
Элементы химической термодинамики

Основные понятия ТМД

Энтальпия.

Закон Гесса. 3 следствия.

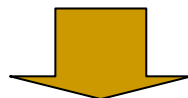
Энтропия.

Энергия Гиббса.

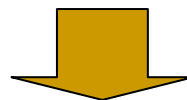
Химическая реакция



Перегруппировка атомов

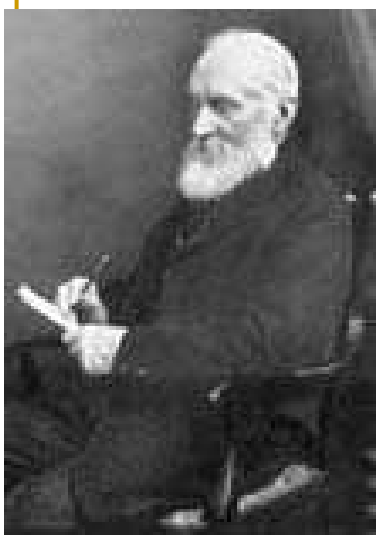


Изменение энергии



**Чтобы предсказать возможность
протекания х.р. нужно знать:
какие законы управляют энергией**

системы?



Термодинамика – наука о закономерностях движения энергии и превращения одной её формы в другую.

1851г.

thermē - тепло ***dinamikos*** - силовой

У. Томсон. Лорд Кельвин с 1892 г.

1848 г. - абс. шкала температур:

точка отсчета (273 К) -

точка замерзания воды

Вопросы ТМД:

- ✓ **Переходы энергии из одной формы в другую**
- ✓ **Энергетические эффекты физ. и хим. процессов**
- ✓ **Возможность, направление и переделы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях**

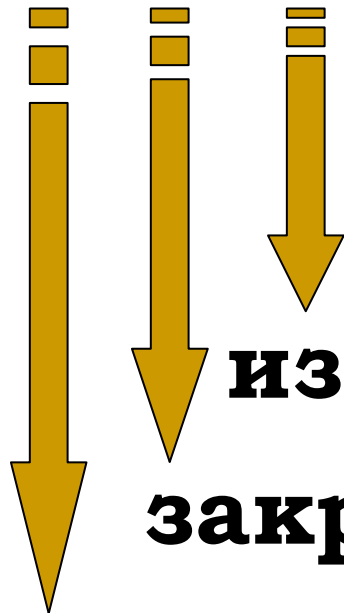
Термохимия – раздел ТМД,
изучающий тепловые эффекты
химических реакций

Тепловые эффекты зависят от:

- ❖ ***состава реагентов***
- ❖ ***строения реагентов***
- ❖ ***условий проведения реакции***

Основные понятия и определения ТМД

ТМД система - объект тмд. исследования,
система, выделенная из окр. мира реально
существующими или воображаемыми
границами



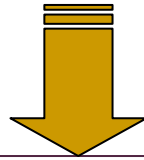
*по обмену энергией и
веществом с внеш.средой*

изолированные (нет обмена)

закрытые (обмен энергией)

открытые (обмен энергией и в-вом)

ТМД системы



по количеству фаз



ГОМОГЕННЫЕ
СИСТЕМЫ
(ж + ж, г + г)

гетерогенные
СИСТЕМЫ
(г + ж, г + тв)

Фаза – часть системы, однородная во всех ее точках по хим. составу и свойствам, отделенная от окружения реальной или воображаемой границей

Свойства системы

- 1) экстенсивные (суммирующиеся: V , m)
- 2) интенсивные (выравнивающиеся: p , T , концентрация и т.п.).

Состояние тмд системы

– ЭТО СОВОКУПНОСТЬ её свойств

Например, для газа
уравнение состояния –
взаимосвязь св-в :

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T$$

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

Тмд параметры – непосредственно измеримые свойства: **масса** (m), **температура** (T), **объем** (V), **давление** (P), **концентрация** (C) ...

Внутренняя энергия (U) – функция состояния, характеризующая **ПОЛНЫЙ запас энергии системы**

(абсолютное значение определить невозможно)

ТМД процесс – изменение состояния системы с изменением хотя бы одного из параметров (ΔT , ΔP и т.д.)

