

Лекция № 3

Химическая термодинамика

Термодинамика

therme (теплота) + dinamis (сила)

наука о силах, связанных с теплотой;

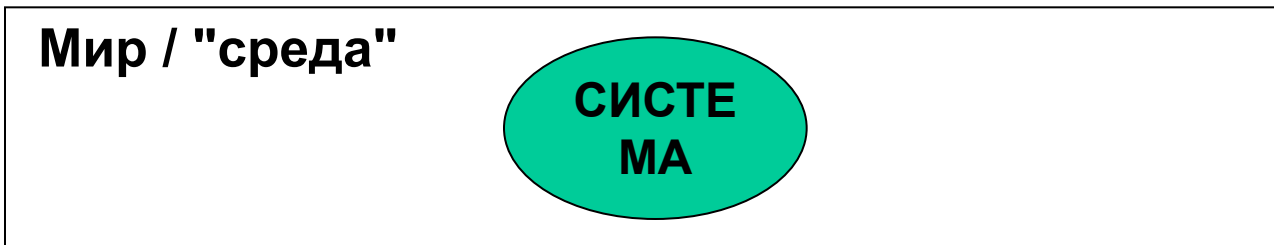
изучает взаимосвязь теплоты, работы и других видов энергии

Химическая термодинамика

изучает превращения энергии при химических реакциях:

- энергетические эффекты химических процессов
- возможность и направление самопроизвольного протекания реакций

Система



Термодинамическая система – объект исследования, выделенный из окружающей среды реально существующими или воображаемыми поверхностями (границами)



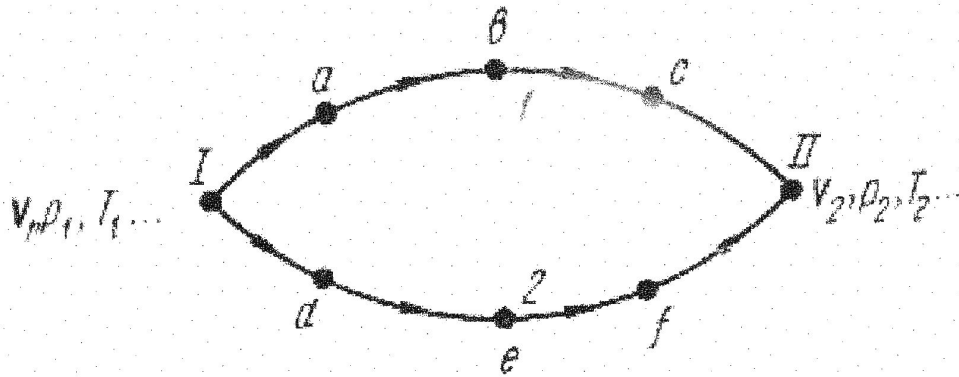
Свойства системы

Совокупность свойств определяет **состояние системы**

$f(p, V, T) = 0$ – функция состояния;
описывает свойства системы
(все свойства знать не обязательно)

$pV = nRT$ – уравнение состояния идеального газа

Параметры (свойства) системы



$$I (V_1, p_1, T_1) \rightarrow II (V_2, p_2, T_2)$$

- ✓ Изменение свойств системы **не зависит** от пути изменения системы, а определяется начальным и конечным состоянием системы
- ✓ Величины, изменения которых зависят от пути изменения системы, не являются свойствами системы

Процессы

Процесс – переход системы из одного состояния в другое

изотермический ($T = \text{const}$)

изобарический ($p = \text{const}$)

изохорный ($V = \text{const}$)

изобарно-изотермический ($p, T = \text{const}$)

изохорно-изотермический ($V, T = \text{const}$)

адиабатический (отсутствует теплообмен)

Внутренняя энергия (U)

Кинетическая энергия
движения частиц

Потенциальная энергия
взаимодействия частиц

поступательное
колебательное
вращательное

межмолекулярное
взаимодействие ядер и
электронов
химическая связь
внутриядерное взаимодействие

Два способа передачи энергии:
передача **теплоты** и совершение **работы**

Теплота (Q)

