

Элементы химической термодинамики

Основные понятия ТМД

Энтальпия.

Закон Гесса. 3 следствия.

Энтропия.

Энергия Гиббса.

19.08.2008

1

2.

Химическая реакция



Перегруппировка атомов



Изменение энергии



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

19.08.2008

2

3.



Термодинамика – наука о закономерностях _____ 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 _____

19.08.2008

3

4.

Вопросы ТМД:

- ✓ **Переходы энергии из _____**
- ✓ _____
- ✓ **Энергетические эффекты _____**
- ✓ **Возможность, направление и пределы _____ протекания процессов в заданных условиях**

19.08.2008

4

5.

**Термохимия – раздел ТМД,
изучающий тепловые эффекты
химических реакций**

Тепловые эффекты зависят от:

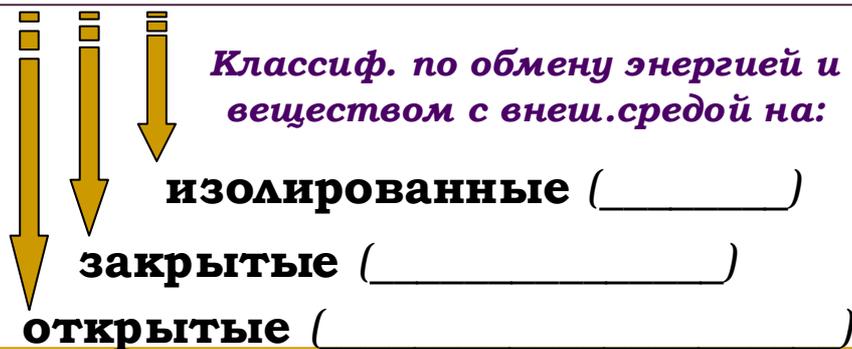
- ❖ _____
- ❖ _____
- ❖ _____

19.08.2008

5

6. **Основные понятия и определения ТМД**
7.

ТМД система - объект тмд. исследования,
система, выделенная из окр. мира _____
_____ границами



19.08.2008

7

8.

ТМД системы

↓ по количеству фаз ↓

ГОМОГЕННЫЕ
СИСТЕМЫ
(ж+ж, г+г)

гетерогенные
СИСТЕМЫ
(г+ж, г+тв)

Фаза – часть _____, однородная
во всех ее точках _____
_____, отделенная от
окружения _____

19.08.2008

8

9.

Свойства системы

1) **экстенсивные** (_____)

2) **интенсивные** (_____)

Состояние тмд системы

– это _____ её свойств

Например, для газа

_____ –

ВЗАИМОСВЯЗЬ СВ-В :

$$P \cdot V = \text{---}$$

09.09.2008

9

10.

Функции состояния – такие тмд функции, значения которых зависят только от _____ и не зависят от _____ между состояниями.

Тмд параметры – непосредственно измеримые свойства: **масса** (___), **температура** (___), **объем** (___), **давление** (___), **концентрация** (___) ...

19.08.2008

10

11.

Внутренняя энергия (U) – функция состояния, характеризующая _____

(*абсолютное значение* _____)

Тмд процесс – изменение состояния системы с изменением _____ (ΔT , ΔP и т.д.)

19.08.2008

11

12.

ТМД процесс

T = const – _____

V = const – _____

P = const – _____

P, T = const – _____

_____

19.08.2008

12

13

Удельная теплоемкость - тепловая энергия, приведенная к _____

$Q =$ _____

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

“**4200 Дж** _____”

09.09.2008

13

14.



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

Дж. Блэк
(1728-1799)

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

19.08.2008

14

15 ЭНТАЛЬПИЯ

16.