ТМД процесс

T = const – *изотермический*

V = const – *изохорный*

P = const – *изобарный*

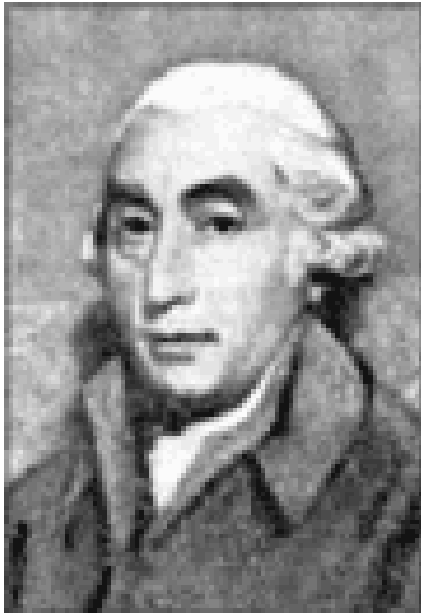
P, T = const – *изобарно-изотермический*

Удельная теплоемкость - тепловая энергия, приведенная к единице m и единице T

$$Q = C_m \cdot m \cdot \Delta T$$

$$C_m(H_2O) = 4,2 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)}$$

“4200 Дж выделяется при охлаждении воды на 1 °C”



**Дж. Блэк
(1728-1799)**

**Впервые в 1772 г.
термин «теплоемкость» ввел
Джозеф Блэк**

***степень доктора
медицины (1754) за
открытие «лесного
газа» - CO_2***

ЭНТАЛЬПИЯ

I-ый Закон термодинамики

Энергия не исчезает и не возникает ниоткуда, она **переходит** из одной формы в другую в экв. количествах

$$Q = \Delta U + A, \quad A = p \cdot \Delta V$$

Q – теплота

U – внутренняя энергия

A – работа

для изохорного процесса ($V = \text{const}$)

$$Q_V = \Delta U$$

для изобарного процесса ($P = \text{const}$)

$$Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_P = U_1 - U_2 + P \cdot \Delta V_1 - P \cdot \Delta V_2$$

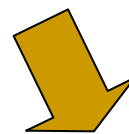
$$Q_P = \underbrace{(U_2 + P \cdot \Delta V_2)} - \underbrace{(U_1 + P \cdot \Delta V_1)}$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект **изобарно-изотермического** процесса

