

Химическая термодинамика

- **Термодинамика** исторически возникла как эмпирическая наука об основных способах преобразования внутренней энергии тел для совершения механической работы. Однако в процессе своего развития термодинамика проникла во все разделы физики, где возможно ввести понятие «**температура**». В отдельную дисциплину выделилась **химическая термодинамика**, изучающая физико-химические превращения, связанные с выделением или поглощением тепла в химических реакциях.

Химическая термодинамика изучает:

1. Переход энергии из одной формы в другую;
2. Энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы;
3. Возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Термодинамические системы

- **Термодинамическая система** — это некая **физическая система**, состоящая из большого количества частиц, способная обмениваться с окружающей средой **энергией** и **веществом**. Также обычно полагается, что такая система подчиняется статистическим закономерностям.
- Выделяют: **изолированные системы**, то есть системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом и, **закрытые системы**, которые обмениваются со средой только энергией, но не обмениваются веществом. Если же в системе происходят обменные процессы с окружающей средой, то её называют **открытой**.
- Для описания термодинамической системы вводят так называемые **термодинамические величины** — набор **физических величин**, значения которых определяют **термодинамическое состояние** системы. Примерами термодинамических величин являются: **температура (T)**, **давление (P)**, **Объём (V)**, **внутренняя энергия (U)**, **энтропия (S)**, **энтальпия (H)**, **свободная энергия Гельмгольца** и **энергия Гиббса (G)**.
- Если термодинамическое состояние системы не меняется со временем, то говорят, что система находится в **состоянии равновесия**.

Законы термодинамики

Для термодинамических систем справедливы законы термодинамики.

- **Закон сохранения энергии:** энергия замкнутой системы остаётся постоянной во времени.
- **1-й закон термодинамики** представляет собой формулировку обобщённого закона сохранения энергии для термодинамических процессов:

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

где ΔU есть полный дифференциал внутренней энергии системы, а ΔQ и A есть элементарное количество теплоты, переданное системе и элементарная работа, совершенная системой.

- **2-й закон термодинамики:** невозможно создание **вечного двигателя** второго рода, то есть невозможно превратить в работу всю теплоту, взятую от источника с однородной температурой, не проводя других изменений в системе.
- **3-й закон термодинамики** (теорема Нернста): **энтропия** любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры всегда равна нулю.

Внутренняя энергия

- **Внутренняя энергия тела** (обозначается U) — это сумма энергий молекулярных взаимодействий и тепловых движений молекул.
- Внутреннюю энергию тела нельзя измерить напрямую.
- Внутренняя энергия является однозначной функцией состояния системы, т.е., всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, её внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы.

Энтальпия

- В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии:

$$Q = \Delta U + A$$

Для изобарного процесса ($P = \text{const}$, $A = p \cdot \Delta V$):

$$Q = U + pV = H - \text{энтальпия процесса}$$

- Энтальпия является характеристикой состояния системы. Практическое значение имеет изменение энтальпии процесса: $\Delta H = H_2 - H_1$ (кДж/моль).

- Термохимия изучает тепловые эффекты химических процессов.

Экзотермические процессы протекают с выделением тепла, а **эндотермические** – с поглощением.

- Для термохимических уравнений характерно:
 1. Указание теплового эффекта реакции;
 2. Указание агрегатного состояния веществ (ж, г, тв);
 3. Использование дробных



- Принято считать:

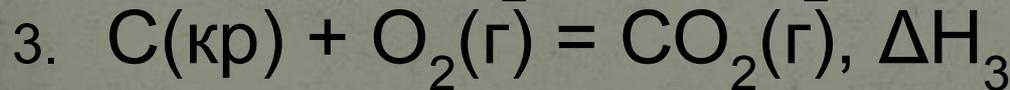
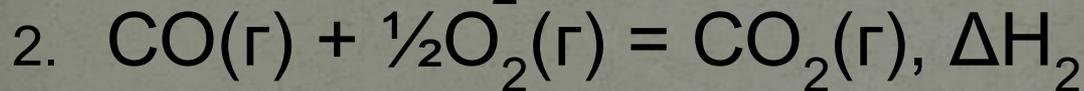
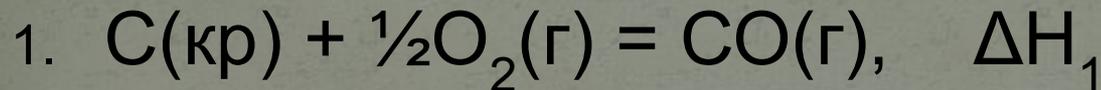
$\Delta H < 0$ для **экзотермических** процессов

