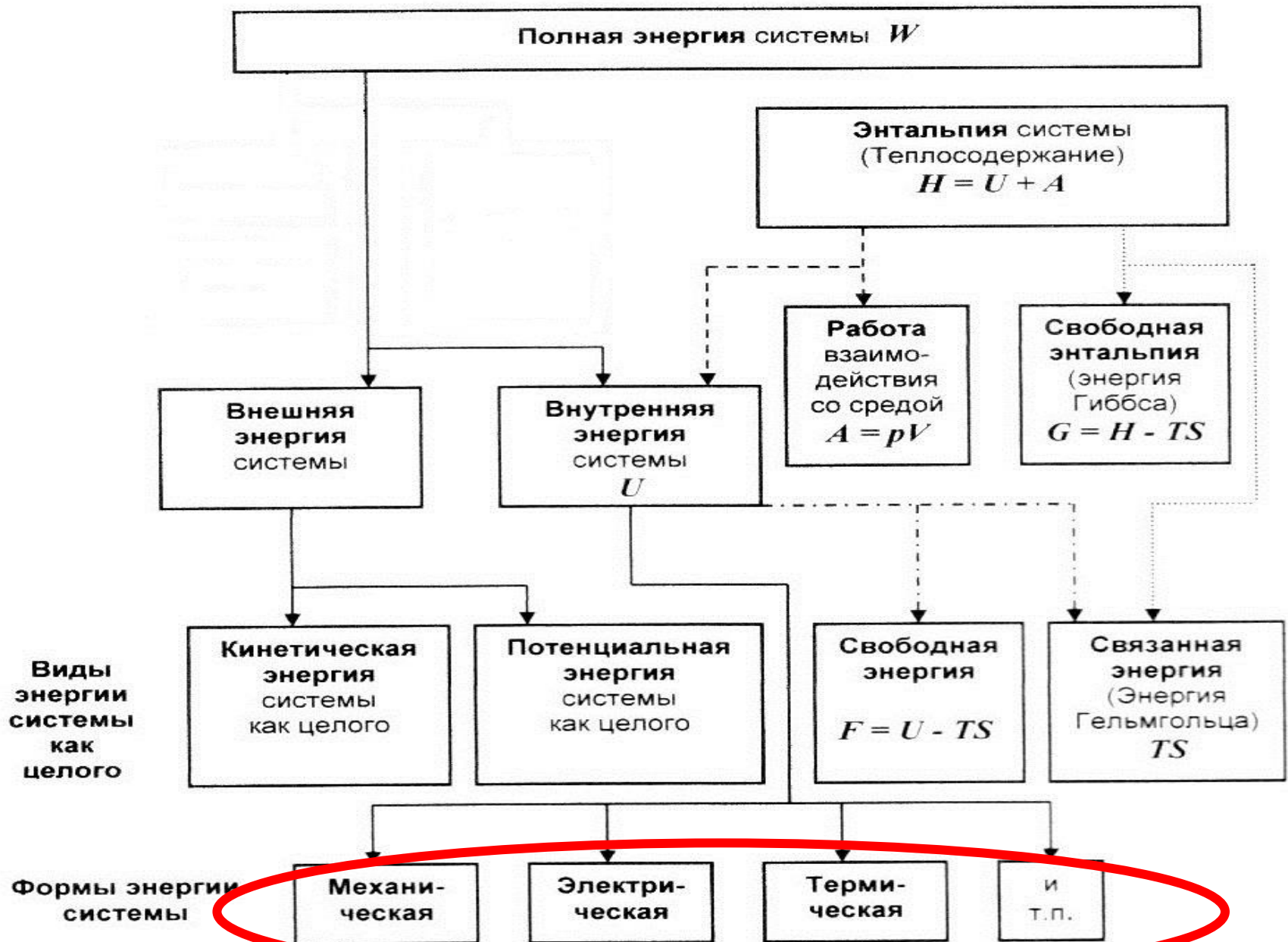
Какова ЭНЕРГЕТИКА процесса?



1. Основные понятия

* Химическая термодинамика - это раздел термодинамики, изучающий взаимные превращения различных форм энергии при протекании химических процессов.

* Термодинамическая система (ТД система) – это отдельное тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.



1. Основные понятия

ТД система:

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



Закрытая – это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.



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



1. Основные понятия

ТД система:

Фаза – это часть (совокупность частей) ТД системы, обладающая одинаковым химическим составом и физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Гомогенная – система, состоящая из одной фазы.



Гетерогенная – система, состоящая из нескольких фаз, разделенных поверхностью раздела.



1. Основные понятия

Состояние ТД системы – это совокупность всех физических и химических свойств системы.

Параметры состояния ТД системы – это характеристики ТД системы, которые можно измерить (V , T , P ...).

Изотермические процессы: $T = \text{constant}$

Изобарные процессы: $P = \text{constant}$

Изохорные процессы: $V = \text{constant}$

Адиабатические процессы: $Q = \text{constant}$

1. Основные понятия

Термодинамические функции – характеристики состояния ТД системы:

- ✓ U – внутренняя энергия;
- ✓ H – энтальпия;
- ✓ S – энтропия;
- ✓ G – энергия Гиббса.

$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ – функции состояния, их изменение не зависит от пути протекания процесса.

1. Основные понятия

Внутренняя энергия (U) – это полная энергия всех частей системы, исключая кинетическую и потенциальную энергии системы в целом.

Теплота (Q) – это энергия, передаваемая за счет хаотического столкновения молекул о границу раздела системы и окружающей среды.

Работа (A или W) – энергия, передаваемая от одной системы к другой за счет перемещения вещества под действием различных сил (например, гравитационных).

2. Первый закон термодинамики

Теплота (Q), полученная ТД системой, расходуется на изменение ее внутренней энергии (ΔU) и совершение работы (A).

$$Q = \Delta U + A$$

Работа (A)



Механическая

(работа расширения)

$$p\Delta V \quad (p=\text{const})$$

Полезная

(при совершении которой протекают химические реакции)

3. Энтальпия

- функция состояния ТД системы.

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии ТДС и совершению работы расширения

$$\Delta H = \Delta U \quad (V, T = \text{const})$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (p = \text{const})$$

Тепловой эффект (ΔH) при постоянном давлении равен изменению энтальпии.

Экзотермические реакции: $Q > 0, \Delta H < 0$

Эндотермические реакции: $Q < 0, \Delta H > 0$

3. Энтальпия

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^\circ$)

– количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Стандартные условия

- ✓ Давление $1,013 \cdot 10^5$ Па
- ✓ Температура 298 К
- ✓ Концентрация 1 моль/л

$[\Delta_f H^\circ] = \text{кДж/моль}$, справочная величина.

3. Энтальпия

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю.

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{C}_{\text{графит}}, \dots) = 0 \text{ кДж/моль}$$

4. Термохимические уравнения

– уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты.



Особенности при записи термохимических уравнений:

- указывается агрегатное состояние веществ (**г, ж, к**);
- указывается знак и значение ΔH° ;
- ВОЗМОЖНЫ **дробные коэффициенты**.

5. Закон Гесса и его следствия

«Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий».

Г.И. Гесс, 1841 г.

5. Закон Гесса и его следствия

1. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования реагентов.

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ (\text{прод.}) - \sum n \Delta_f H^\circ (\text{реагенты})$$

6. Энтропия и ее изменение при химической реакции

Энтропия (S) – функция состояния ТД системы, характеризующая меру беспорядка системы.

Уравнение Больцмана

$$S = R \cdot \ln W$$

R – универсальная газовая постоянная
(8,314 Дж/моль·К)

W – термодинамическая вероятность.

6. Энтропия и ее изменение при химической реакции

Стандартная энтропия S° – энтропия вещества в стандартном состоянии (абсолютное значение)

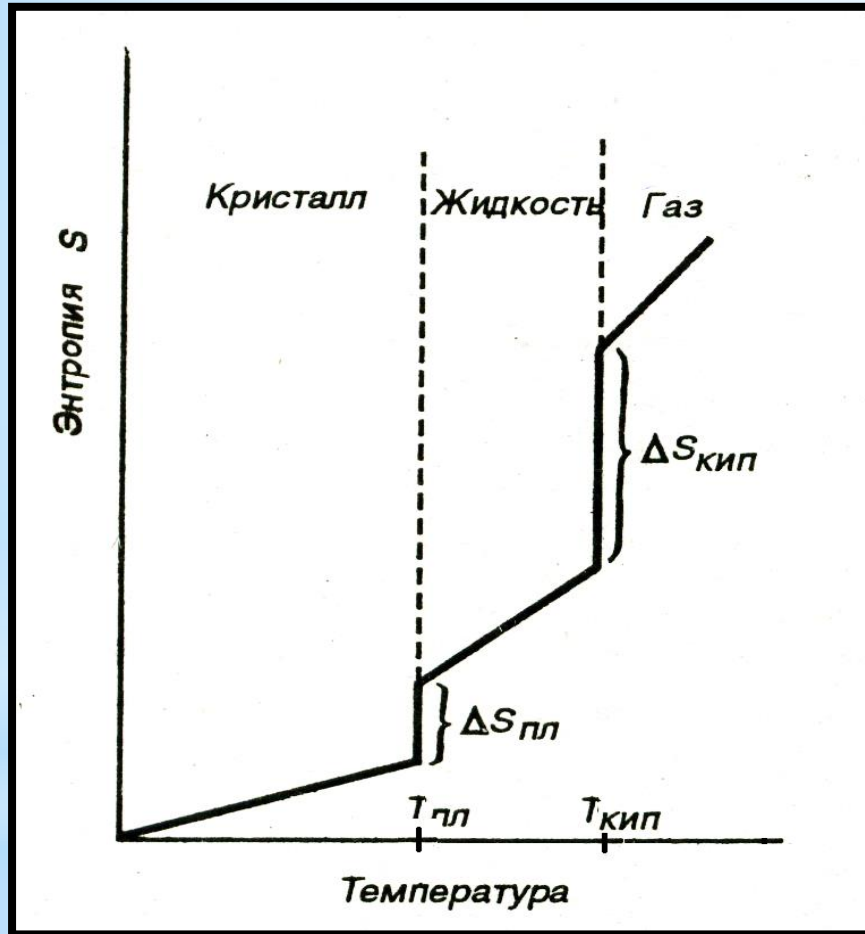
ΔS° - изменение энтропии при протекании химической реакции

$$\Delta S^{\circ} = \sum n S^{\circ} (\text{прод.}) - \sum n S^{\circ} (\text{реагентов})$$

$$[S^{\circ}] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

S° – справочная величина.

6. Энтропия и закономерности ее изменения



Вещество	S° , Дж/К·моль
H ₂ O (к)	39,0
H ₂ O (ж)	70,8
H ₂ O (г)	188,7



Изменение энтропии вещества с увеличением температуры

7. Второй закон термодинамики

В изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии.

Для изолированной системы:

$\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно

$\Delta S = 0$ – самопроизвольное протекание процесса возможно только при убыли энтальпии $\Delta H < 0$

8. Энтальпийный и энтропийный факторы

При самопроизвольном протекании химического, изобарно-изотермических процесса одновременно влияют два фактора:

1) **Энтальпийный фактор (ΔH)** - стремление частиц системы к образованию прочных связей, сопровождающееся понижением энергии системы.

2) **Энтропийным ($T \cdot \Delta S$)** - стремление частиц к увеличению беспорядка, разъединению, к увеличению энтропии.

Суммарный эффект двух движущих сил при стандартных условиях отражает энергия Гиббса.

9. Энергия Гиббса (ΔG)

- это функция состояния ТД системы, характеризующая возможность самопроизвольного протекания химического процесса.

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

В закрытых системах при $T, P = \text{const}$ протекают процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса.

$\Delta G < 0$ - самопроизвольный процесс возможен

$\Delta G > 0$ реакция не протекает в прямом направлении.

$\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия

9. Энергия Гиббса (ΔG)

Стандартная энергия Гиббса образования вещества ($\Delta_f G^\circ$) – изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и 10^5 Па.

$$[\Delta_f G^\circ] = \text{кДж/моль}$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{простых веществ}) = 0$$

9. Энергия Гиббса (ΔG)

1) $\Delta_f G^\circ < 0$

- вещество термодинамически **устойчиво**,
- можно получить из простых веществ (прямым синтезом).

Например: $\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{S}) = -33,8$ кДж/моль

Возможен синтез: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{к}) = \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

2) $\Delta_f G^\circ > 0$

- вещество термодинамически **неустойчиво**,
- можно получить только косвенным путём.

Например: $\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{Se}) = 19,7$ кДж/моль

НЕ возможен синтез: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Se}(\text{к}) \neq \text{H}_2\text{Se}(\text{г})$

Возможен синтез: $\text{FeSe}(\text{к}) + 2\text{HCl}(\text{р}) = \text{FeCl}_2(\text{р}) + \text{H}_2\text{Se}(\text{г})$

9. Энергия Гиббса (ΔG)

При любых температурах определяется по уравнению:

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

При стандартной температуре (298 K) определяется:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ (\text{прод.}) - \sum \Delta_f G^\circ (\text{реагенты})$$

Заключение по лекции

- 1. Не проводя эксперимент, расчет энтропии для изолированной системы и расчет энергии Гиббса для закрытой системы отвечает на вопрос о возможности протекания процесса.**
- 2. Определив тепловой эффект химической реакции, можно оценить энергетику процесса. Протекает процесс с выделением или поглощением теплоты.**

«Основы химической термодинамик»

Лектор: к.т.н., Мачехина Ксения Игоревна

<http://portal.tpu.ru/SHARED/m/MACHEKHINAKSU>

Email: machekhinaKsu@tpu.ru

2 корпус ТПУ ауд. 212