

В данной презентации  
использовался материал:  
[www.kgasu.ru/images/](http://www.kgasu.ru/images/)

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

– область химии, изучающая энергетику химических процессов, возможности и условия самопроизвольного протекания химических реакций, а также условия установления химического равновесия.

Паровая машина (18 в.) – теплота и работа.

**В основе ТД лежат три закона или начала.**

# Термодинамическая система (ТС)

- Объект изучения химической термодинамики термодинамическая система (ТС). ТС – это тело или группа тел, выделенных для рассмотрения, отделенных от окружающей среды (ОС), реальной или воображаемой границей.

- ТС бывают:
- 1. Изолированные – отсутствуют, какие-либо формы обмена с окружающей средой.
- 2. Открытыми – система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.
- 3. Закрытые - система обменивается с окружающей средой только энергией, обмен веществом невозможен.

В ходе различных превращений система переходит из одного энергетического *состояния* в другое. То или иное состояние системы описывается или характеризуется термодинамическими параметрами.

Основными параметрами системы являются:  
**объем, давление, температура и концентрация.**

В зависимости от постоянства параметров процессы делятся на:

*изохорные* ( $V = \text{const}$ ),

*изобарные* ( $p = \text{const}$ )

*изотермические* ( $T = \text{const}$ ).

Др. параметры, зависящие от основных, наз-ся **ТД функциями состояния** системы.

В химии наиболее часто используются :

- **внутренняя энергия  $U$**  и её изменение  $\Delta U$  при  $V = \text{const}$ ;
- **энтальпия** (теплосодержание)  $H$  и её изменение  $\Delta H$  при  $p = \text{const}$ ;
- **энтропия  $S$**  и её изменение  $\Delta S$ ;
- **энергия Гиббса  $G$**  и её изменение  $\Delta G$  при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ .

Для ф-ций состояния хар-но, что их изм-ние в хим. р-ции опр-ся **только начальным и конечным состоянием системы** и не зависит от пути или **способа** протекания процесса.

- Также для описания состояния тс используют две функции процесса- это работа ( $A$ ) и теплота ( $Q$ ). Их изменение зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.

# Внутренняя Энергия

**Внутренняя энергия системы (U)** – это полная энергия системы, включающая **кинетическую** энергию всех видов движения молекул, атомов, ядер, электронов и других структурных единиц, а также **потенциальную** энергию взаимодействия и др., кроме кинетической и потенциальной энергии всей системы как целого по отношению к другим системам.

Запас внутр. энергии системы зависит от параметров состояния системы, природы в-ва и прямо пропорционален массе вещества.

**Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно**, т.к. нельзя привести систему в состояние, полностью лишенное энергии.

Можно судить лишь об изменении внутренней энергии системы  $\Delta U$  при её переходе из начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ :

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

При переходе неизолированной системы из одного состояния в другое изменение её внутренней энергии осуществляется путём обмена с окружающей средой.

**Основными формами обмена** с окружающей средой являются совершение **работы** и выделение или поглощение **теплоты**.

Это основа **первого закона термодинамики**, к-рый устанавливает соотношение между теплотой ( $Q$ ), работой ( $A$ ) и изменением внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ).

# ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМ. УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

Раздел химии и хим. ТД, занятый расчётами тепловых эффектов, наз-ся **термохимией**.

**Термохимические уравнения :**



ex:  $H_2 + 1/2O_2 = H_2O(ж); \Delta H^\circ_{298} = -285,8 \text{ кДж},$

Или так, но редко:



ИЛИ



В основе термохимических расчётов реакций лежит **закон Гесса** (1836 – 1841):

*Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_p$ ) не зависит от пути её протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов.*

Этот закон имеет **два следствия**.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции ( $\sum v_2 \Delta H^0_{\text{обр.прод.}}$ ) за вычетом суммы теплот образования исходных в-в ( $\sum v_1 \Delta H^0_{\text{обр.исх.}}$ ) с учётом числа молей ( $v$ ) всех участвующих в реакции в-в:

$$\Delta H_p = \sum v_2 \Delta H^0_{\text{обр.прод.}} - \sum v_1 \Delta H^0_{\text{обр.исх.}}$$

В общем случае тепловой эффект  $\Delta H_p$  реакции типа:



рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_p = c\Delta H^0_C + d\Delta H^0_D - a\Delta H^0_A - b\Delta H^0_B$$

2. Термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Поскольку абсолютные значения энергии (т.д. функций) измерить принципиально невозможно, то для проведения термодим. расчётов вводят *специальные понятия* –

**энтальпия (теплота) образования вещества**

**энтальпия (теплота) сгорания вещества.**

**Энтальпия (теплота) образования вещества – это тепловой эффект реакции образования одного моль данного сложного вещества из соответствующих простых веществ, устойчивых при данных условиях.**

- Для того, чтобы можно было теоретически рассчитать и сравнивать тепловые эффекты в основу термохимических расчетов положены энтальпии (теплоты) образования отнесенные к стандартным условиям.