$\Delta H > 0$ для **эндотермических** процессов

- Обычно термодинамические величины определяют для **стандартных условий** (СУ): $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C} = 298\text{K}$;
 $P = 101,3 \text{ кПа}$.
- В справочниках: $\Delta H_{298} =$
[кДж/моль] $\Delta H(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,8$
кДж/моль $\Delta H(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,8$
кДж/моль
- Энтальпии образования **простых веществ** (Са, H_2 , Br_2) равны нулю.

Закон Гесса

- **Основной закон химической термодинамики** был сформулирован Г.И. Гессом (1840): тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.



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

Т.е. суммарный тепловой эффект будет одним и тем же.

- **Следствие закона Гесса:** тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий исходных веществ (с учетом коэффициентов)

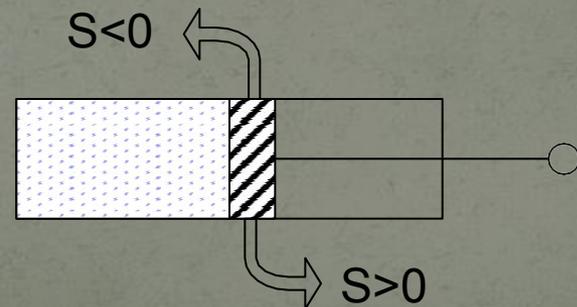
$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх. в-в}}$$

$$\begin{aligned}
 & 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \\
 \Delta H_{\text{х.р.}} &= \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх. в-в}} = \\
 &= 2\Delta H(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - 2\Delta H(\text{H}_2(\text{г})) - \Delta H(\text{O}_2(\text{г})) = \\
 &= -285,8 \cdot 2 - 2 \cdot 0 - 0 = -571,6 \text{ кДж}
 \end{aligned}$$

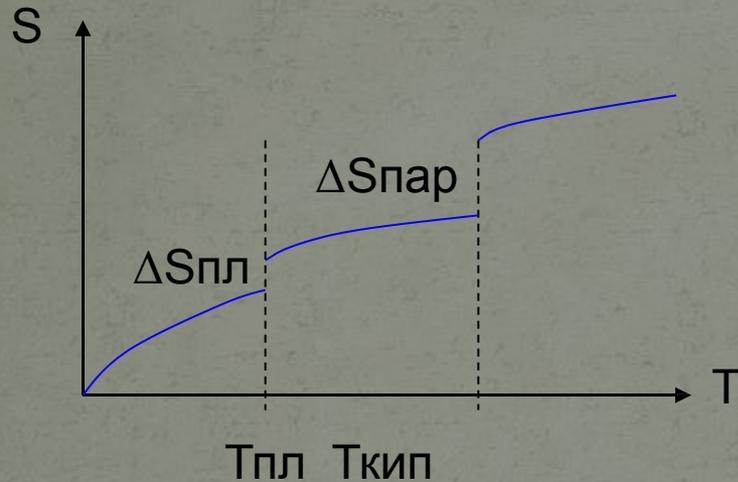
Энтропия

- Состояние любой совокупности частиц можно охарактеризовать числом их микросостояний, которое соответствует данному макросостоянию вещества. Число микросостояний называется термодинамической вероятностью (W) состояния или энтропией (S).

$$S = (R/N_A) \cdot \ln W$$



- **Энтропия** – характеристика состояния системы. Она очень сильно зависит от температуры:



$\Delta S_{пар} \gg \Delta S_{пл}$, т.к.
резко
увеличивается
число возможных
состояний системы.

- Энтропия даже простых веществ не равна нулю (из-за неупорядоченности кристаллической решетки).