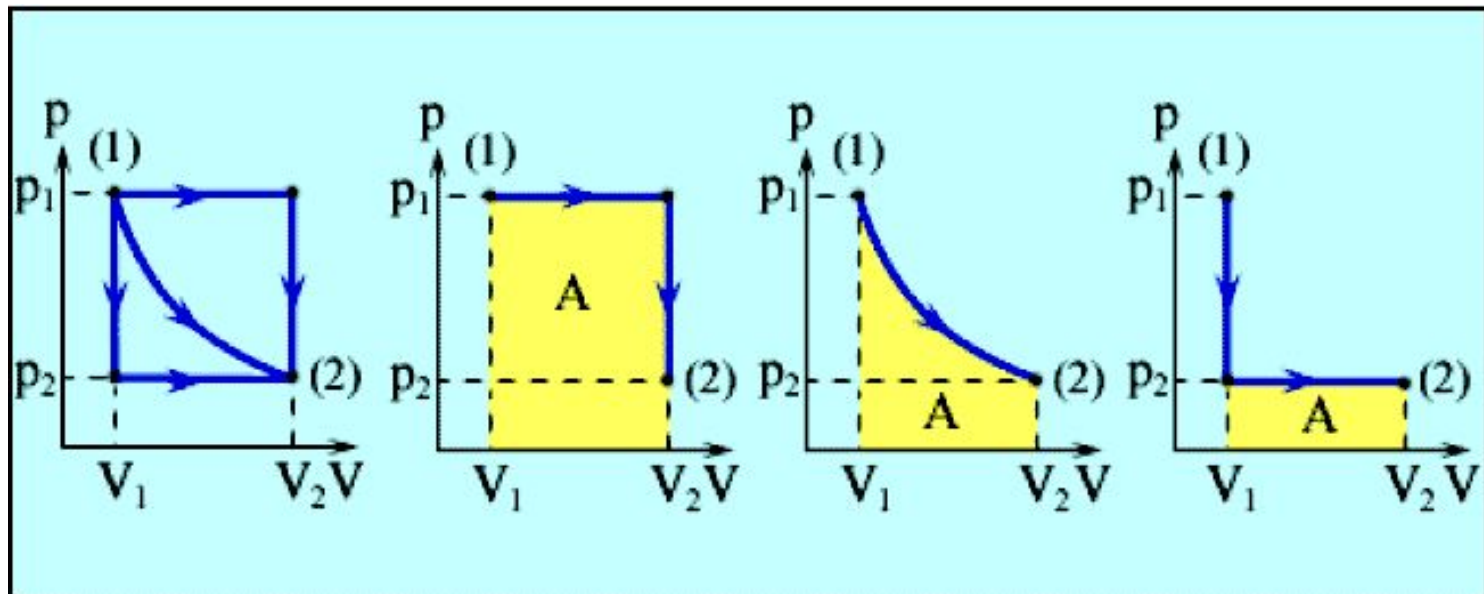
Передача теплоты – "микрофизический" (на уровне молекул) способ передачи энергии от системы к системе путем неупорядоченного движения молекул

Работа (A)

Работа – "макрофизический" способ передачи энергии путем упорядоченного движения частиц

$$A = p\Delta V$$

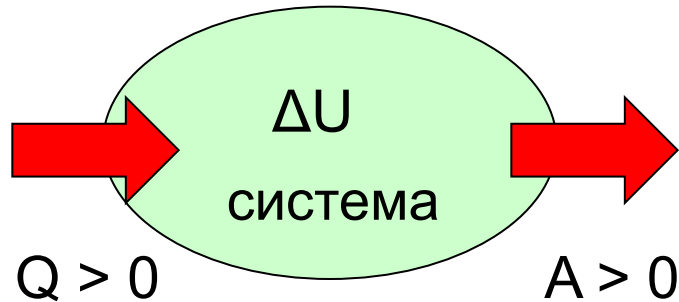
Величина работы зависит от пути перехода из начального состояния в конечное:



Работа не является свойством системы

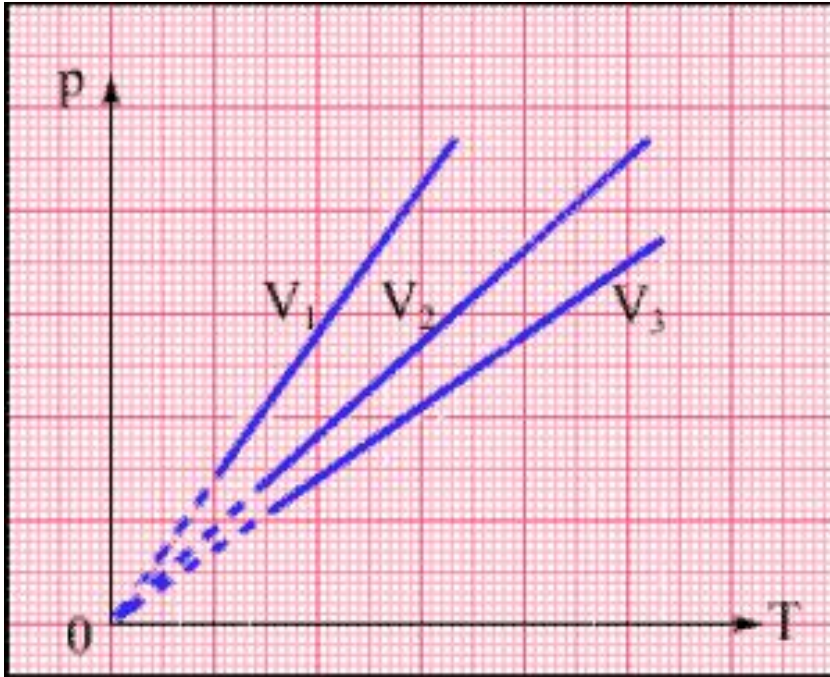
Первый закон термодинамики

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы над внешними телами



$$Q = \Delta U + A$$

Изохорный процесс



$$pV = nRT; \quad Q = \Delta U + A$$

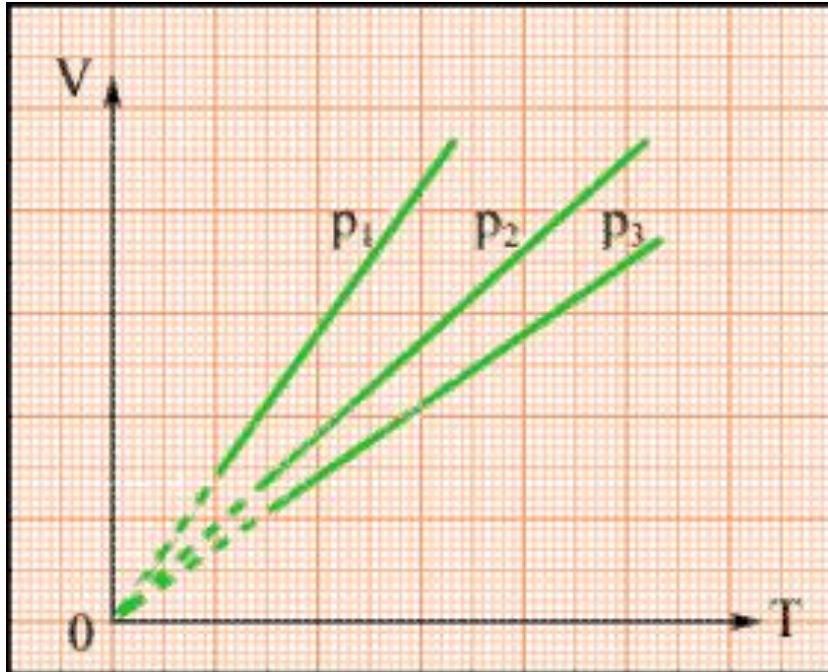
$$V = \text{const}$$

$$p \cdot \text{const} = T$$

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

$$Q_V = \Delta U = U(T_2) - U(T_1)$$

Изобарный процесс



$$pV = nRT; \quad Q = \Delta U + A$$

$$p = \text{const}$$

$$V = \text{const} \cdot T$$

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

Тепловой эффект реакции

теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при химической реакции

$$V = const : Q_V = \Delta U$$

$$p = const :$$

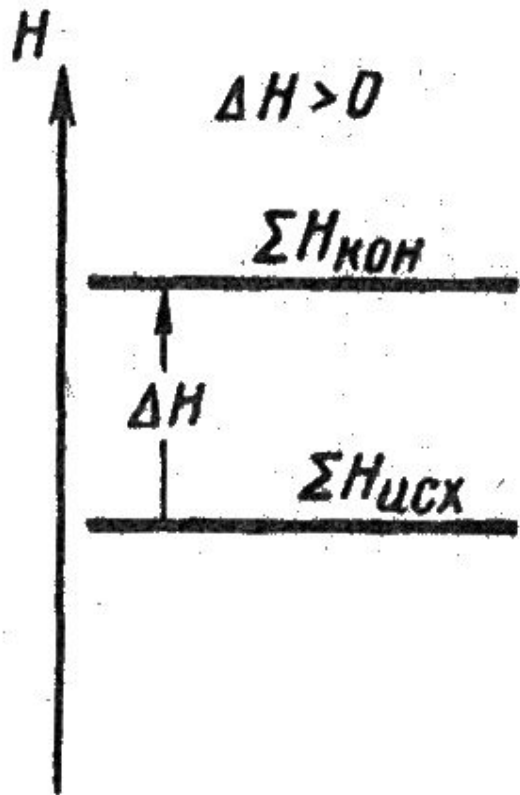
$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \equiv H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

$$H \equiv U + pV - \text{энтальпия}$$

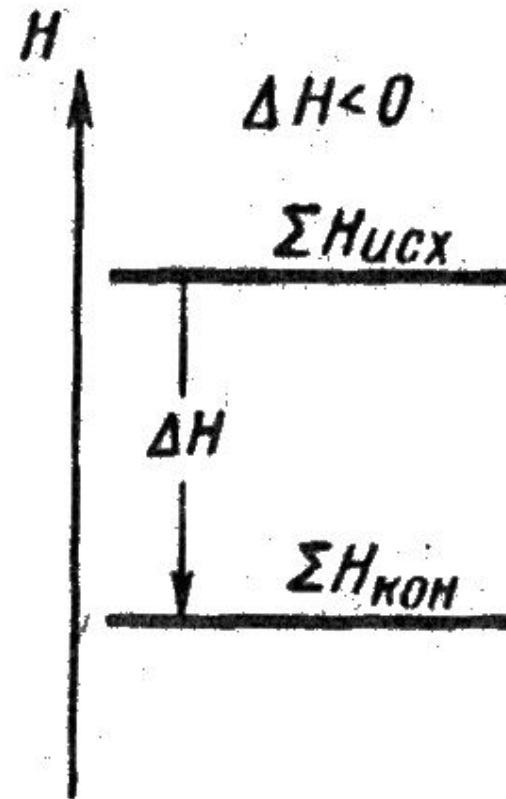
$Q_V \neq Q_p \Rightarrow$ тепловой эффект зависит
от условий реакции

Тепловой эффект реакции

Эндотермическая реакция



Экзотермическая реакция



Термохимические уравнения

химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции

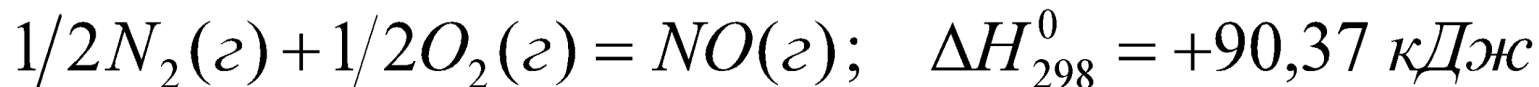
Стандартные условия:

устойчивая модификация вещ-ва

$p = 1 \text{ атм.} = 101325 \text{ Па}$

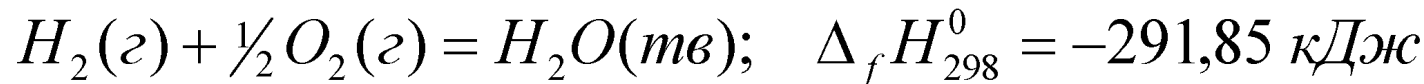
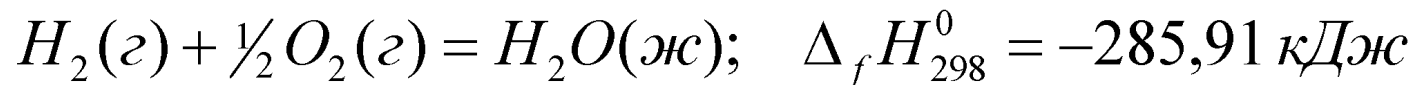
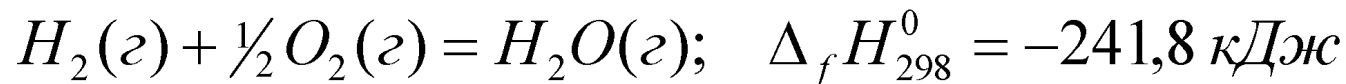
T любая, обычно $298,15 \text{ К} (25 \text{ }^\circ\text{C})$

ΔH°_T – дельта аш стандартное при T (К)



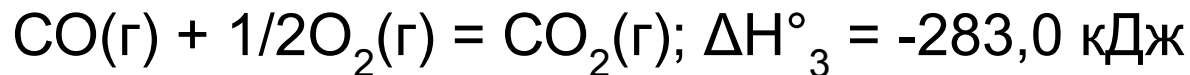
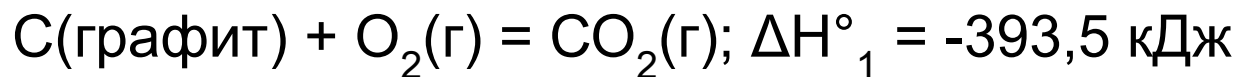
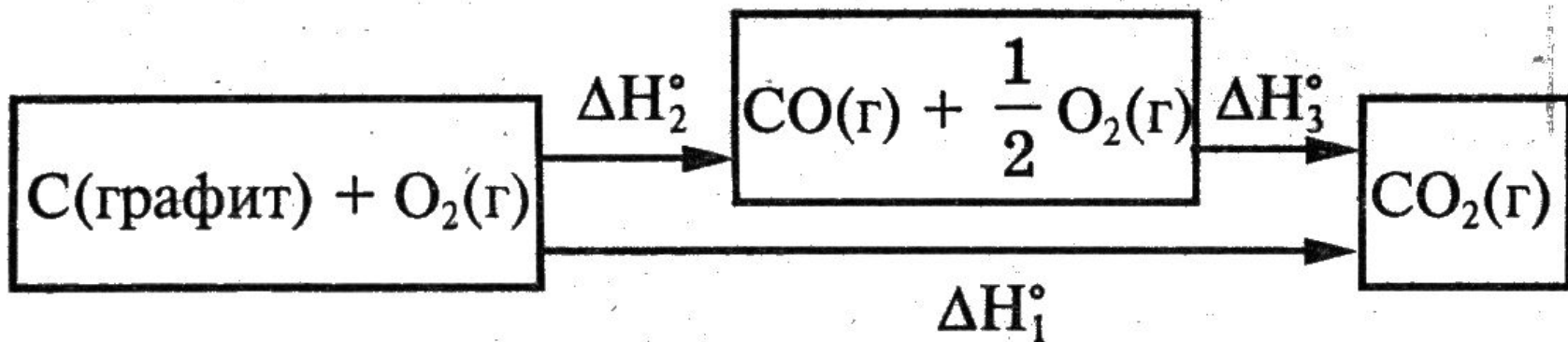
Стандартная теплота образования

Теплота образования (formation) – тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых в указанных условиях



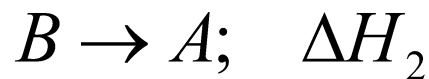
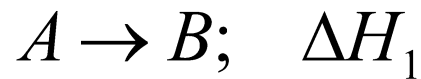
Закон Гесса

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от пути перехода



Следствия из закона Гесса

Закон Лавуазье-Лапласа. Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции с обратным знаком



$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

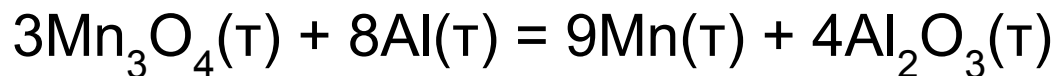
Тепловой эффект реакции $\Delta_r H$ равен сумме теплот образования конечных продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta_f H^0_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^0_{\text{исх}}$$

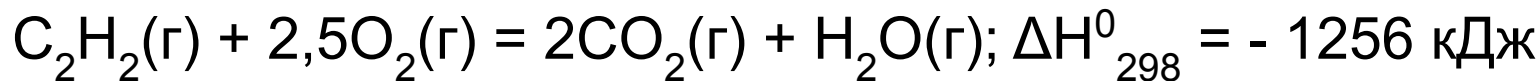
Термохимические расчеты

Примеры

1) Используя табличные значения энтальпий образования, определите стандартную энтальпию реакции:



2) Реакция горения ацетилена выражается термохимическим уравнением:



Рассчитайте теплоту образования ацетилена.

Энтропия

Параметры системы

макропараметры системы
(Т, р, V)

микропараметры отдельных
частиц (координаты, скорость,
энергия)

Термодинамическая вероятность (W) – число микросостояний,
посредством которых реализуется данное макросостояние

$$S = k \ln W$$

[Дж / моль · К]

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

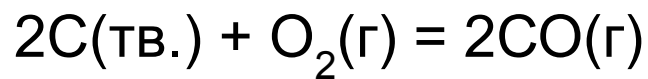
Энтропия (S) – мера беспорядка, является функцией состояния

Изменение энтропии в химических реакциях

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_{\text{прод}} S^0_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} S^0_{\text{исх}}$$

Пример

Определить изменение энтропии в ходе реакции:



$$S^0_{298}(\text{C}) = 5,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S^0_{298}(\text{O}_2) = 205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

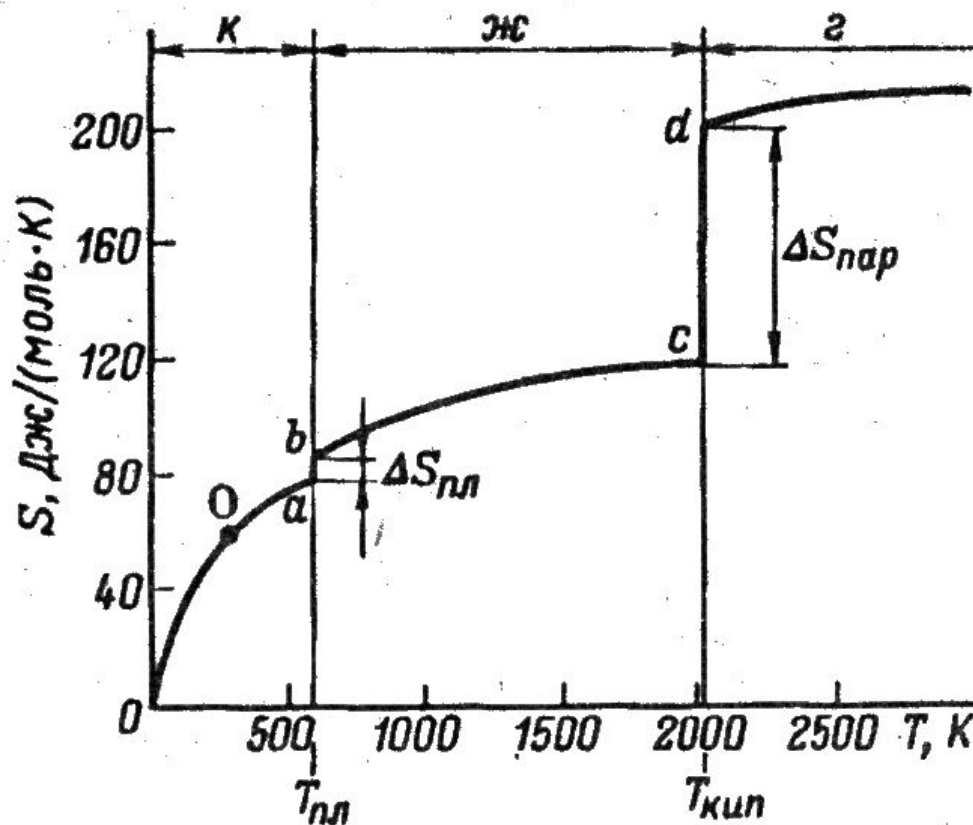
$$S^0_{298}(\text{CO}) = 197,54 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Третье начало термодинамики

