

Лекция 5
Химическая
термодинамика

План лекции

1. Основные понятия
2. Классификация химических процессов
3. 1-й закон термодинамики
4. Термохимия
5. 2-й закон термодинамики

Основные понятия

■ **Термодинамика (ТМД)** - это наука о взаимных превращениях различных видов энергии. Та часть ТМД, которая изучает химические реакции, называется химической ТМД.

■ **Система** - это вещество или совокупность веществ, мысленно или реально отграниченных от внешней среды

Разновидности систем

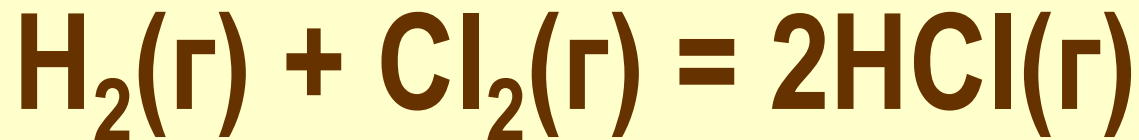
- **Открытые системы** имеют массообмен и теплообмен с окружающей средой
- **Закрытые системы** обмениваются энергией, но не обмениваются веществом
- **Изолированные системы** - тепло- и массообмена нет

ФАЗА

- Это часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела

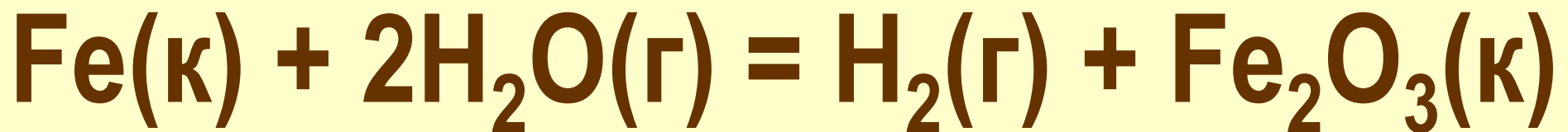
■ Гомогенные (однофазные) системы

- все в-ва системы в одном агрегатном состоянии



■ Гетерогенные (многофазные)

системы - в-ва находятся в разных агрегатных состояниях



- **Параметры состояния** -это свойства системы. Изменение параметров ведет к изменению состояния системы (P, T, V, C)
- **Функции состояния** - т/д величины, характеризующие энергетические изменения системы
- **Функции состояния:**
 - внутренняя энергия (U)
 - энтальпия (H)
 - энтропия (S)
 - свободная энергия (G)

Классификация процессов по условиям протекания

Параметры	Процесс
температура (Т) давление (Р) объем(V)	изотермический изобарный изохорный

Классификация процессов по знаку

- **Эндотермический процесс** - система получает тепло (+)
- **Экзотермический процесс** - система отдает тепло (-)

Классификация процессов по принципу самопроизвольности

- Изобарно-изотермический потенциал (ΔG) - критерий направления процессов

$\Delta G < 0$ - самопроизвольный процесс

$\Delta G > 0$ - несамопроизвольный процесс

$\Delta G = 0$ - состояние равновесия

1-й закон термодинамики

- Кол-во энергии, выделяющейся или поглощающейся в процессе, равно изменению ее внутренней энергии
- Если энергия (ΔU) выделяется (поглощается) в виде тепловой (Q) и нетепловой энергии (A), то:

$$Q = \Delta U + A$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ - изменение внутренней энергии системы

Тепловой эффект и работа

- Тепловой эффект (Q) р-ции может быть измерен при пост. объеме (Q_v) или пост. давлении (Q_p) и обычно измеряется в изотерм-х условиях
- В хим. реакциях нетепловая энергия (работа) получается за счет изменения объема:

$$A = p\Delta V, \text{ где } \Delta V = V_2 - V_1$$

Изменение внутренней энергии

- В **изохорном** процессе: $\Delta U = Q_v$
изменение внутр. энергии
происходит в виде теплового
эффекта, т. к.:

$$A = p\Delta V = 0$$

- В **изобарном** процессе $\Delta U = Q_p - p\Delta V$
кроме теплового эффекта,
совершается механическая работа
 $p\Delta V$ взаимодействия системы с
внешней средой

