

Лекция 3

**Тема: Основы химической термодинамики
и
термохимии**

*

Химическая термодинамика изучает взаимные переходы различных видов энергии при химических процессах (растворении, испарении, кристаллизации и др.) в виде теплоты и работы.

**

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

В изолированной системе внутренняя энергия постоянна, т. е. $\Delta U = 0$.

Если к закрытой системе подвести теплоту Q , то эта энергия расходуется на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы против внешних сил окружающей среды: $Q = \Delta U + A$.

*
$$\begin{array}{ccc} \text{нач.} & & \text{конечн.} \\ \hline U_1 & \xrightarrow{\hspace{10em}} & U_2 \end{array} \quad \Delta U = U_2 - U_1$$

В изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, совершаемая работа $A = p\Delta V$, тогда

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}) + (pV_{\text{кон}} - pV_{\text{нач}}) = (U_{\text{кон}} + pV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + pV_{\text{нач}})$$

Сумму внутренней энергии системы и произведения объема на давление ($U + pV$) называют *энтальпией* (H).

Энтальпия – термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях.

Теплота, полученная системой при $p, T = \text{const}$, равна приращению энтальпии системы ΔH :

$$Q = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H$$

|| *Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется энтальпией реакции ΔH_p*

Химические реакции и физико-химические процессы подразделяются на экзотермические и эндотермические.

|| *Экзотермические процессы сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду.*

В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($H_{\text{кон}} < H_{\text{нач}}$), следовательно, для экзотермических процессов:

$$\Delta H = (H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}) < 0 \quad \Delta H_{\text{экзо}} < 0$$

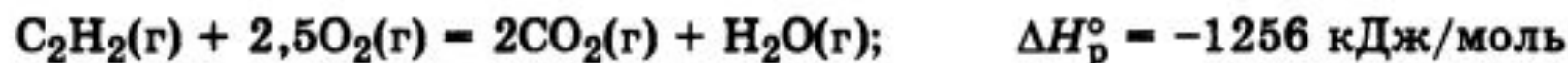
|| *Эндотермические процессы сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды.*

В результате этих процессов энтальпия системы увеличивается ($H_{\text{кон}} > H_{\text{нач}}$), следовательно, для эндотермических процессов:

$$\Delta H = (H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}) > 0 \quad \Delta H_{\text{эндо}} > 0$$

Стандартные условия: количество вещества – 1 моль;
давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па;
температура – 298 К \approx 25 °С.

ΔH_p° , кДж/моль



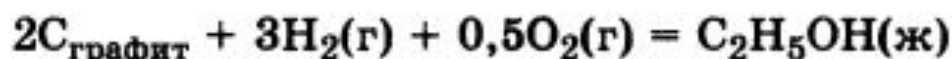
ΔH° (вещество (агрегатное состояние)), кДж/моль

Стандартная энтальпия образования простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.

Например, для кислорода $\Delta H^\circ(\text{O}_2) = 0$, для графита $\Delta H^\circ(\text{C}_{\text{графит}}) = 0$. Однако стандартная энтальпия образования озона $\Delta H^\circ(\text{O}_3) = 142,2$ кДж/моль, алмаза $\Delta H^\circ(\text{C}_{\text{алмаз}}) = 1,8$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Например, стандартная энтальпия образования этанола равна стандартной энтальпии гипотетической реакции:

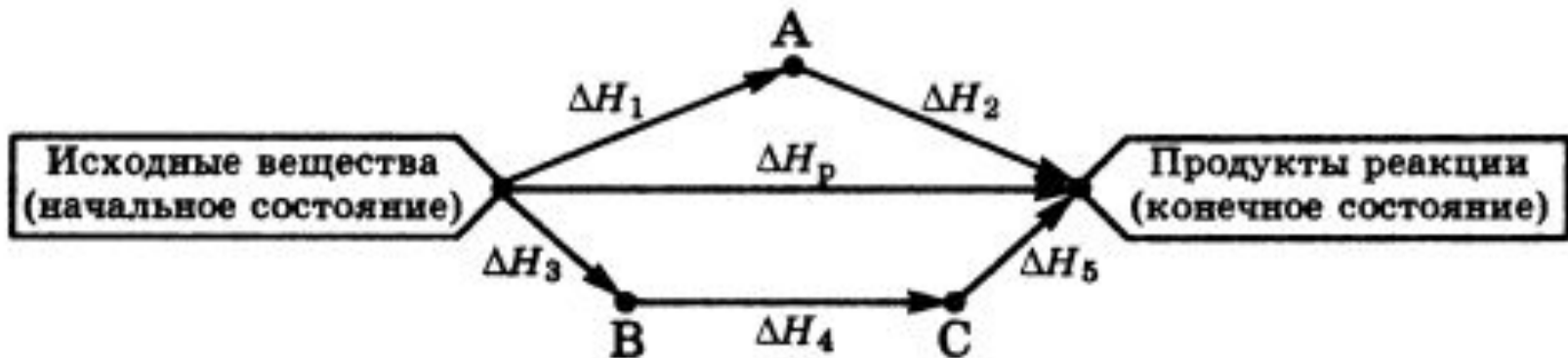


$\Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277$ кДж/моль

Закон Гесса

Энтальпия реакции, т. е. тепловой эффект реакции, зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому протекает реакция.

