

# «Основы химической термодинамики»

Лекция № 1-2

Дисциплина «Химия 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.

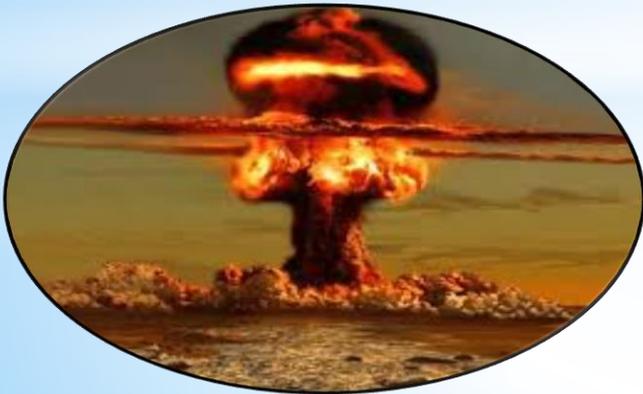
# Цель изучения химической термодинамики

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.

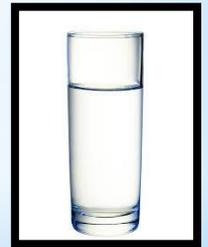


# 1. Основные понятия

## 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 ( $\Delta U$ ) 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

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

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

Тепловой эффект ( $\Delta H$ ) 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  $\Delta \text{H}^\circ$  ;
- 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. Энтродпия и ее изменение при химической реакции

*Стандартная энтропия  $S^{\circ}$*  – энтропия вещества в стандартном состоянии (абсолютное значение)

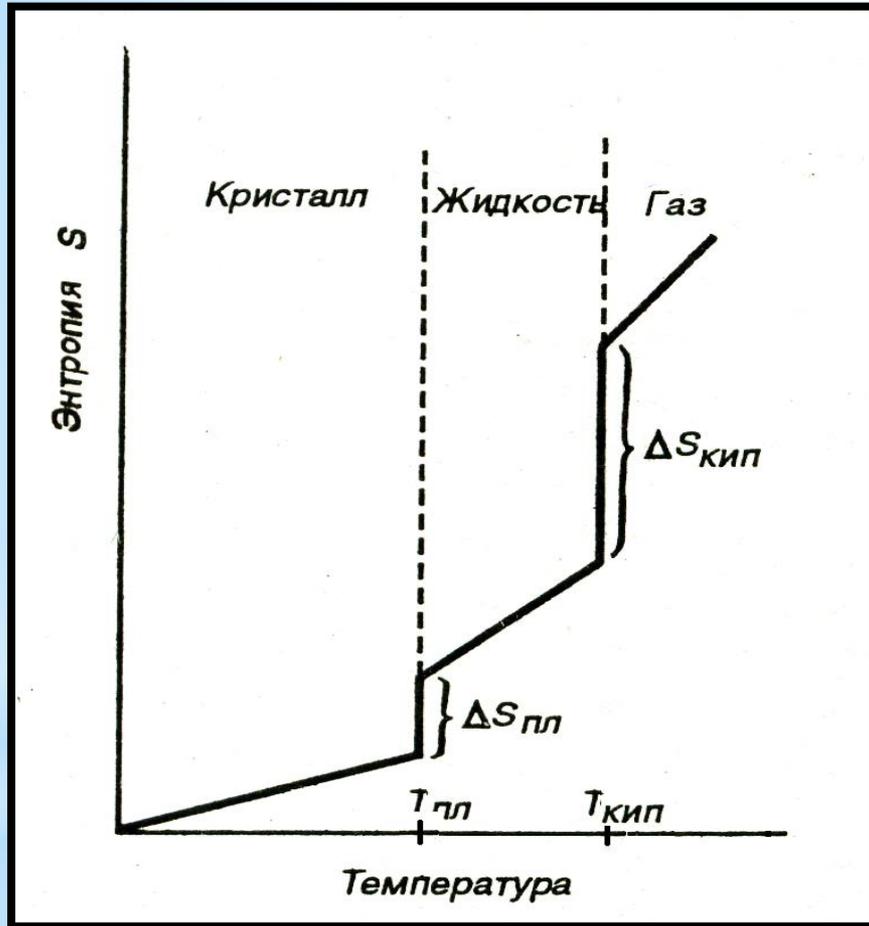
$\Delta S^{\circ}$  - изменение энтропии при протекании химической реакции

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

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

$S^{\circ}$  – справочная величина.

# 6. Энтропия и закономерности ее изменения



Вещество	$S^{\circ}$ , Дж/К·моль
H <sub>2</sub> O (к)	39,0
H <sub>2</sub> O (ж)	70,8
H <sub>2</sub> 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 ( $\Delta H$ )** - 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 ( $\Delta G$ )

- 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 ( $\Delta G$ )

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 ( $\Delta G$ )

### 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 ( $\Delta G$ )

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:** mauthksu@yandex.ru

Научный парк ТПУ, Ленина 2 стр. 33, ауд. 308