В справочниках: $S_{298} = [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$

$$S_{298}(\text{Cl}_2) = 222,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}(\text{H}_2\text{O}_g) = 188,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}(\text{H}_2\text{O}_ж) = 70,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}(\text{W}) = 33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}(\text{C}_{\text{алм}}) = 5,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

- Энтропия аморфного и стеклообразного состояния вещества больше, чем кристаллического. Также энтропия возрастает при увеличении дисперсности вещества.
- Расчет изменения энтропии в ходе реакции аналогичен расчёту энтальпии:

$$\Delta S'_{\text{х.р.}} = \sum \Delta S_{\text{прод}} - \sum \Delta S_{\text{исх. в-в}}$$

Энергия Гиббса

- Переход системы в состояние с \min энергией возможен только при $\Delta S = 0$ (наиболее упорядоченное состояние). С другой стороны, если $\Delta H = 0$, то система переходит в наиболее неупорядоченное состояние (система стремится к объединению частиц и образованию более крупных агрегатов, т.е. энтальпия должна возрасти).

- Энтальпия и энтропия зависят от условий протекания процесса (Т, Р, С). Для учёта обоих факторов на состояние системы необходимо их выразить в одинаковых единицах:

$\Delta H_{298} = [\text{кДж/моль}]$ - **энтальпийный фактор**

$S_{298} = [\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}] \Rightarrow T \cdot \Delta S$ – **энтропийный фактор**

- В состоянии равновесия оба фактора компенсируют друг друга:

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

- Если оба фактора не компенсируют друг друга, то приходится решать вопрос о возможности и направлении протекания процесса.
- Движущей силой химических процессов является изобарно-изотермический потенциал (т.к. T и $P = \text{const}$) или **энергия Гиббса**:

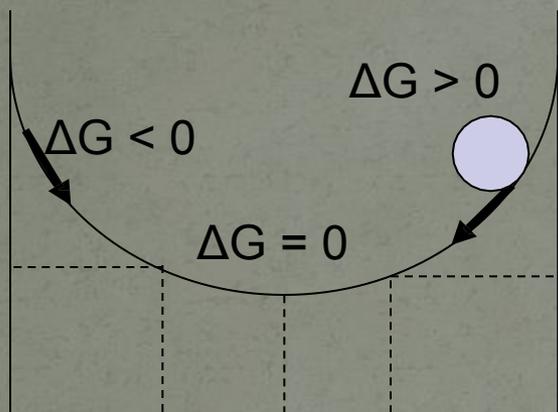
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

- В справочниках: $\Delta G_{298} = [\text{кДж/моль}]$. Энергии Гиббса образования **простых веществ** (Ca , H_2 , Br_2) равны нулю.

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает в прямом направлении (\rightarrow)

Если $\Delta G > 0$, то реакция протекает в обратном направлении (\leftarrow)

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия (\rightleftharpoons)



Реагенты Равновесие Продукты

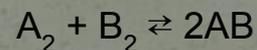
Чем дальше система от состояния равновесия, тем она более реакционноспособна.

- Расчет изменения энергии Гиббса в ходе реакции аналогичен расчёту энтальпии:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх. в-в}}$$

Химическое равновесие

- **Химическое равновесие** — состояние химической системы, в которой протекает одна или несколько химических реакций, причём скорости в каждой паре прямой-обратной реакции равны между собой. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

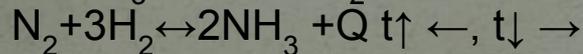


- **Принцип работы: если на систему воздействовать, то она противодействует.**
Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: **температуры, давления и концентрации**. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняется закономерности, которая была высказана в общем виде в 1885 году французским учёным **Ле Шателье**.

Факторы, влияющие на химическое равновесие:

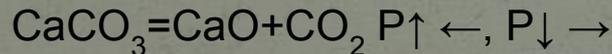
1. Температура

При увеличении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической (поглощение) реакции, а при понижении — в сторону экзотермической (выделение) реакции.



2. Давление

При повышении давления химическое равновесие смещается в сторону меньшего объёма веществ, а при понижении — в сторону большего объёма. Этот принцип действует только на газы, то есть если в реакции участвуют твёрдые вещества, то они в расчёт не берутся.



3. Концентрация исходных веществ и продуктов реакции

При увеличении концентрации одного из исходных веществ химическое равновесие смещается в сторону продуктов реакции, а при понижении концентрации — в сторону исходных веществ.



Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия