

Курс лекций «Химия»

Лекция 3

Элементы химической термодинамики

изучает:

1. Тепловые эффекты химических и физико-химических процессов.
2. определяет возможности происхождения химических процессов.
3. Определяет предел протекания химической реакции (условие равновесия химической реакции).

Химическая система

Объект изучения в химической термодинамике – химическая система.

Химическая система – совокупность химических веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно или фактически обособленно от окружающей среды.

Вещества, из которых состоит химическая система – ***компоненты***.

По уровням взаимодействия с окружающей средой

Классификация термодинамических систем

- *открытые* – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией;
- *закрытые* – обмениваются только энергией наиболее частый объект химической термодинамики;
- *изолированные* – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем.

чтобы систему описать термодинамически, она должна состоять из **большого числа частиц** – соответствовать законам статистики.

Термодинамические величины

- любая физическая величина, характеризующая макроскопическую систему в целом или ее часть.

Параметры состояния

Интенсивные

выравнивающиеся

(не зависящие от размеров и массы системы).

P, T, C

Уравнение, связывающее параметры состояния –

уравнение состояния.

Например, для идеального газа : $pV = nRT$

Экстенсивные

суммирующиеся

(зависящие от размеров и массы системы).

m, V

Функции состояния и процесса

Величины, зависящие только от природы веществ и состояния системы, называют **функциями состояния**. Величины, зависящие от того, каким путем система перешла от начальных условий к конечным, называют **функциями процесса**.

Функции состояния – термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями.

Функции состояния:

- Энергия
- Температура
- Давление
- Объем
- Плотность

Функции процесса:

- Теплота
- Работа

Совокупность термодинамических параметров определяет состояние системы:

Различают:

✓ *равновесное состояние* (если термодинамические параметры с течением времени не изменяются и сохраняют постоянные значения в пределах фазы).

✓ *неравновесное состояние*.

Изменение хотя бы одного из параметров вызывает процесс.

Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность *равновесных состояний* системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному.

Процессы

Различают:

- ✓ равновесный (обратимый) – проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний (или когда при изменении в окружающей среде процесс меняется).
- ✓ неравновесный (необратимый процесс) $T=\text{const}$.

Реальные процессы необратимы,
идеальные – обратимы.

Законы термодинамики

Первый закон термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки:

Энергия не создается и не уничтожается.

В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно .

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

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

Энтальпия

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать

функцию состояния, изменение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе ($p = \text{const}$).

Эта функция - **энтальпия** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) **H** : ***Функция состояния!***

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

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

Стандартное состояние вещества

Стандартная энтальпия образования веществ
 $\Delta_f H^\circ_{298}$ – энтальпии образования **1 моль** их из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации при 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). **Табличные величины!**
Теплота образования простых веществ равна нулю!

Стандартные изменения энтальпии для наиболее важных процессов

- ❖ Энтальпия *связи*, или энтальпия *диссоциации связи*
- ❖ Энтальпия *гидратации*, или *растворения*
- ❖ Энтальпия *кристаллической решетки*

Термохимия

Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Тепловой эффект реакции (Q , кДж) – количество энергии, выделяемое или поглощаемое системой в ходе реакции при проведении ее в условиях постоянной температуры и постоянного давления, отнесенные к взаимодействию такого числа молей вещества, которое указано в уравнении реакции.

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение теплового эффекта этой реакции (Q) и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется *термохимическим*.

✓ Химические реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются *экзотермическими*.

✓ Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими*.

$$| Q_p | = - \Delta H$$

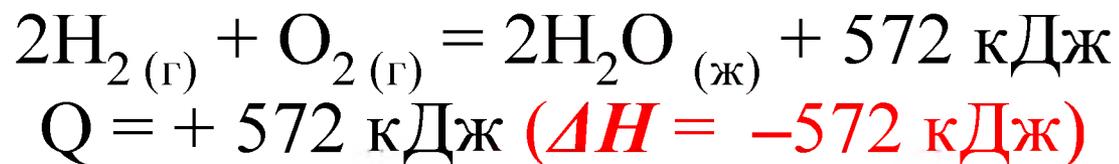
Знак энтальпии определяется “с точки зрения” самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Законы термохимии