1. **Стандартные условия**

стандартное давление – 0,1 МПа или 1 атм  
стандартная температура – 25°C или 298 К.

2. **Стандартное состояние вещества** – это наиболее устойчивое состояние в-ва в стандартных условиях (еж, у воды стандартное состояние **жидкое**).

3. **Стандартная энтальпия (теплота) обр-ния в-ва** – это теплота образования 1 моль данного в-ва в стандартном состоянии и стандартных условиях

$$\Delta H_{298}^0 \text{ обр} \quad \text{или} \quad \Delta H_{298}^0 \text{ f} \quad \text{или} \quad \Delta H_{298}^0$$

Теплота обр-ния в-ва связана с его количеством и выражается в Дж/моль или кДж/моль.

# Пример

- Рассчитать какое количество теплоты выделится при сгорании 8 г метана.

# ЭНТРОПИЯ

По 3-му закону сохранения энергии система может **самопроизвольно** совершать работу только за счёт **собственной энергии**, т.е.  $\Delta U < 0$ .

У хим. р-ций это выражается в виде **экзотермического** эффекта  $\Delta H < 0$ . Этот фактор является **одной** из движущих сил хим. р-ции и называется **энергетическим (энтальпийным)**.

**Другой** движущей силой является структурный (энтропийный) фактор. Для поиска **критерия направления** процессов в природе был сформулирован второй 3-й закон ТД.

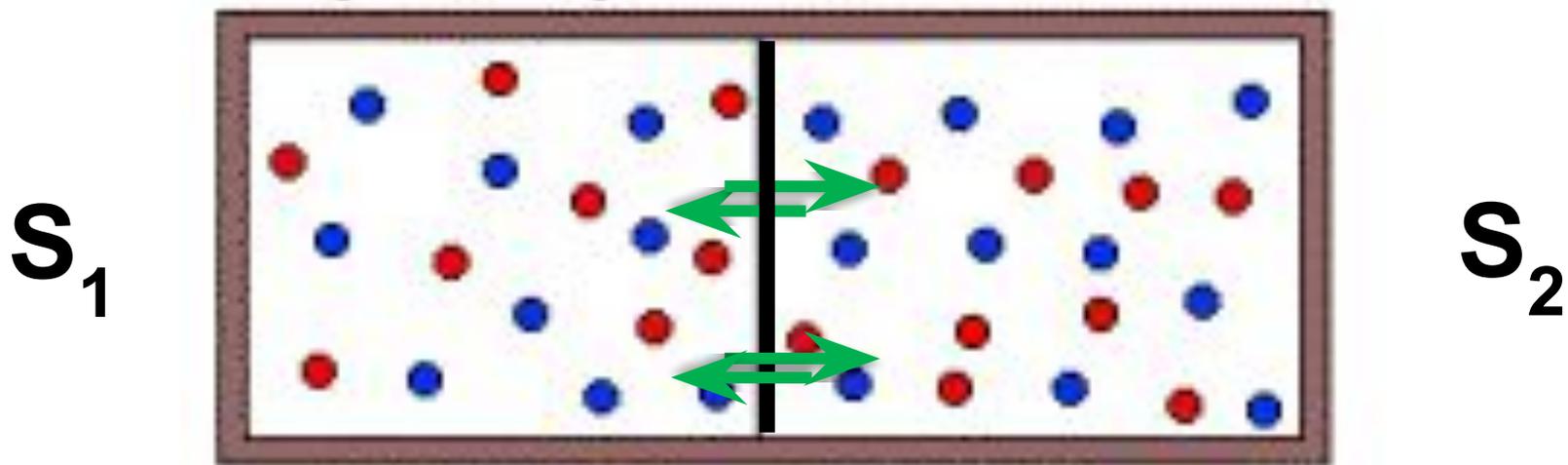
Л.Больцман (1877): Т.д. вероятность  $W$  состояния системы – это число микросостояний, реализующих данное макросостояние:  $S = k \ln W$  где  $S$  – энтропия;  $k$  – константа Больцмана.