I-ый Закон термодинамики

Энергия не исчезает и не возникает
ниоткуда, она _____ из одной
формы в другу в _____

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

Q - _____

U - _____

A - _____

19.08.2008

16

17

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

$$Q_V = \underline{\hspace{2cm}}$$

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

$$Q_P = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$Q_P = \underline{\hspace{4cm}}$$

$$Q_P = \underline{\hspace{4cm}}$$



$$Q_P = \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}}$$

18

Изменение энтальпии (ΔH) – тепловой эффект _____ процесса

$$\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ кДж/моль - калориметр}$$

Химические процессы



экзотермические

эндотермические

$$\Delta H \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\Delta H \underline{\hspace{2cm}}$$

19

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

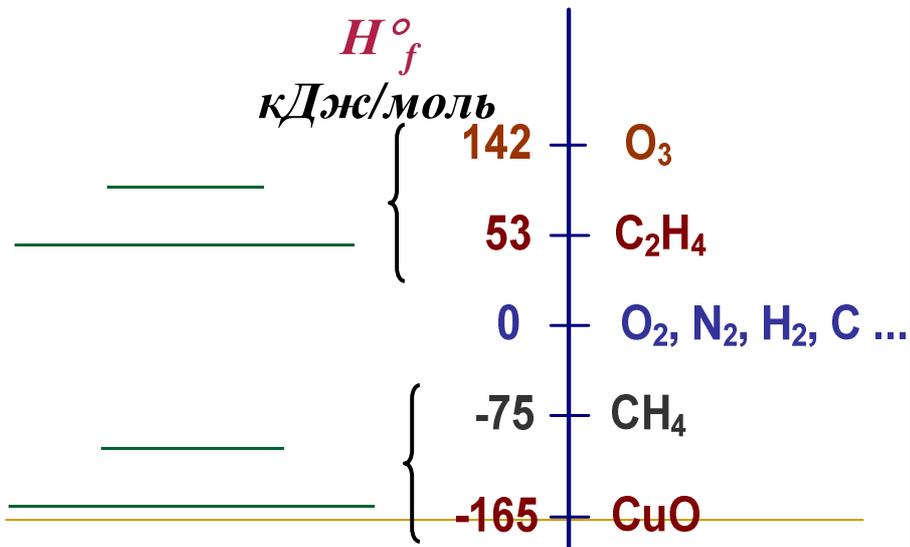
- ✓ **Энтальпия гидратации**
(растворение 1 моля в-ва в _____ кол-ве воды)
- ✓ **Энтальпия крист. решетки**
(разрушение на _____)

20.08.2008

19

20

Энтальпия образования (*f – formation*)



20.08.2008

20

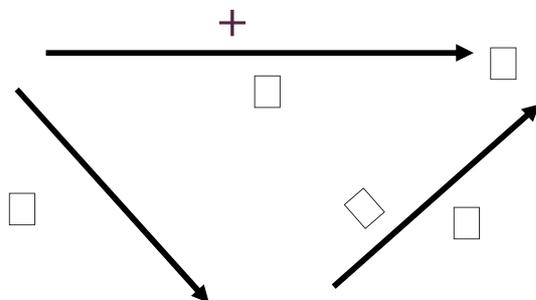
21

«Треугольник Гесса»

(получение CO_2)

1) в 1 стадию (_____)

2) в 2 стадии – _____ окисление _____

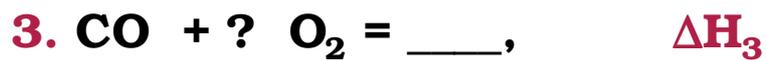
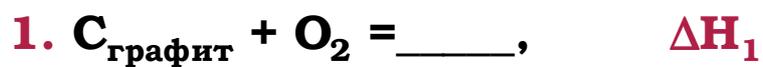


20.08.2008

24

25

Получение CO_2



$$\Delta H_1 = \text{_____} - \text{_____}$$

20.08.2008

25

26

Следствие I. Тепловой эффект реакции равен разности _____
 _____ продуктов и реагентов

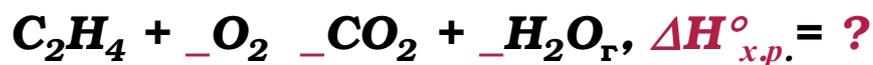
$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = \underbrace{\sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{прод.}}}_{\text{_____}} - \underbrace{\sum n_{\text{реаг.}} \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{реаг.}}}_{\text{_____}}$$