Закон Гесса можно проиллюстрировать следующей схемой:



Первое следствие

Энтальпия реакции равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_p = \sum v_j \Delta H_f(Y_j) - \sum v_l \Delta H_f(X_l)$$

где $\Delta H_f(Y_j)$, $\Delta H_f(X_l)$ – энтальпии образования продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_l ; v_j и v_l – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Например, рассчитаем энтальпию реакции получения мочевины в организме из аммиака и оксида углерода(IV):



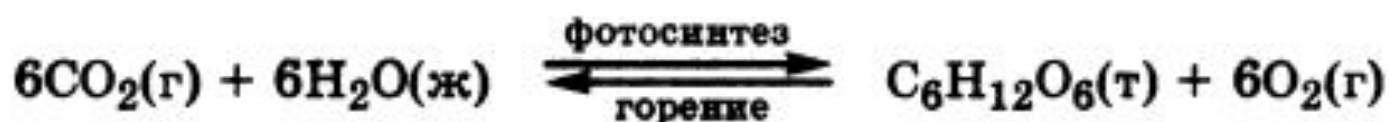
$$\Delta H_p^\circ = [\Delta H^\circ(\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{т}) + \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))) - [2\Delta H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) + \Delta H^\circ(\text{CO}_2(\text{г}))]] = (-333 - 242) - (-2 \cdot 46 - 394) = -89 \text{ кДж/моль}$$

Второе следствие

Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но с противоположным знаком

$$\Delta \vec{H} = -\Delta \overset{\leftarrow}{H}$$

Например, рассчитаем стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы:



$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}} = -\Delta H_{\text{горения}}; \quad \Delta H_{\text{горения}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{т})) = -1273 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{т})) = -(-1273) = +1273 \text{ кДж/моль}$$

ПОНЯТИЕ О САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ. ЭНТРОПИЯ

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов.

|| Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции (ΔS_p°) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропий продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_l с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_p^\circ = \sum v_j S_j^\circ(Y_j) - \sum v_l S_l^\circ(X_l)$$

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

$$G = H - TS$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях.

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$$

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum v_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum v_i \Delta G_i^\circ(X_i)$$

где $\Delta G_j^\circ(Y_j)$, $\Delta G_i^\circ(X_i)$ – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i ; v_j и v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

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

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$, или $\Delta G < 0$.

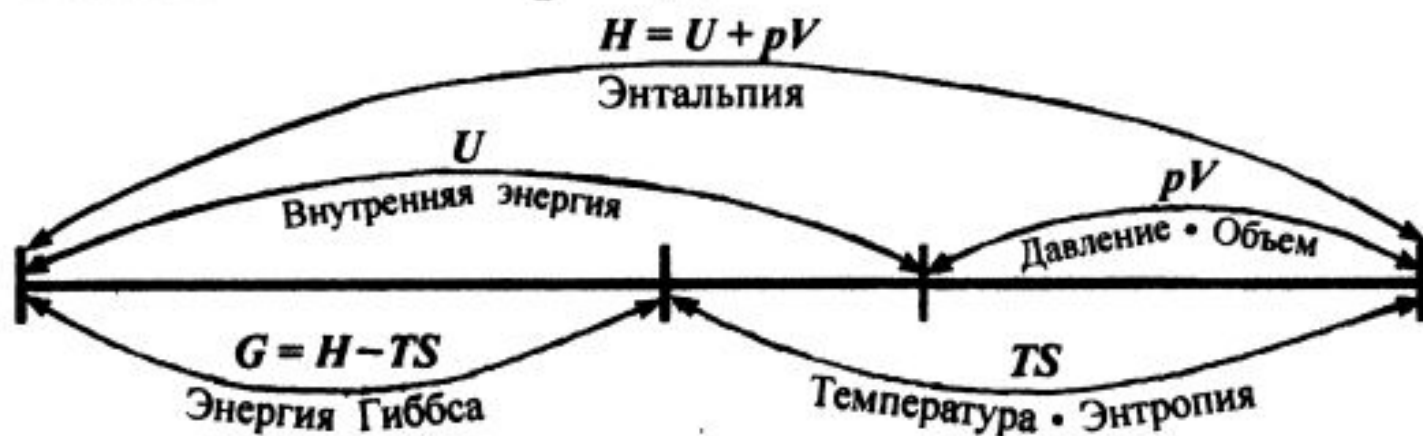
$$\Delta G = 0$$

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

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

ТЕРМОДИНАМИКА $p, T = \text{const}$

Взаимосвязь термодинамических величин



Система самопроизвольно стремится к минимуму энергии и максимуму энтропии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$$

Термодинамический критерий самопроизвольности протекания процесса:

- $\Delta G < 0$ – экзэргонические (самопроизвольные) процессы
- $\Delta G > 0$ – эндэргонические процессы
- $\Delta G = 0$ – химическое равновесие

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетический критерий:

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

Термодинамический критерий:

$$\Delta \vec{G} = 0$$



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!
ВОПРОСЫ?