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

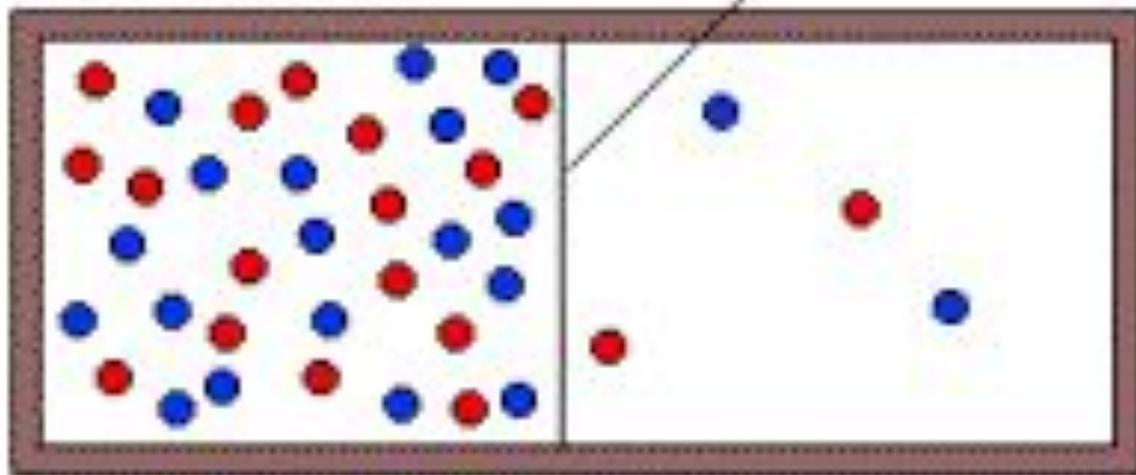
Чем больше микросостояний у данного макросостояния, тем оно **более вероятно**. Т.о.:

**Энтропия есть мера молекулярного беспорядка, представляющая логарифмическое выражение т.д. вероятности состояния системы.**

Рассмотрим изолированную систему из двух газов .



$$S_1 < S_2 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = S_2 - S_1 >$$



# 2-ой закон термодинамики

- В изолированной системе самопроизвольно протекают такие процессы, которые ведут к росту энтропии.

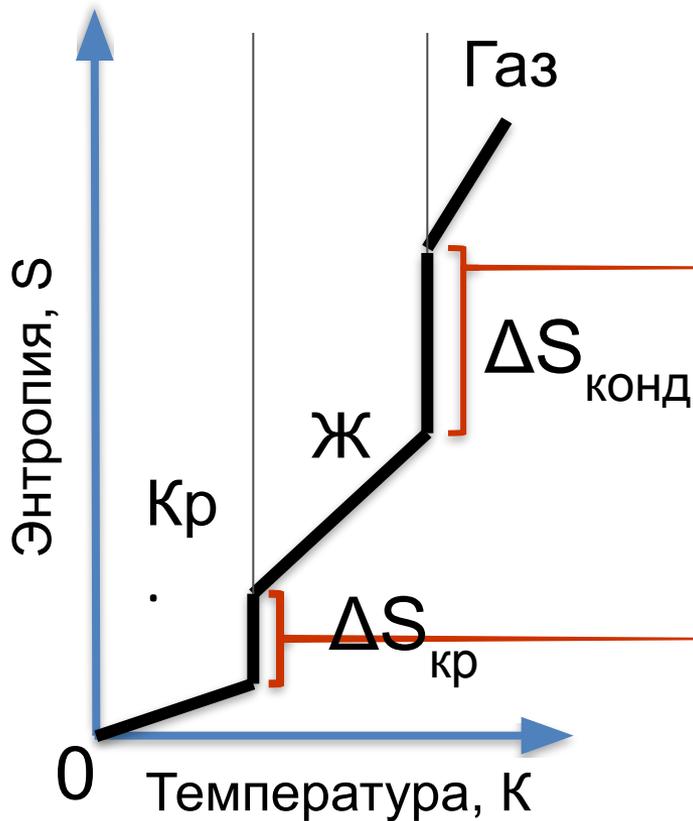


Рис.4. Зависимость энтропии вещества от температуры

С **понижением** т-ры энтропия в-ва ум-ся (ум-ся скорость движения частиц, число микросостояний и Т.Д. вероятность **W** системы).