При абсолютном нуле температур энтропия любого совершенного кристалла равна нулю.

$$T = 0 \text{ K} : S = 0$$

Зависимость
энтропии
свинца от
температуры:

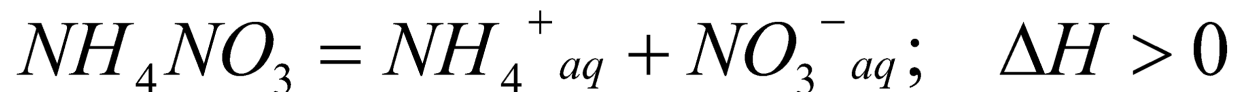


Самопроизвольные процессы

Экзотермические реакции

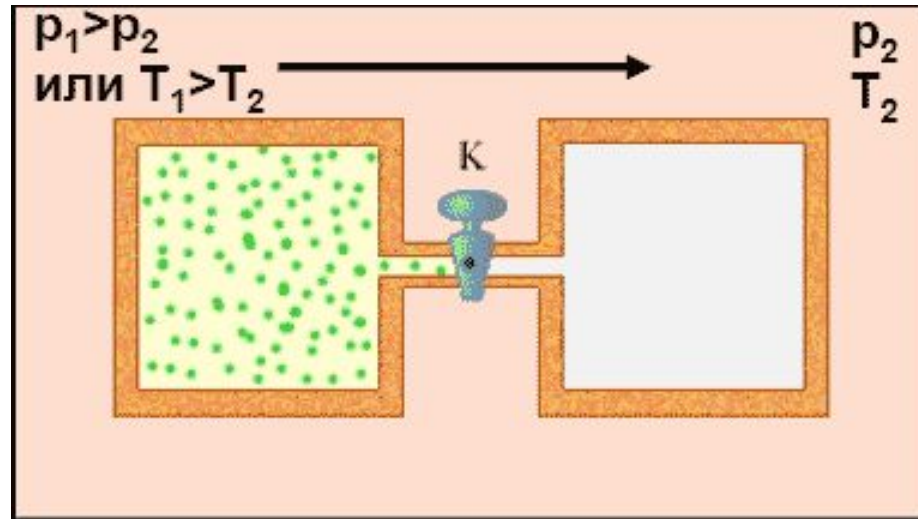
Принцип Бертло-Томсена. Самопроизвольный химический процесс должен сопровождаться выделением тепла. $\Delta H < 0$

Эндотермические реакции – ?



Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики



В изолированной системе самопроизвольный процесс возможен лишь при **увеличении** энтропии.

