

Химическая термодинамика

- Термодинамика исторически возникла как эмпирическая наука об основных способах преобразования внутренней энергии нагретых тел в механическую. Однако в процессе своего развития термодинамика проникла во все разделы физики, а затем и химии, где возможно ввести понятие «внутренняя энергия» и позволила теоретически предсказать многие явления задолго до появления строгой теории этих явлений.
- В широком смысле **термодинамика** – наука о превращениях различных видов энергии при тех взаимодействиях между телами, которые ограничиваются только тепловым обменом и работой, т.е. в термодинамике рассматриваются количественные соотношения между теплотой и различными формами энергии.

- В более узком понимании термодинамика изучает общие термические свойства веществ при равновесии и закономерности, характеризующие процесс приближения к равновесию.
- **Химическая термодинамика** изучает закономерности общей термодинамики применительно к химическим процессам.

- В более узком понимании термодинамика изучает общие термические свойства веществ при равновесии и закономерности, характеризующие процесс приближения к равновесию.
- **Химическая термодинамика** изучает закономерности общей термодинамики применительно к химическим процессам.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 1

- *Термодинамическая система* – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды.
- *Изолированная система* – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.
- *Закрытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.
- *Открытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.
- *Адиабатно изолированная* или адиабатная система – это система, которая не обменивается энергией в форме теплоты, т.е. закрытая система, обменивающаяся с внешней средой энергией в виде излучения, работы и т.д., только не теплотой.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 2

- *Гомогенная система* – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы (фазы).
- *Гетерогенная система* – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы.
- *Фаза* – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделённая от других частей системы поверхностями раздела. Вещества, входящие в состав фаз называются **компонентами** (однородная часть системы, обладающая однородным химическим составом и химическими свойствами).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 3

- В общем случае, если в системе имеется N различных веществ (химических элементов), между которыми существуют n химических реакций, то число независимых веществ или компонентов в фазе равно

$$K=N-n$$

- Свойства систем могут быть как **интенсивными** так и **экстенсивными**.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 4

- Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её *термодинамическое состояние*.
- Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы называются *параметрами состояния*.
- Опытным путем установлено, что для однозначной характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число *параметров*, называемых *независимыми*;
- все остальные параметры рассматриваются как функции независимых параметров. В качестве независимых параметров состояния обычно выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например *температуру, давление, концентрацию* и т.д.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 5

- Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменения хотя бы одного параметра состояния) есть **термодинамический процесс**.
- **Обратимый процесс** – это процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.
- **Равновесный процесс** – это процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.
- **Равновесием** называется состояние системы, при котором т/д параметры со временем самопроизвольно не изменяются и сохраняют одинаковое значение в пределах каждой фазы, а **энергия системы в равновесии – минимальна**.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ 6

- **Энергия** – мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи.
- Различают **потенциальную энергию**, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и **кинетическую энергию**, обусловленную изменением положения тела в пространстве.
- **Внутренняя энергия системы** – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц (молекул, атомов и электронов и т.д), составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как её полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

- **Внутренняя энергия** – это функция состояния системы, т.е. её изменение не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

- $\Delta U = Q - A$

- $dU = \delta Q - \delta A$

Работа совершается за счет убыли внутренней энергии, поэтому вычитается из Q .

- *Теплота* – переход энергии за счет хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел.
- *Работа* – переход энергии при перемещении массы. Сюда входит поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т.п.

Законы термодинамики

- Законы термодинамики сформулированы на основе экспериментальных данных и поэтому могут быть приняты как постулаты. Они обобщают опыт практики и научных исследований.
- Три закона термодинамики часто называют «начала».

1-й закон термодинамики

- Представляет собой обобщённый **закон сохранения энергии** для термодинамических процессов. В наиболее простой форме его можно записать как

$$\delta Q = \delta A + dU,$$

где dU есть полный дифференциал внутренней энергии системы, а δQ и δA есть элементарное количество теплоты, переданное системе, и элементарная работа, совершенная системой соответственно.

- Нужно учитывать, что δA и δQ нельзя считать дифференциалами в обычном смысле этого понятия, поскольку эти величины существенно зависят от типа процесса, в результате которого состояние системы изменилось.

Формулировки 1 начала

- Согласно этому закону, во всех таких преобразованиях энергия не возникает и не исчезает, она лишь меняет форму.
- В изолированной системе сумма энергий есть величина постоянная.
- Изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно из него выйти не может.
- Невозможно создать вечный двигатель первого рода.

- Понятие **Механический эквивалент теплоты** возникло в связи с тем, что исторически механическую работу и количество теплоты измеряли в разных единицах. Для установления эквивалентности механической работы и теплоты были осуществлены тщательные измерения (Ю. Р. Майер, Дж. Джоуль в 1843—78, шведский учёный Э. Эдмунд в 1865, американский физик Г. Роуланд в 1879 и др.).
- Результаты измерений показали, что $1 \text{ ккал} = 426,9 \text{ кгс}\cdot\text{м}$. В Международной системе единиц (СИ) нет необходимости пользоваться понятием «Механический эквивалент теплоты», в этой системе принята одна единица для измерения как работы, так и количества переданной теплоты — джоуль.
- $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал} = 0,102 \text{ кгс}\cdot\text{м}$, т.е.

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

Герман Иванович Гесс

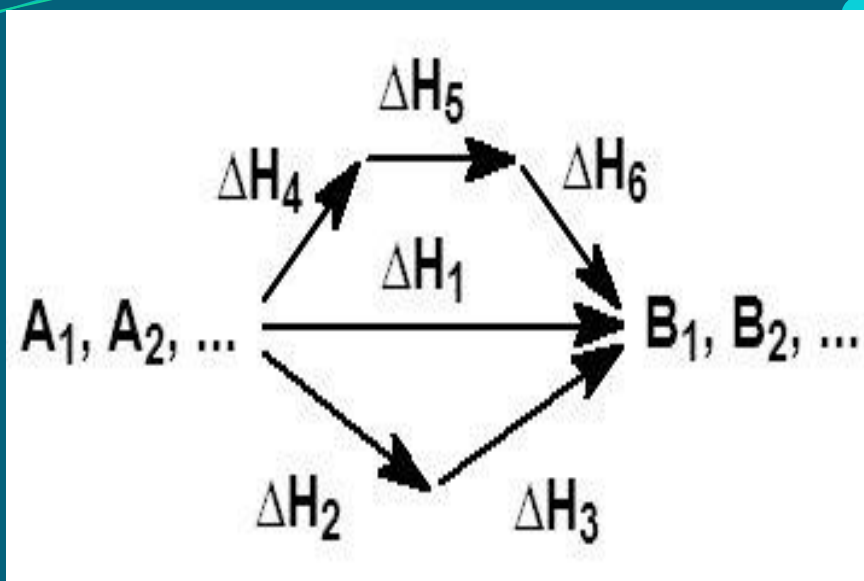


- Российский химик, академик Петербургской Академии наук. Родился 26 июля (7 августа 1802) Российский химик, академик Петербургской Академии наук. Родился 26 июля (7 августа) 1802
- Российский химик, академик Петербургской Академии наук. Родился 26 июля (7 августа) 1802

Закон Гесса

- открыт в 1840 г.,
- Закон является частным случаем или математическим следствием первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям.
- Это основной закон термохимии.

- **Закон Гесса** формулируется следующим образом:
- Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.
- Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных химических процессов; для этого обычно используют ряд следствий из него.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Иными словами, количество теплоты Иными словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же, независимо от того, протекает ли данное химическое превращение Иными словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же, независимо от того, протекает ли данное химическое превращение в одну или в несколько

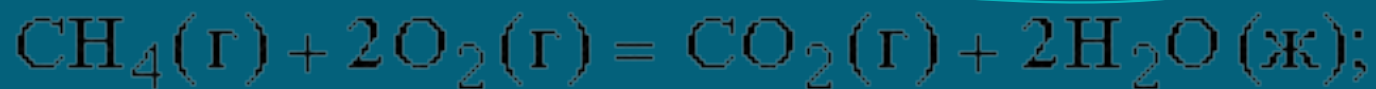
Работы Гесса являются фундаментом термохимии

● Термохимические уравнения

Уравнения химических реакций, в которых вместе с реагентами и продуктами записан и тепловой эффект реакции, называются ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ УРАВНЕНИЯМИ.