Энтальпия процесса

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

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$U + pV = H$$

H - энтальпия процесса:

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

- ΔH - это изменение внутренней энергии с учетом работы на которую способна система

Ед. измер. $\left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$

Энтальпия процесса при низких температурах

$$Q_p = Q_v + p\Delta V \text{ т.к. } pV = nRT$$

$$Q_p = Q_v + nRT$$

$$\Delta H = Q_p = Q_v = \Delta U$$

т.к. при низких темп-рах величина nRT мала,

при высоких температурах величина nRT становится значимой

**Абсолютное значение
энергии (U, H)
образования вещества
не может быть
измерено !!!**

Энтальпия образования простого вещества

■ Изменение энтальпии образования всех простых веществ в их стандартном состоянии принимаются равными нулю:

■ $\Delta H_f^0(\text{N}_2, \text{газ}) = 0$; $\Delta H_f^0(\text{C}_{\text{графит}}) = 0$

■ Стандартное состояние:

$P = 101,3 \text{ кПа}$

$n = 1 \text{ моль}$

для р-ров конц-я - 1 моль/л

T - любая, при которой в-во может существовать **Стандартные**

условия:

$P = 101,3 \text{ кПа}$

$T = 298,15 \text{ К } (25^\circ\text{C})$

$n = 1 \text{ моль}$

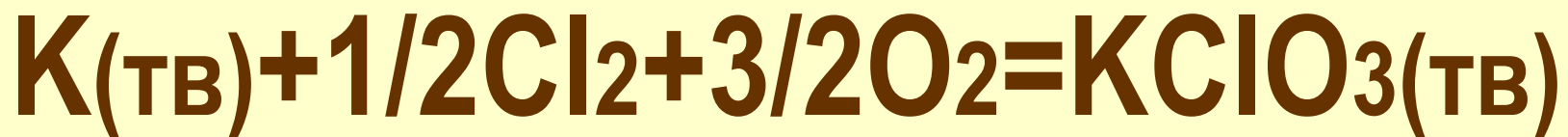
для р-ров конц-я - 1 моль/л

Калориметрический метод определения ΔH_f°



■ **Стандартные состояния**
сложных в-в соответствуют
образованию их из простых
веществ (даже если в-во не
может быть получено таким
путем)

■ **Например:**

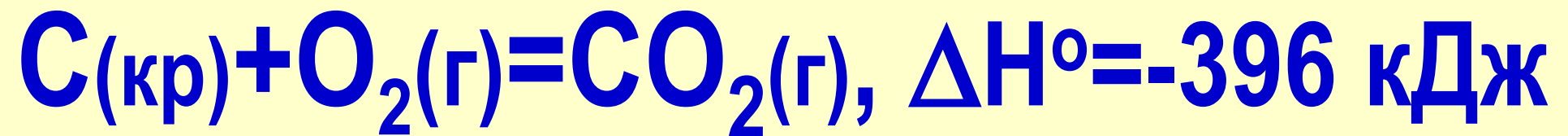


$$\Delta H_f^{\circ} = -39,1 \text{ кДж/моль}$$

Термохимия

Термохимия - раздел
термодинамики,
изучающий выделение
и поглощение тепла в
химических реакциях

◆ **Термохимические уравнения**
реакций - уравнения, в которых
указан тепловой эффект, условия
реакций и агрегатные состояния
веществ



указывают:

$Q_p = \Delta H^\circ$ (при P и T const), или

$Q_v = \Delta U^\circ$ (при P и V const)