$$\Delta H = Q/n \text{ кДж/моль - калориметр}$$

Химические процессы



экзотермические

эндотермические

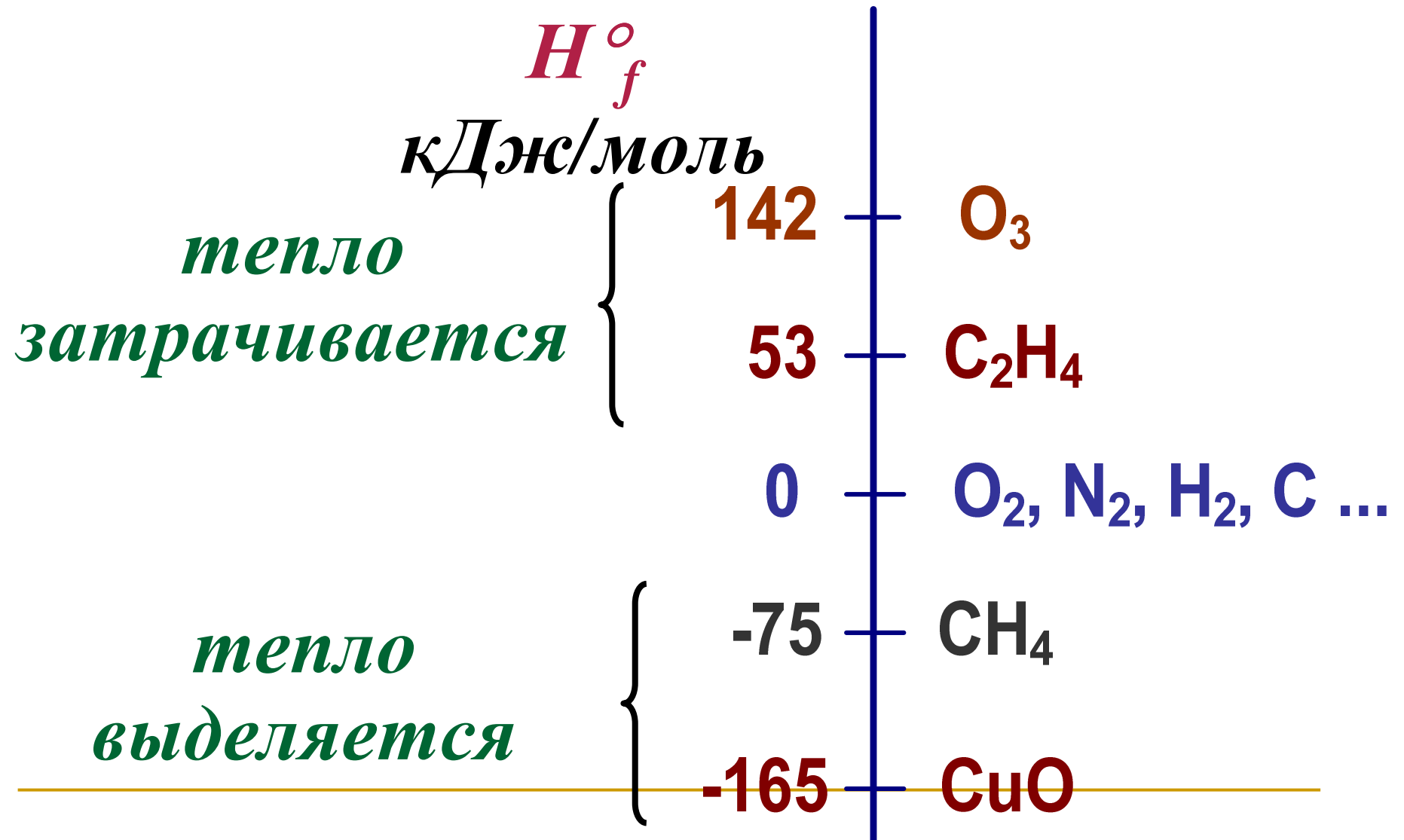
$$\Delta H < 0$$

$$\Delta H > 0$$

Энтальпия образования - изменение энтальпии при образовании 1 моля вещества *из простых веществ* в стандартном состоянии

- ✓ ***Энтальпия гидратации***
(растворение 1 моля в-ва в бесконечно большом кол-ве воды)
- ✓ ***Энтальпия крист. решетки***
(разрушение на ионы)

Энтальпия образования (*f – formation*)



Термохимическое уравнение



ΔH°_{298} кДж/моль

Стандартные условия: $T = 25^\circ\text{C}$

$T = 298 \text{ K}$

$\text{K} = (^\circ\text{C} + 273)$

ЗАКОН ГЕССА. 3 СЛЕДСТВИЯ

Закон Гесса

**Тепловой эффект хим. реакции в
изобарно-изотермических условиях
определяется разностью
энергетических состояний
продуктов и реагентов и не зависит
от пути реакции**

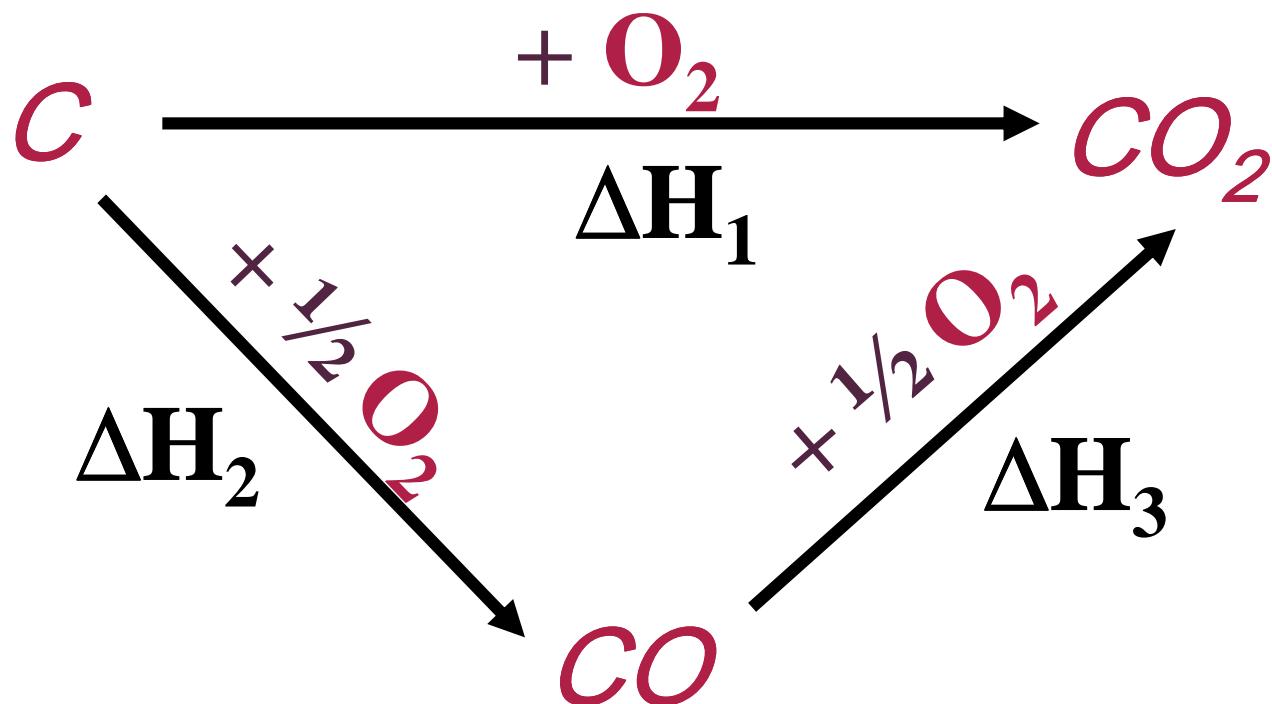
(Энтальпия – функция состояния!)

«Треугольник Гесса»

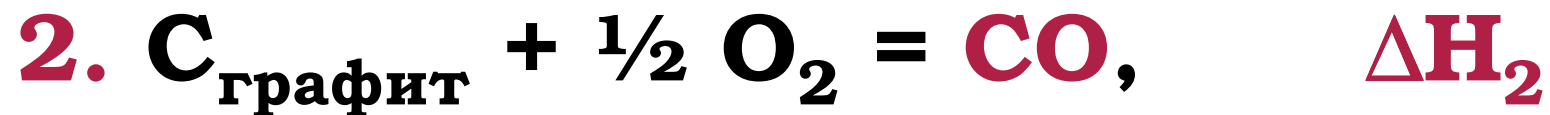
(получение CO_2)

1) в 1 стадию – *прямое окисление C*

2) в 2 стадии (*через получение CO*)



Получение CO₂

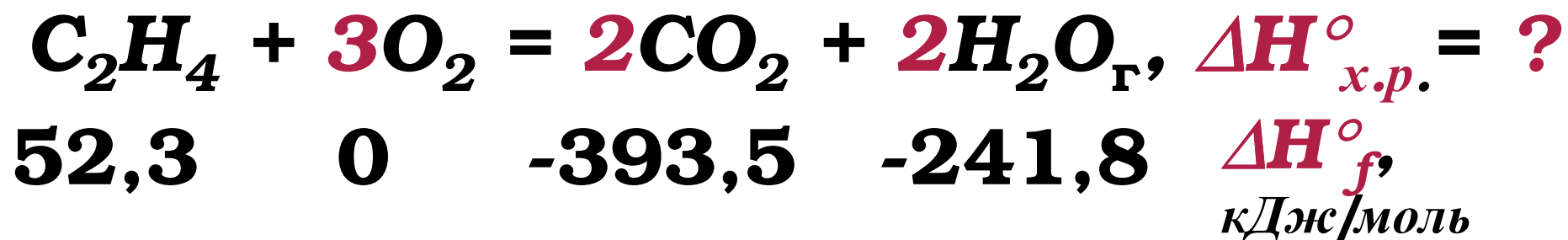


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

**Следствие I. Тепловой эффект
реакции равен разности энтальпий
образования продуктов и реагентов**

$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \underbrace{\sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{прод.}}}_{\text{продукты}} - \underbrace{\sum n_{\text{реаг.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{реаг.}}}_{\text{реагенты}}$$

Пример расчета



$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{исх.}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{x.p.} &= (2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot (-393,5)) - \\ &- (52,3 + 0) = -1322 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Следствие 2. Тепловой эффект реакции равен разности энтальпий сгорания продуктов и реагентов

Следствие 3. Термохимич. ур-я можно складывать и вычитать, умножать и делить, записывать справа налево, не смотря на подчас практическую неосуществимость некоторых реакций

ЭНТРОПИЯ

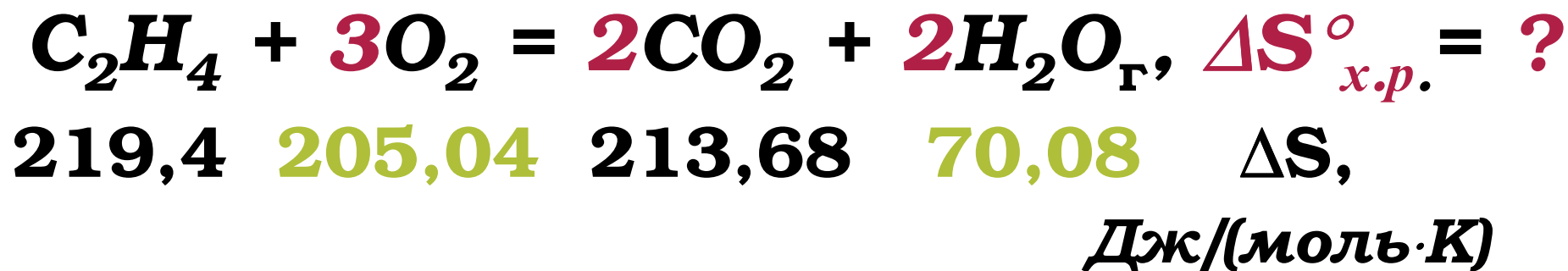
ТМД вероятность (**W**) – количество различных **перемещений** частей системы, **не изменяющих** состояние системы в целом
Определяет величину **энтропии (S)**:

S = R · ln W, Дж/(моль·К) - ур. Больцмана

S – **энтропия** (мера беспорядка системы)

$$\Delta S^{\circ}_{x.p.} = \underbrace{\sum n_{\text{прод.}} \cdot S^{\circ}_{\text{прод.}}}_{\text{продукты}} - \underbrace{\sum n_{\text{реаг.}} \cdot S^{\circ}_{\text{реаг.}}}_{\text{реагенты}}$$

Пример расчета



$$\Delta S_{x.p.}^\circ = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta S_{\text{прод.}}^\circ - \sum n_{\text{реаг.}} \cdot \Delta S_{\text{реаг.}}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.}^\circ &= (2 \cdot 70,08 + 2 \cdot 213,68) - \\ &\quad - (3 \cdot 205,04 + 219,4) = \\ &= - 267 \text{ Дж/(моль·К)} \end{aligned}$$

Энтропия характеризует тепловое движение атомов и молекул химической системы, энергию «бесполезного» теплового движения, которое не может быть превращено в полезную работу.

Увеличение S – уменьшение потенциала системы на величину $T \cdot \Delta S^\circ$

1. $S_{\text{газа}} \gg S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}$

2. Чем больше число атомов в молекуле тем больше S : $S(\text{O}_3) > S(\text{O}_2)$

3. В изолированной системе самопроизвольно идут процессы с

$$\Delta S > 0$$

Для самопроизвольного протекания реакции благоприятно

- Уменьшение энтальпии

$$\Delta H < 0 \quad \text{или} \quad \Delta H_{\text{прод}} < \Delta H_{\text{реаг}}$$

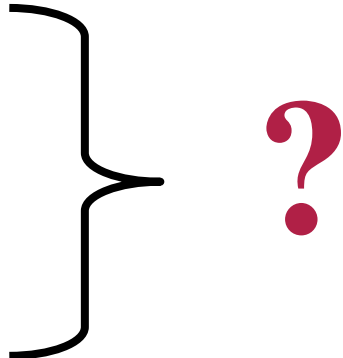
- Увеличение энтропии

$$\Delta S > 0 \quad \text{или} \quad \Delta S_{\text{прод}} > \Delta S_{\text{реаг}}$$

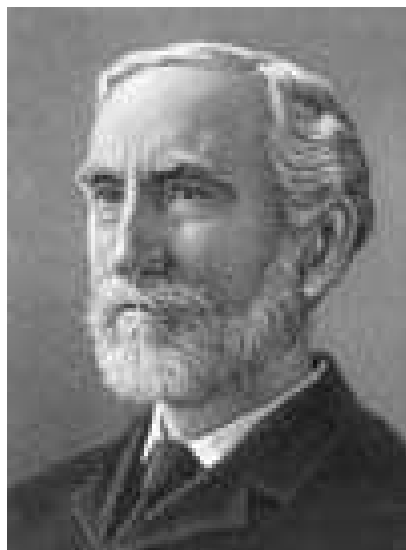
(II-й закон ТМД!)

Энергия Гиббса

Варианты изменения ΔH и ΔS :

- 1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ – процесс выгоден и протекает самопроизвольно**
 - 2. $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ – процесс не выгоден, не протекает самопроизвольно**
 - 3. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ – не ясно**
 - 4. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ – не ясно**
- 

Возможность самопроизвольного протекания реакции при $P, T = \text{const}$ определяет изменение энергии Гиббса (ΔG)



**Дж.-У. Гиббс
1839-1903**

11.12.2009

уравнение Гиббса

$$\Delta G_T = \Delta H^\circ_{\text{х.р.}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{х.р.}}$$

T - абсолютная температура, K

G - **изобарно-изотермический потенциал** (энергия Гиббса)

$\Delta G = G_{\text{прод}} - G_{\text{реак}}$ - изменение энергии

Гиббса – **критерий возможности х. р.**

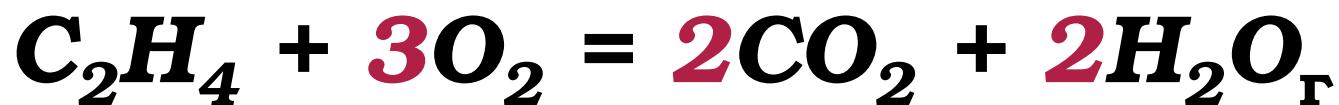
Если при данных P и T :

$\Delta G_T < 0 \Rightarrow$ **реакция возможна;**

$\Delta G_T > 0 \Rightarrow$ **реакция невозможна;**

$\Delta G_T = 0 \Rightarrow$ **равновесие**

Пример. Возможна ли реакция при $T = 127^{\circ}\text{C}$ (400 K)



$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = -1322 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = -267 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G_T = \Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{400} &= -1322000 - (-267) \cdot 400 = \\ &= -1215200 \text{ Дж}\end{aligned}$$