Теплота, высвобождаемая или поглощаемая конкретной химической реакцией, пропорциональна степени превращения реагентов, определяемой по количеству любого из расходуемых либо образующихся продуктов.

Изменение внутренней энергии или энтальпии реагирующей системы определяют по химическому уравнению реакции. Например, сгорание смеси газообразных метана и кислорода описывается термохимическим уравнением



$$\Delta H^\circ = -212,798 \text{ ккал},$$

Здесь буквы в скобках обозначают агрегатные состояния веществ (газ или жидкость). Символом ΔH° обозначается изменение энтальпии в химическом превращении при стандартных давлении 1 атм и температуре 298 К (25° С) (знак градуса в верхнем индексе H указывает, что данная величина относится к веществам в стандартном состоянии (при $p = 1$ атм и $T = 298$ К)). Химическая формула каждого вещества в таком уравнении обозначает вполне определенное количество вещества, а именно его молекулярную массу, выраженную в граммах.

$$1 \text{ атм} = 0,1013 \text{ МПа} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Следствия из закона Гесса

- Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье — Лапласа)).

- Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования (ΔH_f°) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H^\circ = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{products} - \sum (\nu_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{reactants}$$

- Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания (ΔH_c°) исходных веществ и продуктов, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H^\circ = \sum (\nu_i \Delta H_{c,i}^\circ)_{reactants} - \sum (\nu_i \Delta H_{c,i}^\circ)_{products}$$

- Таким образом, пользуясь табличными значениями теплот образования или сгорания веществ, можно рассчитать теплоту реакции, не прибегая к эксперименту.
- Табличные величины теплот образования и сгорания веществ обычно относятся к стандартным условиям. Табличные величины теплот образования и сгорания веществ обычно относятся к стандартным условиям. Для расчёта теплоты процесса, протекающего при иных условиях, необходимо использовать и другие законы термохимии, например, закон Кирхгофа, описывающий зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
- Если начальное и конечное состояния химической реакции (реакций) совпадают, то ее (их) тепловой эффект равен нулю.

Стандартная теплота образования

- Из закона сохранения энергии следует, что, когда вещество образуется из атомов и (или) более простых веществ, внутренняя энергия или энтальпия системы меняется на определенную величину, называемую теплотой образования данного вещества.

Пример расчета теплового эффекта реакции

- Реакция образования вторичного муллита при обжиге фарфора:



или через образование силлиманита:



По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

- Тепловой эффект реакции по прямому пути:

$$\Delta H_1 = \Sigma \Delta H_f \text{ муллита} - \Sigma (3 \Delta H_f \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2\Delta H_f \text{ SiO}_2) = (-6824,5 + 3 \cdot 1676,8 + 2 \cdot 911,55) \text{ кДж/моль} = +29 \text{ кДж/моль};$$

- Через стадию образования силлиманита:

$$\Delta H_2 = (-2589,2 + 911,55 + 1676,8) \text{ кДж/моль} = -0,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_3 = (-6824,5 + 2589,2 + 2 \cdot 1676,8 + 911,55) \text{ кДж/моль} = +29,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -0,85 + 29,85 = 29 \text{ кДж/моль}$$

Задание для самостоятельной работы

Рассчитать теплоту образования следующих силикатных соединений, пользуясь табличными данными стандартных теплот образования оксидов



Задание для самостоятельной работы

Рассчитать теплоту образования следующих силикатных соединений, пользуясь табличными данными стандартных теплот образования оксидов



OTBET

● $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	-15,52;	-59,12
● $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	-55,17;	-55,88
● MgAl_2O_4	-26,56	-29,56 -20,39
● $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	-497,28	-576,80