Закон Гесса

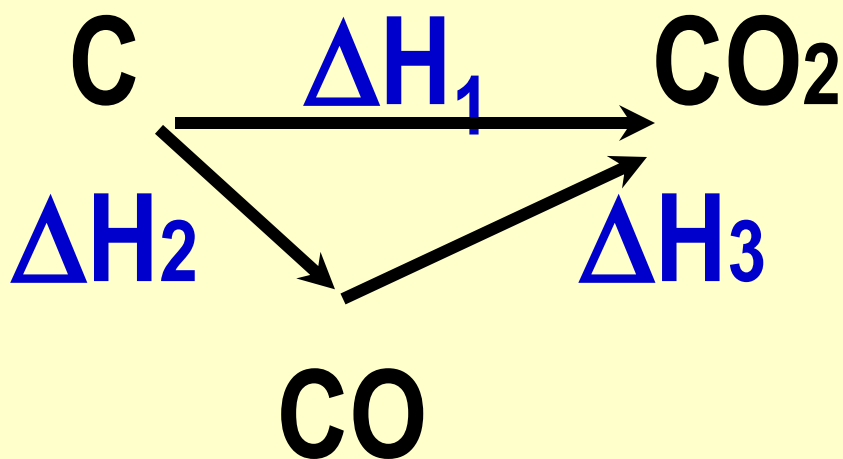
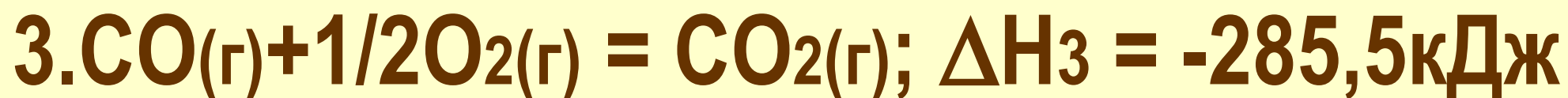
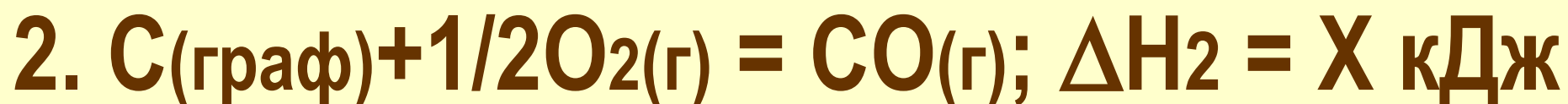
Г. И. Гесс в 1841г.

Тепловой эффект реакции является функцией состояния и не зависит от пути протекания процесса

Он определяется только начальным и конечным состояниями системы

Графическое и алгебраическое представление закона Гесса

■ Образование CO_2 из C и O_2 можно представить так:



Из закона Гесса следует, что

$$p(2)+p(3) = p(1)$$

$$\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = \Delta H_1^0$$

Следовательно,

$$\Delta H_1^0 - \Delta H_3^0 = \Delta H_2^0$$

$$- 396 - (-285,5) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

Следствия из закона Гесса

1-е следствие

- Изменение энтальпии (тепловой эффект) химического процесса равно сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образования реагентов

$$\Delta H_{\text{хр}} = \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_{\text{исх}}$$



Для изобарного процесса:

$$\Delta H_{\text{хр}} = [c\Delta H_{f,c}^{\circ} + d\Delta H_{f,D}^{\circ}] - [a\Delta H_{f,A}^{\circ} + b\Delta H_{f,B}^{\circ}]$$

Для изохорного процесса:

$$\Delta U_{\text{хр}} = [c\Delta U_{f,c}^{\circ} + d\Delta U_{f,D}^{\circ}] - [a\Delta U_{f,A}^{\circ} + b\Delta U_{f,B}^{\circ}]$$

2-е следствие (для органических веществ)

- Тепловой эффект орг-й реакции равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов

$$\Delta H_{\text{хр}} = \sum n_{\text{исх}} \cdot \Delta H_{\text{исх}}^{\text{сг}} - \sum n_{\text{прод}} \cdot \Delta H_{\text{исх}}^{\text{сг}}$$

Закон Лавуазье-Лапласа

- Энтальпия разложения хим. соединения равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования при одинаковых условиях

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

Тест

■ При взаимодействии 10 г кальция с кислородом выделилось 160 кДж тепла.

Вычислите:

■ стандартную энтальпию образования оксида кальция (кДж/моль)

ЭНТРОПИЯ

- Т/д рассматривает системы, состоящие из множества микрочастиц
- Микрочастицы находятся в постоянном движении
- Эти движения определяют все функции и параметры систем и называются **т/д вероятностью системы (W)**
- Т/д-я вероятность является мерой беспорядка в системе

- Больцманом введено понятие энтропии

$$S = R \ln W \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

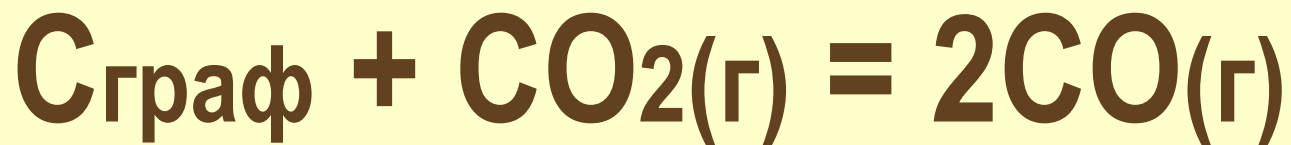
Энтропия - мера беспорядка

- S растет с ростом T и при переходах $T \text{в} \longrightarrow \text{Ж} \longrightarrow \Gamma$
- S ум-ся при понижении T , превращаясь в 0 при $T = 0 \text{ К}$ для идеального кристалла (третий закон термодинамики)

Энтропия образования вещества

- Стандартная энтропия образования вещества (S_f^0) это энтропия при $P = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$, концентрации 1 моль/л
- В отличие от других т/д функций энтропия может быть определена по абсолютной величине

Вычисление изменения энтропии реакции



$$S^{\circ} \frac{\text{Дж}}{f \text{ моль} \cdot \text{К}} \quad 6 \quad 214 \quad 198$$

$$\Delta S_p = \sum n_{\text{прод}} \cdot S^{\circ}_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}} \cdot S^{\circ}_{\text{исх}}$$

$$\Delta S_p = 2 \cdot 198 - 6 \cdot 214 = 176 \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Закономерности изменения энтропии

- $S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$
- S растет при растрв-ии твердого или жидкого вещества и ум-ся при растворении газа
- S растет с увеличением массы

- **S** тем меньше, чем прочнее химические связи, чем больше твердость вещества
- **S** растет с усложнением состава структурных единиц вещества
- **S** простых в-в и однотипных соединений является периодическим свойством

2-й закон термодинамики

■ В изолированной системе самопроизвольно идут только те процессы, в которых энтропия **ув-ся**

или

■ Во Вселенной любые процессы сопровождаются **ростом беспорядка** в ней

■ Самопроизвольные процессы, происходящие на макроуровне идут с потерей части энергии на бесполезное нагревание системы, т. е. на беспорядочное движение микрочастиц:

$$\Delta S > \Delta H/T$$

Термодинамическое равновесие

- В обратимом процессе в бесполезное тепло переходит наименьшее количество энергии

$$\Delta H = T\Delta S$$

- ΔH - энтальпийный фактор (разрыв и образование хим. связей)
- $T\Delta S$ - энтропийный фактор (потеря энергии, связанная с хаотическим движением частиц в равновесных условиях)

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

Энергия Гиббса
Свободная энергия
Изобарно-изотермический потенциал

кДж

МОЛЬ

**Изменение энергии Гиббса - критерий
направленности процесса**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ или } G = H - TS$$

**ΔG - это max полезная работа,
которая может быть произведена
системой в самопроизвольном
процессе и хар-ет отклонение
системы от равновесия**

Критерий направленности процессов

■ Равновесие

$$\Delta G = 0; \quad \Delta H = T\Delta S$$

■ Самопроизвольный процесс

$$\Delta G < 0; \quad \Delta H - T\Delta S < 0$$

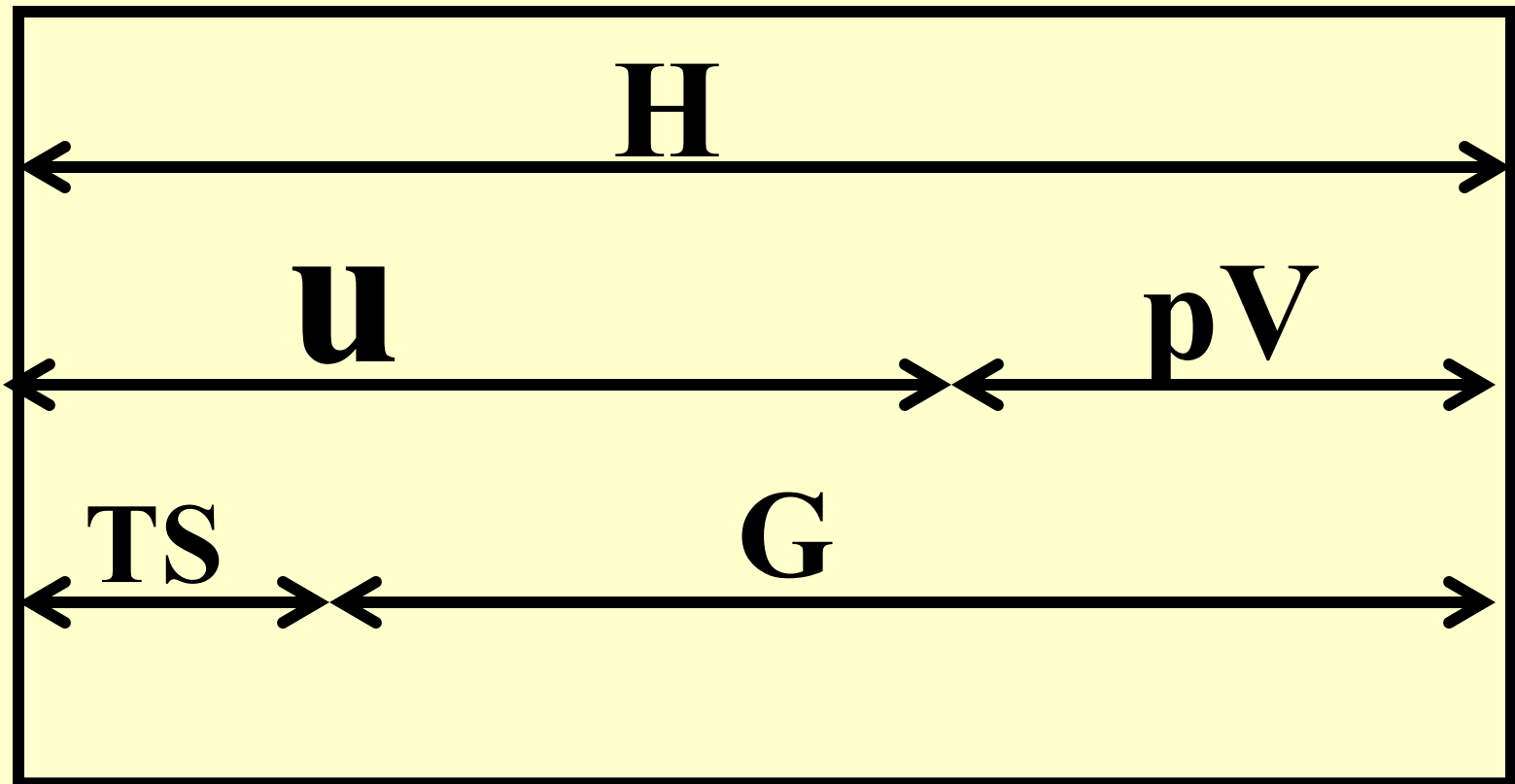
■ Несамостоятельный процесс

$$\Delta G > 0; \quad \Delta H - T\Delta S > 0$$

Влияние отдельных факторов на изменение энергии Гиббса

ΔH	ΔS	ΔG	Направление
<0	>0	<0	Возможна при любой t°
>0	<0	>0	Невозможна при любой t°
<0	<0	<0 и >0	Возможна при низкой t°
>0	>0	>0 и <0	Возможна при высоких t°

Взаимосвязь между т/д функциями



Зависимость ΔG от концентрации (уравнение Вант-Гоффа)

$$\Delta G_T = \Delta G^o_T + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots}$$

[C], [D]- концентрации продуктов

[A], [B]- концентрации реагентов

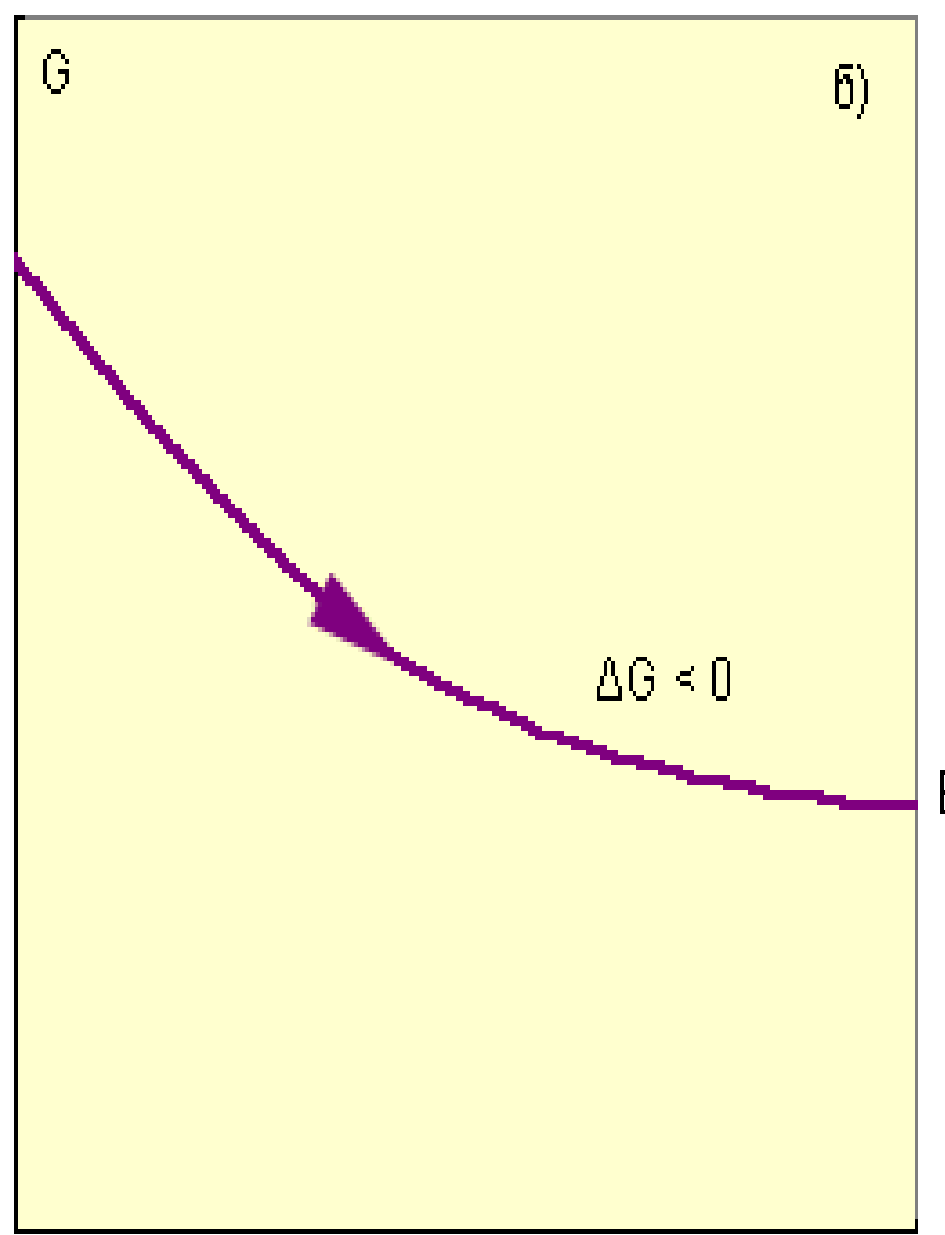
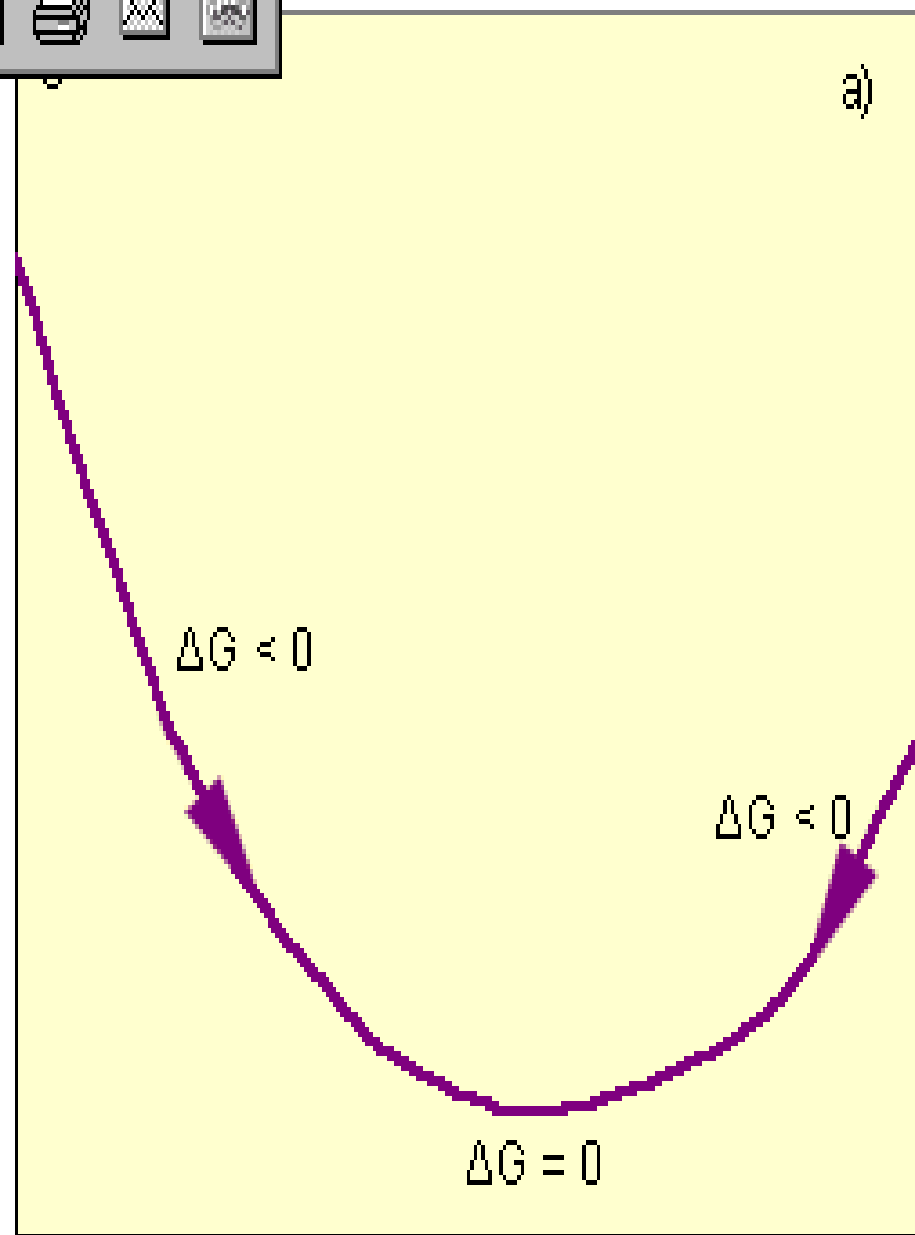
a, b, c, d -стех-е коэфф-ты

■ $\Delta G = 0, \quad \Delta G^0_T = - RT \ln K$

$$K = \frac{[C]_{\text{равн}}^c \cdot [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a \cdot [B]_{\text{равн}}^b}$$

■ **K – константа равновесия**

■ **[A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации**



Взаимосвязь K с ΔH^0 и ΔS^0

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$$

- $\Delta H > 0$ повышение температуры сдвигает равновесие вправо (увеличение K); это соответствует принципу Ле-Шателье

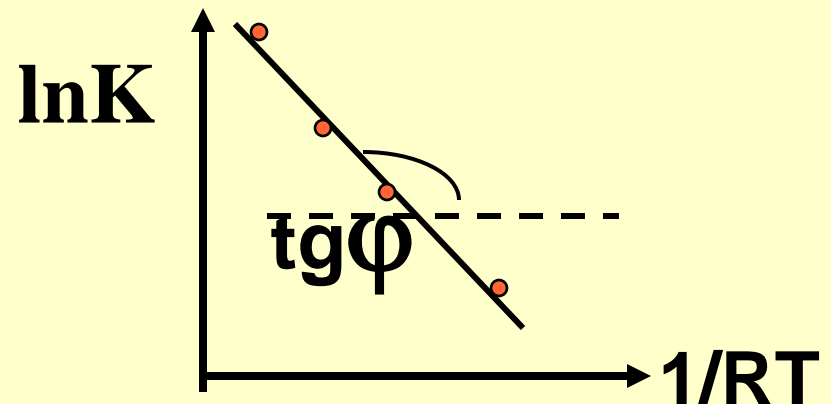
Определение ΔG

Зная равновесные концентрации реагентов и продуктов (т. е. K) при различных t^0 -рах, можно определить ΔG по уравнению:

$$\Delta G^o = -RT \ln K$$

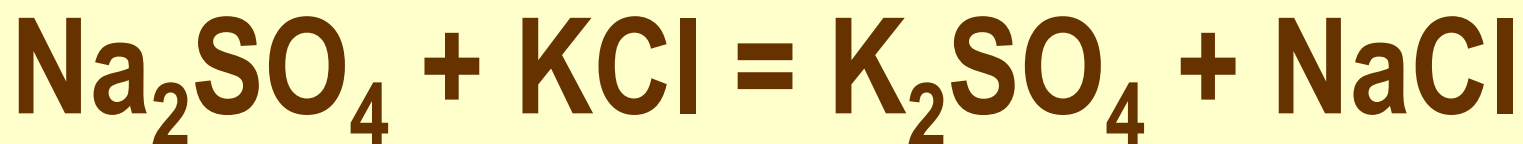
или графически как тангенс угла наклона в координатах:

- $\ln K = -\frac{\Delta G^o}{RT}$



Обратимые и необратимые реакции

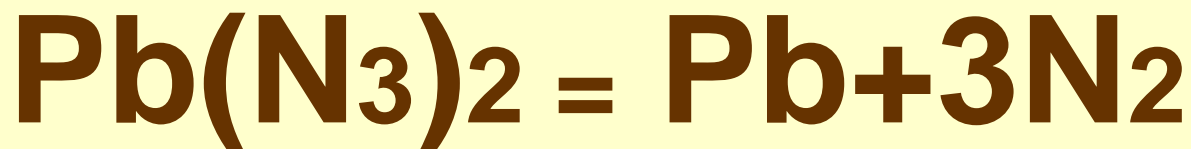
■ обратимые реакции



■ практически необратимые

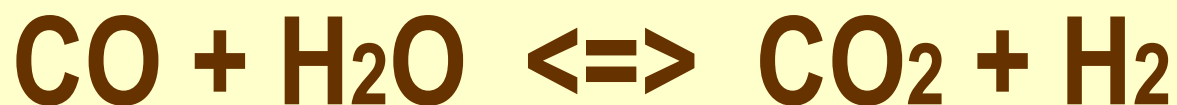


■ совершенно необратимые



Равновесие

- Система находится в состоянии равновесия, если скорости прямой и обратной реакции одинаковы
- Например, эквимольная (одинаковые концентрации) смесь CO, H₂O, CO₂ и H₂ находится в состоянии равновесия при 810°C



Истинное равновесие

характеризуется:

- 1) неизменностью во времени при отсутствии внешних воздействий**
- 2) его характеристики меняются при внешних воздействиях, сколь малыми они не были бы**
- 3) равновесие одинаково независимо от того, с какой стороны подходить к нему**

Стационарное и кажущееся равновесие

- Стационарное равновесие поддерживается за счет внешнего воздействия
- Кажущееся равновесие отличается тем, что оно неизменно во времени
- Например, смесь H_2 и O_2 практически бесконечно может находиться в неизменном, состоянии, т.к. это равновесие не истинное, раз начавшись процесс идет быстро и до конца

Константа равновесия



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

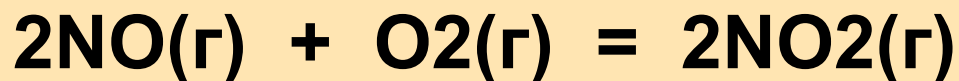
- Константа равновесия не зависит от концентрации веществ
- K зависит от темп-ры, ув-ся для эндотермических и ум-ся для экзотермических реакций

Принцип подвижного равновесия (принцип Ле-Шателье)

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия производится внешнее воздействие, то изменения, происходящие в системе, ослабляют это воздействие

Тест

■ По уравнению реакции и термодинамическим константам веществ



■ ΔH_f° , кДж/моль	91,3	0	34,2
■ S° , Дж/(моль·К)	210,6	205,0	240,0

определите для температуры 300 К

■ энергию Гиббса (кДж);

■ направление протекания реакции: (1 – вправо, 2 – влево, 3 – состояние равновесия)