20.08.2008

26

27

Пример расчета



52,3 0 -393,5 -241,8 ΔH°_f ,
 кДж/моль

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

$$\Delta H^{\circ}_{x.p.} = (\text{_____} + \text{_____}) -$$

$$- (\text{_____} + \text{_____}) = \text{_____} \text{ кДж}$$

20.08.2008

27

28

Следствие 2. Тепловой эффект реакции равен разности _____
 _____ продуктов и реагентов

Следствие 3. Термохимич. ур-я можно _____,
 _____, не смотря на подчас практическую неосуществимость _____ реакций

29. ЭНТРОПИЯ

30.

ТМД вероятность (W) – количество различных _____ частей системы, _____ состояние системы в целом
 Определяет величину _____ (**S**):

S = _____, _____ – ур. Больцмана

S – энтропия (мера беспорядка системы)

$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{продукты}} - \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{реагенты}}$

31
 32

Энтропия характеризует _____ химической системы, энергию _____ движения, которое не может быть превращено в _____. Увеличение S – уменьшение потенциала системы на величину _____

1. $S_{\text{газа}} \text{ --- } S_{\text{ж}} \text{ --- } S_{\text{тв}}$

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

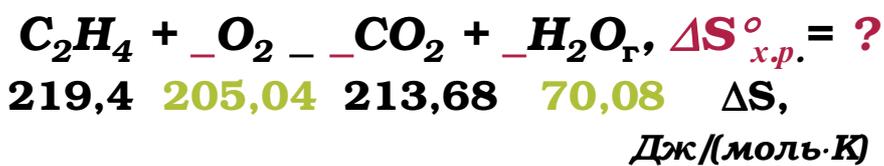
3. В _____ системе самопроизвольно идут процессы с $\Delta S \text{ --- } 0$

20.08.2008

32

33

Пример расчета



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

$$\Delta S^{\circ}_{\text{x.p.}} = (\text{---} + \text{---}) - (\text{---} + \text{---}) =$$

20.08.2008

31

34 Энергия Гиббса

35

Варианты изменения ΔH и ΔS :

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ – процесс _____
и протекает _____

2. $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ – процесс _____

3. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ – _____
4. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ – _____

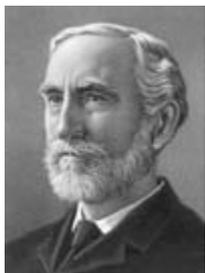
} ?

20.08.2008

35

36

Возможность самопроизвольного протекания реакции при $T = \text{const}$ определяет _____ (ΔG)



Дж.-У. Гиббс
1839-1903

20.08.2008

уравнение Гиббса

$$\Delta G_T = \underline{\hspace{10em}}$$

T - абсолютная температура, K

36

37

G - _____

(энергия Гиббса)

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

Гиббса - _____

Если при данных и :

$\Delta G_T < 0 \Rightarrow$ реакция _____;

$\Delta G_T > 0 \Rightarrow$ реакция _____;

$\Delta G_T = 0 \Rightarrow$ _____

20.08.2008

37

38

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



$$\Delta H_{x.p.}^\circ = -1322 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{x.p.}^\circ = -267 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta G_T = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{400} &= - \underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}} = \\ &= - \underline{\hspace{2cm}} \text{ Дж} \end{aligned}$$

$\Delta G \underline{\hspace{0.5cm}} 0 \Rightarrow$ при $T = 400 \text{ К}$ реакция _____

20.08.2008

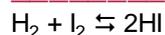
38

39. Химическое равновесие

40.

Обратимые и необратимые реакции

Химические реакции



- 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 _____,

Равновесным называется состояние системы, которое при постоянных внешних условиях _____

22.08.2008

40

41

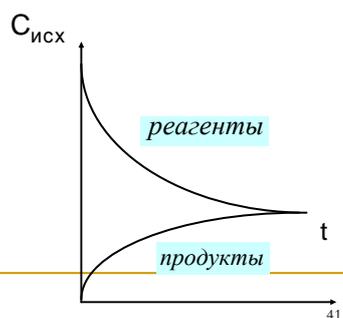
Виды равновесий

Истинное равновесие – это равновесие, которое характеризуется тремя признаками:

■ _____ оно остается постоянным по времени;

■ _____ (P, T, c ...) состояние системы изменяется, но при восстановлении исходных условий оно восстанавливается (изменение адекватно воздействию);

■ к состоянию истинного равновесия можно подойти _____ (со стороны _____ реакции и со стороны _____).