Планк предположил, что *при т-ре абс. нуля  $T=0K$  энтропия совершенного (идеального) кристалла любого вещества должна быть равна **нулю**.*

Это предположение стало **третьим законом ТД.**

$$S^0_{(0K)} = 0$$

$\Delta S$  хим. реакции также не зависит от пути процесса, а определяется лишь энтропией начального и конечного состояний:

$$\Delta S = \sum v_2 S^0_{\text{прод.}} - \sum v_1 S^0_{\text{исх.}}$$

$v$  - число молей соответствующих веществ.

$$S^0_{\text{обр прост в-в}} \neq 0$$

Для химической реакции типа:



$\Delta S_p$  рассчитывается как:

$$\Delta S_p = cS^0_C + dS^0_D - aS^0_A - bS^0_B$$

# **ЭНЕРГИЯ ГИББСА**

С учетом одновременного действия двух противоположных факторов движущей силой для р-ций, протекающих при  $P, T = \text{const}$ , принята **энергия Гиббса** (**G**) – ф-ция состояния, называемая также изобарно-изотермич. потенциалом или свободной энергией.

В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания хим. процессов (при  $p, T = \text{const}$ ) используется **изм-ние энергии Гиббса**  $\Delta G$  или  $\Delta G = G_2 - G_1$ .

В зав-сти от знака  $\Delta G$  возможны три случая.

$\Delta G < 0$  реакция термодинамически возможна

**При постоянной  $t$ -ре и давлении хим. р-ции протекают самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ( $\Delta G < 0$ ).**

$\Delta G > 0$  реакция ТД невозможна

$\Delta G = 0$  ТД возможны как прямая, так и обр. р-ция

**Это ТД условие установления химического равновесия в реакционной системе.**

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой:  $G = H - T \cdot S$ .

Её изменение  $\Delta G$ :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

При этом возможны четыре основных случая:

- I. Если  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G < 0$ . Такие р-ции ТД возможны при любой температуре.
- II. Если  $\Delta H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ . Такие реакции ТД невозможны при любых т-рах.
- III. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна только при **высоких** т-рах, когда  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .
- IV. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна при **низких** температурах, когда  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ .

**Стандартная энергия Гиббса образования** ( $\Delta G^0_{\text{обр. 298}}$ ) – изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль соединения из соответствующих простых веществ, когда все участвующие вещества находятся в стандартном состоянии, а реакция проходит при стандартных условиях. (кДж/моль)

**Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно равна нулю.**

Энергия Гиббса – функция состояния системы.  $\Delta G$  реакции зависит **только** от природы, физ. или агрег. состояния **реагентов** и **продуктов** реакции, их количества и не зависит от пути:

$$\Delta G = \sum v_2 \Delta G^0_{298 \text{ прод.}} - \sum v_1 \Delta G^0_{298 \text{ реаг}}$$

**Стандартные термодинамические потенциалы  
образования  
некоторых химических веществ**

<b>Вещество</b>	<b>Состояние</b>	$\Delta H^0_{298'}$ <i>кДж</i> <hr/> <i>моль</i>	$S^0_{298'}$ <i>Дж</i> <hr/> <i>моль · К</i>	$\Delta G^0_{298'}$ <i>кДж</i> <hr/> <i>моль</i>
<b>ВаО</b>	<b>к (крист)</b>	<b>-558,6</b>	<b>70,6</b>	<b>-528,4</b>
<b>ВаСО<sub>3</sub></b>	<b>к</b>	<b>-1218,0</b>	<b>112,6</b>	<b>-1138,8</b>
<b>СН<sub>4</sub></b>	<b>г (газ)</b>	<b>-74,9</b>	<b>186,2</b>	<b>-50,8</b>
<b>С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub></b>	<b>ж (жидк)</b>	<b>82,9</b>	<b>269,2</b>	<b>129,7</b>
<b>С</b>	<b>Графит</b>	<b>0</b>	<b>5,4</b>	<b>0</b>
<b>С</b>	<b>Алмаз</b>	<b>1,8</b>	<b>2,4</b>	<b>2,55</b>