



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

«ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ»

ЛЕКЦИЯ № 4

ДИСЦИПЛИНА «ХИМИЯ 1.7»

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.
 7. Второй закон термодинамики.
 8. Энтальпийный и энтропийный факторы.
 9. Энергия Гиббса.

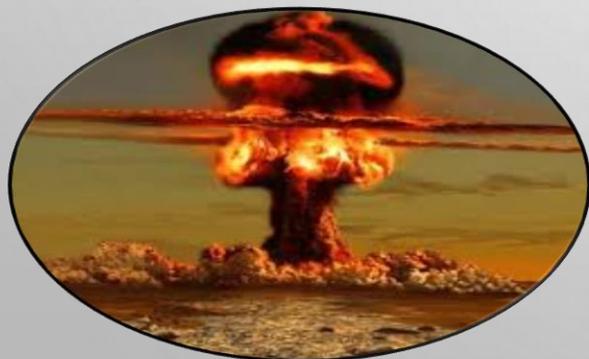
ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ



Ответить на два вопроса:

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

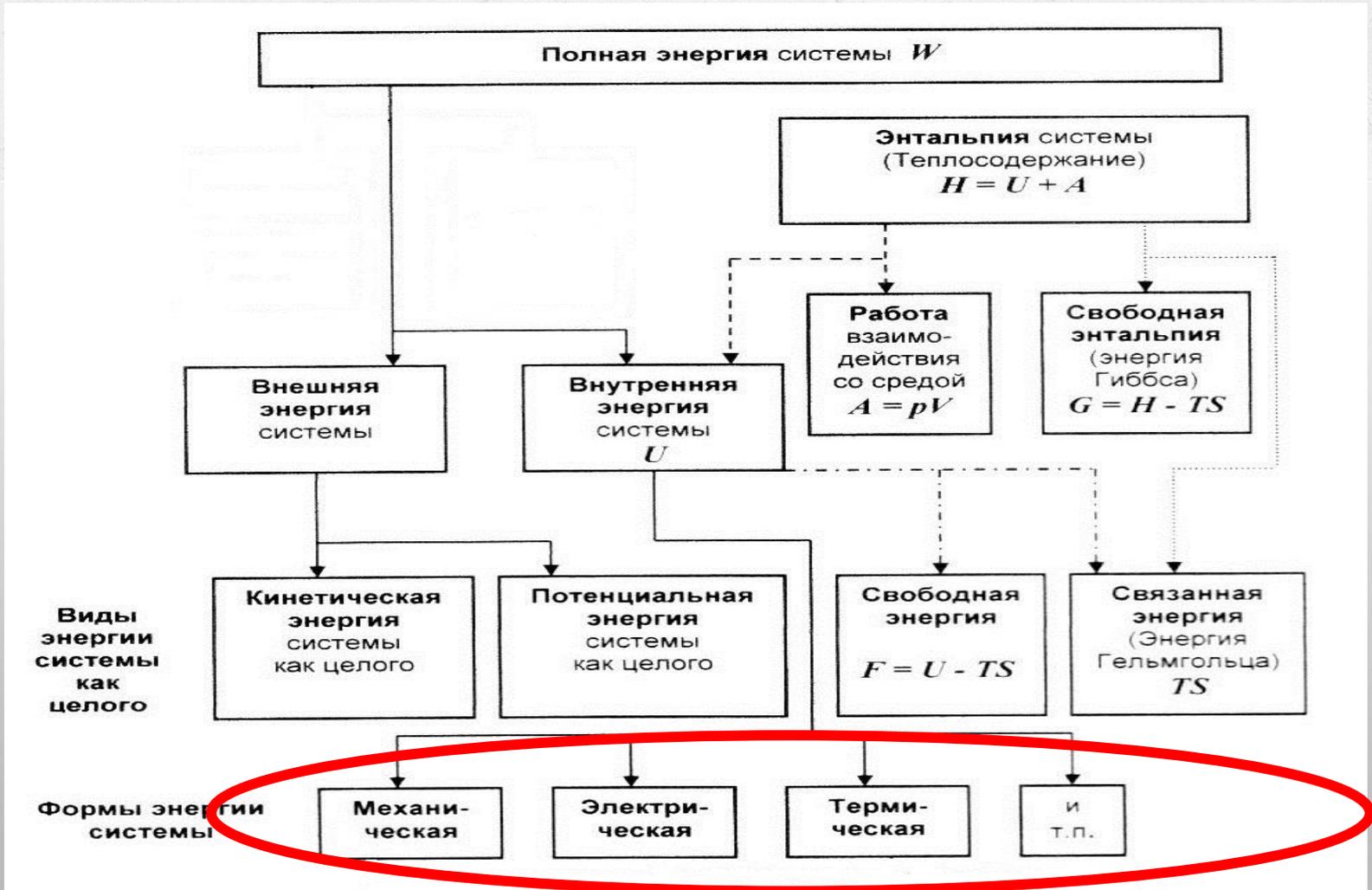
Какова ЭНЕРГЕТИКА процесса?



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



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.

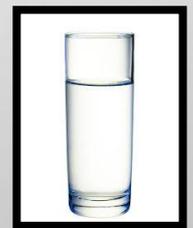


1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

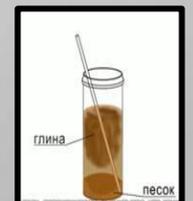
Фаза — это часть (совокупность частей) ТД системы, обладающая одинаковым химическим составом и физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

ТД система:

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 на практике (например для газов: V , T , P , C).

Изотермические процессы:

$$T = \text{constant}$$

Изобарные процессы:

$$P = \text{constant}$$

Изохорные процессы:

$$V = \text{constant}$$

Адиабатические процессы:

$$Q = \text{constant}$$

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Внутренняя энергия (U) – это полная энергия всех частей системы (*энергия поступательного и вращательного движения микрочастиц, энергия внутримолекулярных колебаний атомов, энергия движения электронов в атоме и т.д*), исключая кинетическую и потенциальную энергии системы в целом.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Состояние системы – это совокупность независимых макроскопических параметров.

Функции состояния – величины, независящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент, т.е. не зависящие от пути процесса.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Термодинамические функции – характеристики состояния ТД системы:

- ✓ ΔU – внутренняя энергия;
- ✓ ΔH – энтальпия;
- ✓ S – энтропия;
- ✓ ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

ΔU , ΔH , S , ΔG – функции состояния, их изменение не зависит от пути протекания процесса.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Способы передачи энергии

Работа (A или W) – это способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров при упорядоченном перемещении частиц вещества.

Теплота (Q) – это способ передачи энергии от одного тела к другому при наличии между ними разности температур, а сам процесс передачи энергии – **теплообменом**.

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)

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

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

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

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

3. ЭНТАЛЬПИЯ

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H^0_{298}$)

– 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

3. ЭНТАЛЬПИЯ

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

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

3. ЭНТАЛЬПИЯ

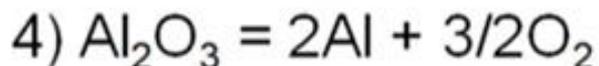
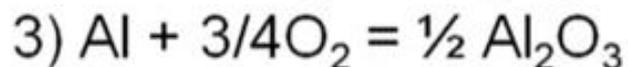
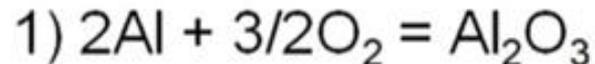
Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta_{\text{сгор}} H^{\circ}_{298}$)

– это энтальпия окисления 1 моль данного вещества кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов при стандартных условиях.

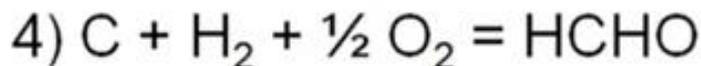
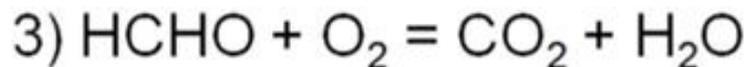
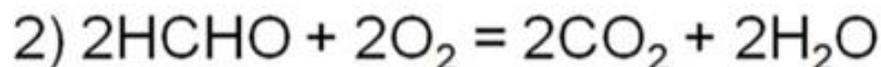
3. ЭНТАЛЬПИЯ



- СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Al_2O_3 СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ



- СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ HCHO СООТВЕТСТВУЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ



4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

— уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты (термохимические).



— уравнения процессов, в которых указано изменение энтальпии (термодинамические).



4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Особенности при записи термохимических/термодинамических уравнений:

- указывается агрегатное состояние веществ (**Г, Ж, К**);
- указывается знак и значение **Q** или **ΔH°** ;
- ВОЗМОЖНЫ **дробные коэффициенты**;
- **коэффициенты** перед соединениями читаются как числа моль;
- можно производить **алгебраические действия**.

3. ЭНТАЛЬПИЯ

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

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

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

5. ЗАКОН ГЕССА И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

«Тепловой эффект или изменение энтальпии химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, зависит от природы и состояния реагентов и продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий».

Герман Иванович Гесс, 1841 г.

5. ПЕРВОЕ СЛЕДСТВИЕ (ЗАКОН ЛАВУАЗЬЕ-ЛАПЛАСА)

1. Энтальпия разложения какого-либо химического соединения равна по абсолютной величине и противоположна по знаку энтальпии его образования из продуктов разложения.

$$\Delta H_{\text{обр.}} = -\Delta H_{\text{разл.}}$$

5. ВТОРОЕ СЛЕДСТВИЕ

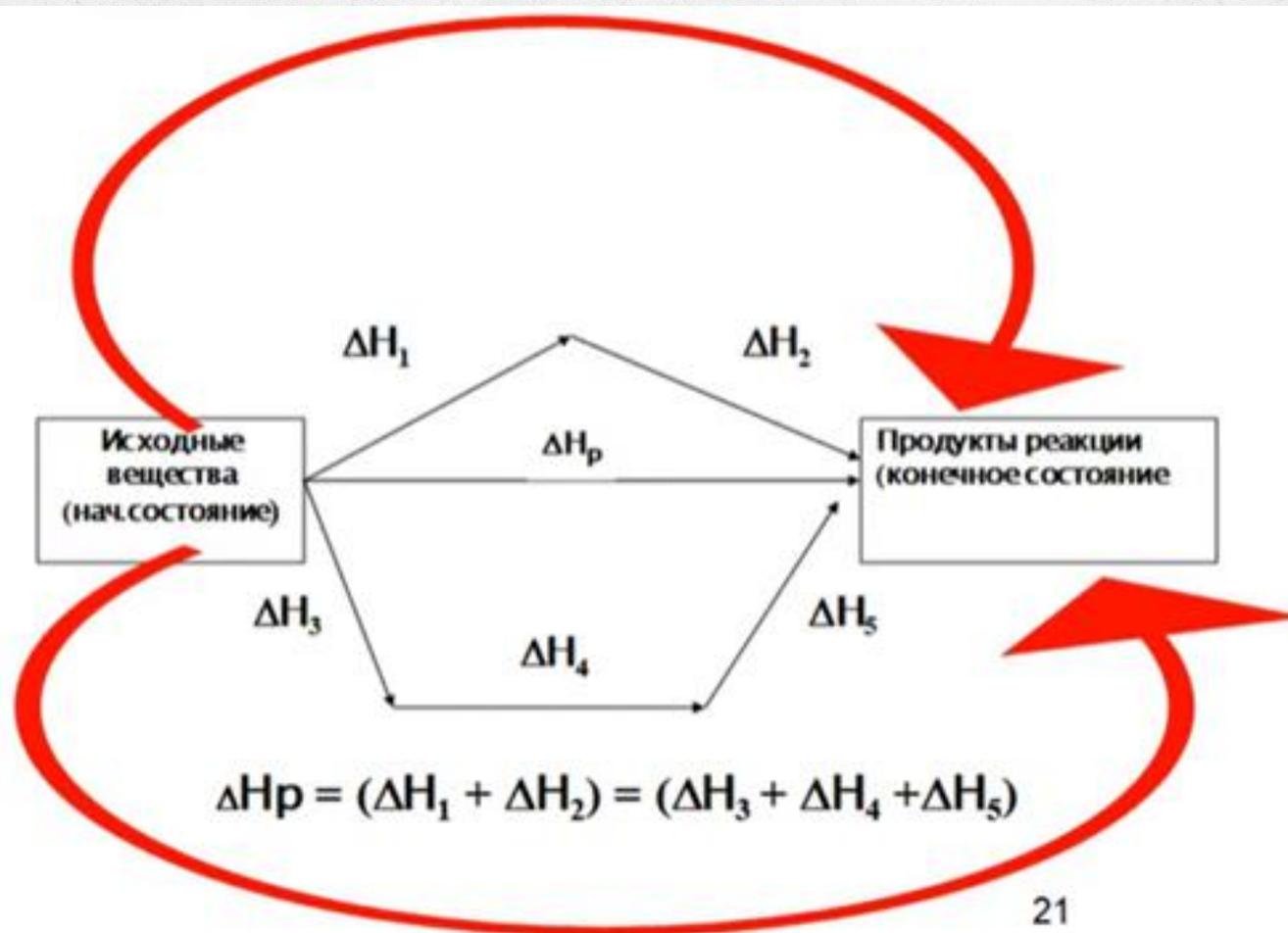
2. Стандартная энтальпия химической реакции равна сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H_{298}^\circ (\text{прод.}) - \sum n \Delta_f H_{298}^\circ (\text{реагенты})$$

5. ТРЕТЬЕ СЛЕДСТВИЕ

3. Стандартная энтальпия химической реакции равна сумме стандартных энтальпий сгорания реагентов за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ (\text{реагенты}) - \sum n \Delta_{\text{сгор}} H_{298}^\circ (\text{прод.})$$



Теплотворной способностью топлива называется тепловой эффект, который соответствует сгоранию единицы массы (1 кг) для твердых и жидких видов топлива или единицы объема (1 м³) для газообразного топлива.



Самопроизвольные процессы — это процессы, которые протекают без подвода энергии от внешнего источника.



6. ЭНТРОПИЯ

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

Уравнение Больцмана

$$S = k \cdot \ln W$$

k – константа Больцмана,

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

6. ЭНТРОПИЯ

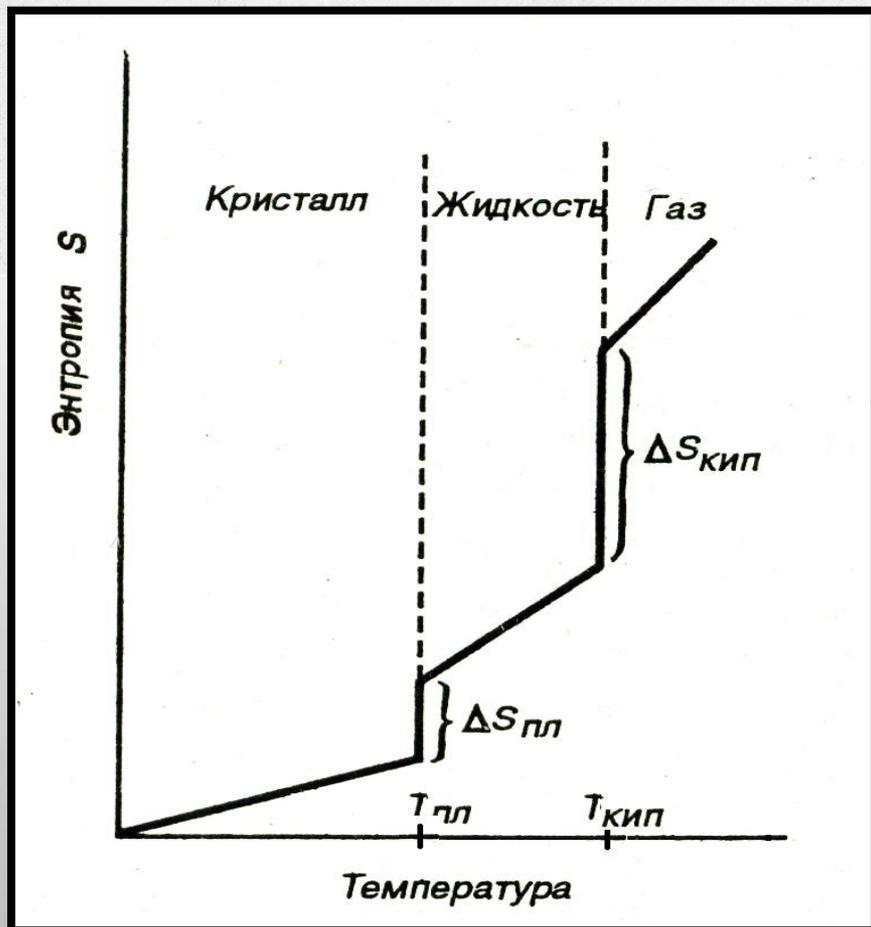
Стандартная энтропия S^0 – энтропия вещества в стандартном состоянии (абсолютное значение)

ΔS^0 - изменение энтропии при протекании химической реакции

$$\Delta S^0 = \sum n S_{298}^0 (\text{прод.}) - \sum n S_{298}^0 (\text{реагентов})$$

$$[S^0] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

6. ЭНТРОПИЯ



Вещество	S° , Дж/К·моль
H_2O (к)	39,0
H_2O (ж)	70,8
H_2O (г)	188,7

Изменение энтропии вещества с
увеличением температуры

6. ЭНТРОПИЯ



Пример

Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



1) $\Delta \nu_{\text{газов}} = 2 + 1 - 0 = 3 > 0, \Delta S > 0.$

2) $\Delta \nu_{\text{газов}} = 2 - (1 + 2) = -1 < 0, \Delta S < 0.$

3) $\Delta \nu_{\text{газов}} = 0 - (1 + 2) = -3 < 0, \Delta S < 0.$

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.

Направленность протекания реакции при разных знаках ΔH и ΔS

Знак изменения функции			Возможность самопроизвольного протекания реакции	Возможность состояния равновесия в системе
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	Возможно при любых температурах	Невозможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы вызывают прямую реакцию
+	-	+	Невозможно при любых температурах	Невозможно, т.к. энтропийный и энтальпийный факторы вызывают обратную реакцию
-	-	+	Невозможно при высоких температурах	Возможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях
-	-	-	Возможно при достаточно низких температурах	
+	+	+	Невозможно при низких температурах	Возможно, т.к. энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях
+	+	-	Возможно при достаточно высоких температурах	

9. ЭНЕРГИЯ ГИББСА (ΔG)

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

$$[\Delta_f G_{298}^\circ] = \text{кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ (\text{простых веществ}) = 0$$

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: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Se}(\text{к}) = \text{H}_2\text{Se}(\text{г})$

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:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G_{298}^\circ (\text{прод.}) - \sum \Delta_f G_{298}^\circ (\text{реагенты})$$

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.



<https://youtu.be/uQSoaiubuA0>



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХ

«ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ»

ЛЕКТОР: К.Т.Н., МАЧЕХИНА КСЕНИЯ ИГОРЕВНА

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

Email: machekhinaKsu@tpu.ru

2 корпус ТПУ 212 аудитория

ВОПРОСЫ