22.08.2008

41

42

Виды равновесий

Заторможенное (ложное) равновесие – это _____ состояние системы, которое при изменении внешних условий начинает _____.

Примеры:

1. Взаимодействие железа с кислородом,

2. Разложение H_2O_2 на H_2O и O_2 ,

22.08.2008

42

43.

Два подхода к анализу состояния равновесия

Термодинамический подход.

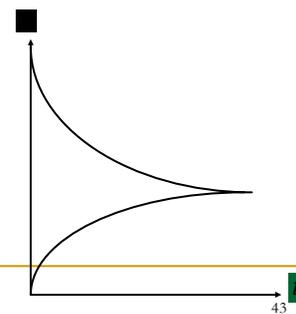
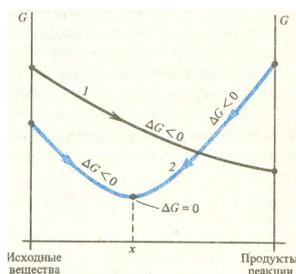
С точки зрения термодинамики

Состояние равновесия – это _____

В состоянии истинного химического равновесия:

Кинетический подход

С точки зрения кинетики равновесие – это такое состояние, в котором скорости _____ равны:



22.08.2008

43

44

Закон действующих масс

В 1867 году норвежские учёные _____
сформулировали закон действующих масс (ЗДМ):
**при постоянной температуре и давлении
отношение произведения концентраций
_____ в степенях, равных
стехиометрическим коэффициентам, к
произведению концентраций _____
в соответствующих степенях, является
постоянной величиной, называемой _____**

45

Константа равновесия

Запишем химическую реакцию в общем виде:

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

Если вещества – газы, то константа равновесия имеет вид:

p – парциальное давление газа.

46

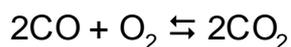
Константа равновесия

Связь между K_c и K_p можно выразить соотношением:

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

где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции.

Например, при протекании реакции:



$$\Delta n = \underline{\quad},$$

следовательно, $\underline{\hspace{2cm}}$.

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

47

Константа равновесия

Константа равновесия зависит от $\underline{\hspace{2cm}}$ веществ и **температуры**, но не зависит от $\underline{\hspace{2cm}}$.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации веществ $\underline{\hspace{2cm}}$ и $\underline{\hspace{2cm}}$ состояниях.

Например, для реакции $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ константа равновесия имеет вид:

Константа равновесия характеризует $\underline{\hspace{2cm}}$ протекания обратимой реакции.

Если $K \ll 1$, то прямая реакция практически $\underline{\hspace{2cm}}$.

Если $K \gg 1$, то реакция идёт практически $\underline{\hspace{2cm}}$, то есть равновесие смещено $\underline{\hspace{2cm}}$.

48

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 P – это _____, то есть отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ _____

В состоянии равновесия $\Delta G_T = 0$ и произведение концентраций P становится равным _____. Преобразованное уравнение имеет следующий вид:

(уравнение изотермы х.р.)

49

Зависимость константы равновесия от температуры

Из уравнения изотермы следует:

$$RT \ln K = -\Delta H^\circ_T + T \cdot \Delta S^\circ_T \text{ или}$$

Интегральная форма уравнения Вант-Гоффа показывает зависимость константы равновесия _____

Т.к. $\Delta S^\circ_T/R$ – величина _____ при небольших изменениях температуры, то

Из уравнения следует, что константа равновесия _____ с повышением температуры для эндотермического процесса, и _____ – 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 _____ произведённого воздействия.

Из принципа следует, что:

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

50

51

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.**