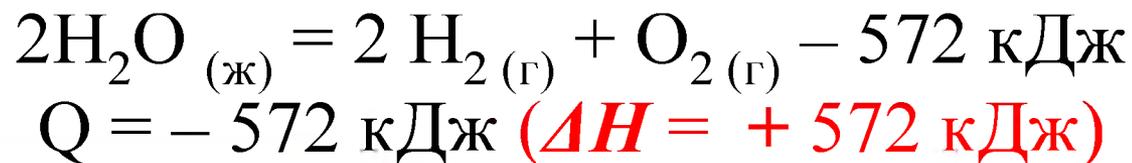
Закон Лавуазье–Лапласа: тепловые эффекты прямой и обратной реакции (изменение энтальпий) численно равны, но противоположены по знаку.

Например:

1. Горение водорода в кислороде с образованием воды (прямая реакция):



2. Разложение воды (обратная реакция):



Законы термохимии

закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от того, протекает ли реакция в одну или несколько стадий, а зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ.

Следствие 2. Тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств всех веществ и их агрегатных состояний.

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = \sum(n_{\text{прод}} \Delta_f H^{\circ}_{298 \text{ прод}}) - \sum(n_{\text{реаг}} \Delta_f H^{\circ}_{298 \text{ реаг}})$$

Второй закон термодинамики

Самопроизвольным называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов.

Второе начало дает критерий для оценки того, является ли протекание процессов (химических реакций) самопроизвольным.

Р.Клаузиус (1850):

“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu”

Энтропия

Для характеристики процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая **функция состояния** – **энтропия** (Дж/моль·К)

(от греч. “эн” – “в”, “внутри” и “тропе” – “поворот”,
“превращение”)
 $\Delta S_{298} = \sum (n_{\text{prod}} S_{298 \text{ прод}}) - \sum (n_{\text{реак}} S_{298 \text{ реак}})$

с позиций классической термодинамики

Изменение энтропии равно минимальной теплоте, подводимой к системе в обратимом (все промежуточные состояния равновесны) изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру процесса:

$$\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$$

Энтропия

статистическая интерпретация понятия энтропии

Соотношение Больцмана $S = k \ln W$

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

— постоянная Больцмана,

а W — число микроскопических состояний системы.

Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы.

Второе начало термодинамики.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только обратимые процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

ΔS – критерий самопроизвольности

Для **изолированной системы**, где $dQ = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В несамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$

В общем случае *энтропия изолированной системы или увеличивается, или остается постоянной:*

$$\Delta S \geq 0$$

$$S_{тв.} < S_{ж.} < S_{г.}$$

чем выше температура, тем больше колебаний, тем большим числом способов можно разместить частицы, тем больше термодинамическая вероятность w ($w > 1$), и, следовательно, тем больше S ($S > 0$).

третье начало термодинамики:

Энтропия химических веществ при абсолютном нуле равна нулю.

Свободная энергия Гиббса

Функция состояния, которая является разностью двух функций состояния: энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, которая, в свою очередь, подпадает под определение функции состояния. G (кДж/моль)

При постоянной температуре, ($\Delta T = 0$),

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

— уравнение Гиббса

физический смысл изменения свободной энергии Гиббса $\Delta_f G$:

это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы. Поэтому она и называется «свободной».

Т.к. свободная энергия – функция состояния системы, то

$$\Delta_r G^{\circ}_{298} = \Sigma(n_{\text{прод}} \Delta_f G^{\circ}_{298 \text{ прод}}) - \Sigma(n_{\text{реаг}} \Delta_f G^{\circ}_{298 \text{ реаг}})$$

Изменение энергии Гиббса - критерий возможности химической реакции (направления и равновесия)!

если $\Delta G < 0$, то прямой процесс является необратимым и самопроизвольным;

если $\Delta G = 0$, то процесс находится в равновесии;

если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно может протекать только обратный процесс, прямой процесс термодинамически невозможен.

При P и $T = \text{const}$ $\Delta G = 0 \equiv \Delta(H - TS)$ - равновесие
$$\Delta H_{\text{равн.}} = -T \Delta S_{\text{равн.}}$$

$$T_{\text{равн.}} = \Delta H_{\text{равн.}} / \Delta S_{\text{равн.}}$$