$$\Delta G < 0$$

\Rightarrow при $T = 400 \text{ K}$

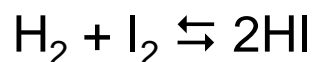
реакция возможна

Химическое равновесие

Обратимые и необратимые реакции

Химические реакции

обратимые



необратимые

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

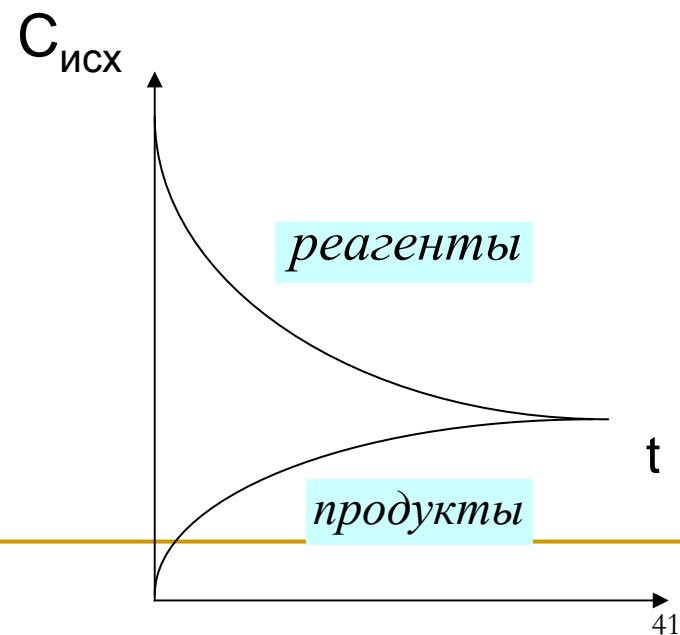
Реакции, которые могут протекать в двух противоположных направлениях с соизмеримыми скоростями, называются **обратимыми**.

Равновесным называется состояние системы, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени.

Виды равновесий

Истинное равновесие – это равновесие, которое характеризуется тремя признаками:

- **при отсутствии внешних воздействий** оно остается постоянным по времени;
- **при внешних воздействиях** ($P, T, c \dots$) состояние системы изменяется, но при восстановлении исходных условий оно восстанавливается (изменение **адекватно** воздействию);
- к состоянию истинного равновесия можно подойти **с двух сторон** (со стороны **продуктов** реакции и со стороны **исходных веществ**).



Виды равновесий

Заторможенное (ложное) равновесие – это неизменное во времени состояние системы, которое при изменении внешних условий начинает **необратимо изменяться**.

Примеры:

1. Взаимодействие железа с кислородом, **заторможенное оксидной плёнкой**
2. Разложение H_2O_2 на H_2O и O_2 , **заторможенное наличием высокой E_a**

Два подхода к анализу состояния равновесия

Термодинамический подход.

С точки зрения термодинамики

Состояние равновесия – это **предел**
убыли энергии Гиббса.

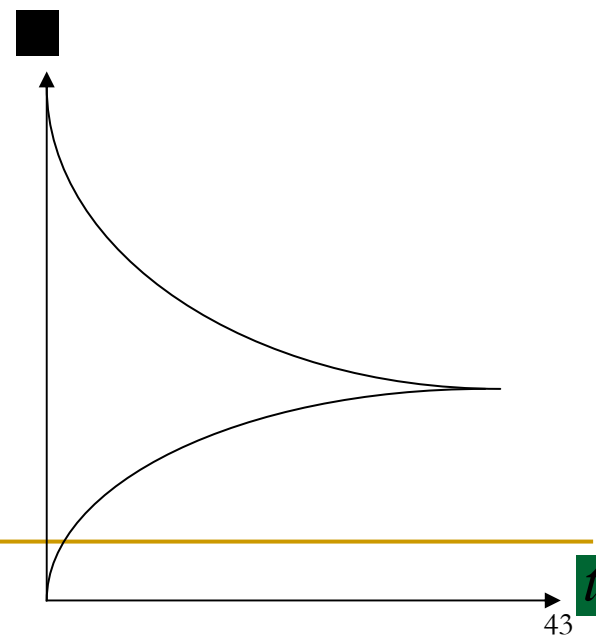
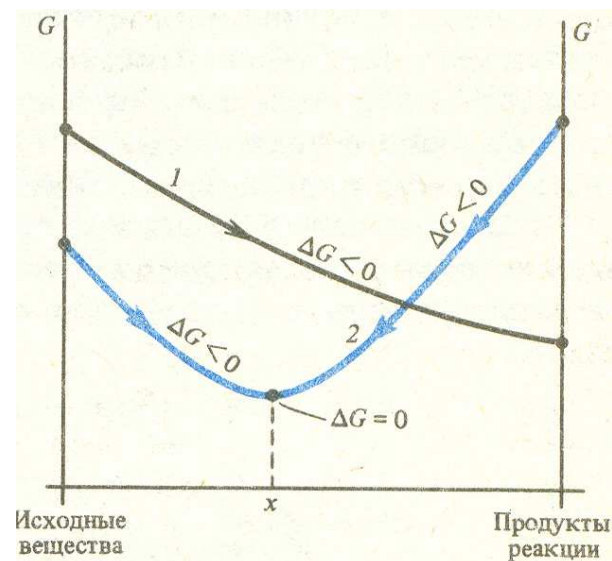
В состоянии истинного химического
равновесия:

$$\Delta G_T = 0$$

Кинетический подход.

С точки зрения кинетики равновесие –
это такое состояние, в котором
скорости **прямой** и **обратной** реакций
равны:

$$\vec{v} = \vec{v}$$



Закон действующих масс

В 1867 году норвежские учёные **Гульдберг и Вааге** сформулировали закон действующих масс (ЗДМ):

при постоянной температуре и давлении отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в соответствующих степенях, является постоянной величиной, называемой константой равновесия.

Константа равновесия

Запишем химическую реакцию в общем виде:



Применим к реакции закон действующих масс и запишем выражение константы равновесия:

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Если вещества – газы, то константа равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

p – парциальное давление газа.

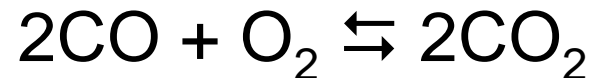
Константа равновесия

Связь между K_c и K_p можно выразить соотношением:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции.

Например, при протекании реакции:



$$\Delta n = 1,$$

следовательно, $K_p = K_c \cdot RT$.

(Это следует из ур.М.-К: $pV = \nu RT$; $p = cRT$ – с подстановкой в ЗДМ)

Константа равновесия

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации веществ в газообразном и растворённом состояниях.

Например, для реакции $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Константа равновесия характеризует *полноту* протекания обратимой реакции.

Если $K \ll 1$, то прямая реакция практически не протекает.

Если $K \gg 1$, то реакция идёт практически до конца, то есть равновесие смещено вправо.

Изотерма химической реакции.

Для любого химического превращения связь между энергией Гиббса в стандартном состоянии (ΔG_T°) и энергией Гиббса при любых других условиях (ΔG_T) определяется уравнением:

где Π – это произведение концентраций, то есть отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ **в неравновесных условиях.**

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \Pi$$

В состоянии равновесия $\Delta G_T = 0$ и произведение концентраций Π становится равным **константе равновесия (K)**. Преобразованное уравнение имеет следующий вид:

(уравнение изотермы х.р.)

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$$

Зависимость константы равновесия от температуры

Из уравнения изотермы следует:

$$RT \ln K = -\Delta H_T^\circ + T \cdot \Delta S_T^\circ \text{ или}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

Интегральная форма уравнения Вант-Гоффа показывает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении.

Т.к. $\Delta S_T^\circ/R$ – величина **постоянная** при небольших изменениях температуры, то

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \text{const.}$$

Из уравнения следует, что константа равновесия **увеличивается** с повышением температуры для эндотермического процесса, и **уменьшается** – для экзо...

Принцип Ле Шателье

В 1884 г. Ле Шателье сформулировал общий принцип смещения равновесия:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, подействовать извне, то равновесие смещается в сторону уменьшения произведённого воздействия.

Из принципа следует, что:

- увеличение температуры смещает равновесие в сторону протекания **эндотермического** процесса;
- увеличение давления (для газофазных реакций) смещает равновесие в сторону **меньшего** объема;
- увеличение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону **образования** продуктов реакции и наоборот.

Литература:

- **Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия, Томск, 2005, С. 91 - 105.**
- **Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия, М. 1987 и далее**
- **Семенов И.Н., Перфилова И.Л.. Химия, 2000, С. 145 - 161.**