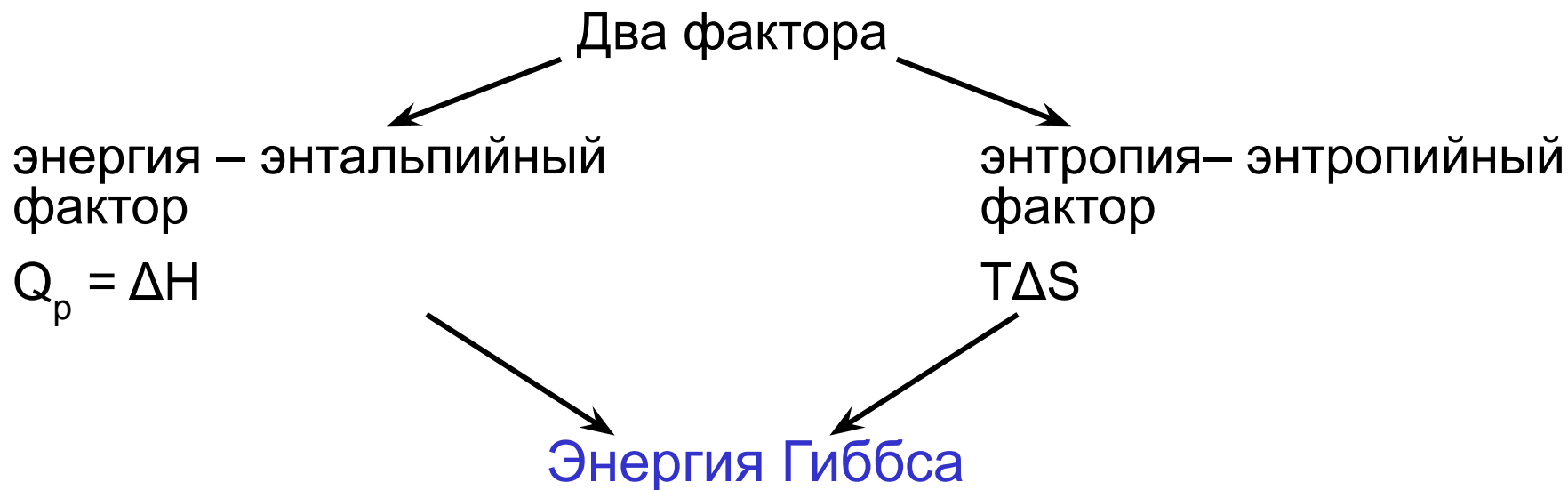
$$\Delta S \geq 0$$

$\Delta S > 0$ – самопроизвольный процесс

$\Delta S = 0$ – равновесие

$\Delta S < 0$ – несамопроизвольный процесс

Энергия Гиббса ($p, T = \text{const}$)



(изобарно-изотермический потенциал: $p, T = \text{const}$)

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

$$\Delta G \leq 0$$

$\Delta G < 0$ – самопроизвольный процесс

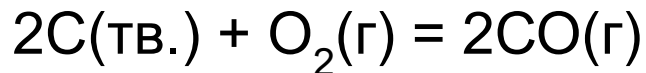
$\Delta G = 0$ – равновесие

II закон т.д. для химических процессов

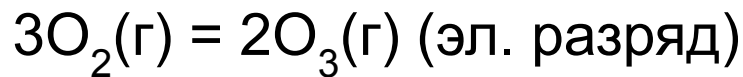
Химическая реакция протекает самопроизвольно в том направлении, при котором происходит уменьшение энергии Гиббса:

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

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ – самопроизвольный процесс.



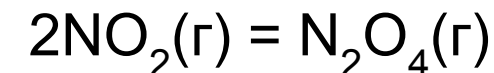
$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ – несамопроизвольный процесс.



$\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ – процесс протекает при $|\Delta H| < |T\Delta S|$



$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ – процесс протекает при $|\Delta H| > |T\Delta S|$



Изменение энергии Гиббса

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \nu_{\text{прод}} \Delta_f G_{298, \text{прод}}^0 - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f G_{298, \text{исх}}^0$$

Пример

Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса при 25 °С для термического разложения CaCO_3 , если $\Delta H^0 = +178$ кДж\моль, $\Delta S^0 = +161$ Дж\мольК.

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при 25 °С?

При какой температуре становится возможным самопроизвольное протекание реакции?