

Законы химической термодинамики. Часть 1

Физическая и коллоидная химия

- *Химическая термодинамика.*
- *Фазовые равновесия. Учение о растворах.*
- *Электрохимия.*

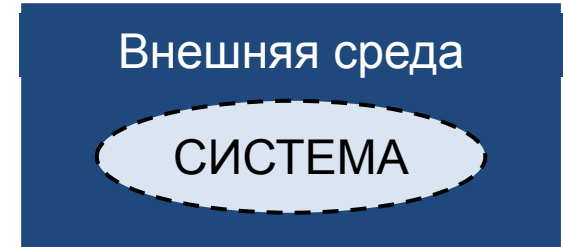
«Физическая химия — *кинетика.*
наука, которая должна *опытные явления.*
на основании *э систем. Коллоидное состояние вещества.*
положений и опытов *высокомолекулярных соединений.*
физических объяснить
причину того, что
происходит через
химические операции
в сложных телах».

М.В. Ломоносов

1. Основные понятия термодинамики.

Термодинамические системы, величины, процессы

Термодинамическая система - тело или группа тел, отделенные границами раздела от внешней среды.



- *Изолированная* - не обменивается со средой ни веществом, ни энергией.
- *Закрытая* - не обменивается веществом, но может обмениваться энергией.
- *Открытая* - может обмениваться со средой и веществом, и энергией.



Гомогенная система - т/д свойства одинаковы во всем объеме.

(одна фаза).

Гетерогенная система - состоит из нескольких фаз отделенных друг от друга границами раздела.

Фаза - совокупность всех частей системы с одинаковым составом и свойствами



5

Состояние системы - совокупность физических и химических свойств

Свойства системы количественно выражаются *т/д величинами*.

$$m (\text{общ}) = m_1 + m_2$$



$$T (\text{общ}) \neq T_1 + T_2$$

- *Экстенсивные* – пропорциональные массе (V, энергия и т.п.)
- *Интенсивные* – независимые от массы (T, P, C, удельные и мольные величины).

Термодинамические величины



Функции состояния –
зависят от состояния
системы
(начального и конечного) ,
не зависят от того как
происходили изменения в (не
зависят от пути),
Раб. расширения PdV , Q_p , Q_v ,
 H , S , G .

Их изменение в

элементарном процессе : dQ_p ,
 dQ_v , dH , dS , dG
элементарный процесс- вызван бесконечно малым
изменением т/д величины .

Функции процесса –
зависят от пути.

В общем случае работа W ,
теплота Q
Их изменение в
элементарном процессе :
 δW , δQ

Самопроизвольные процессы –

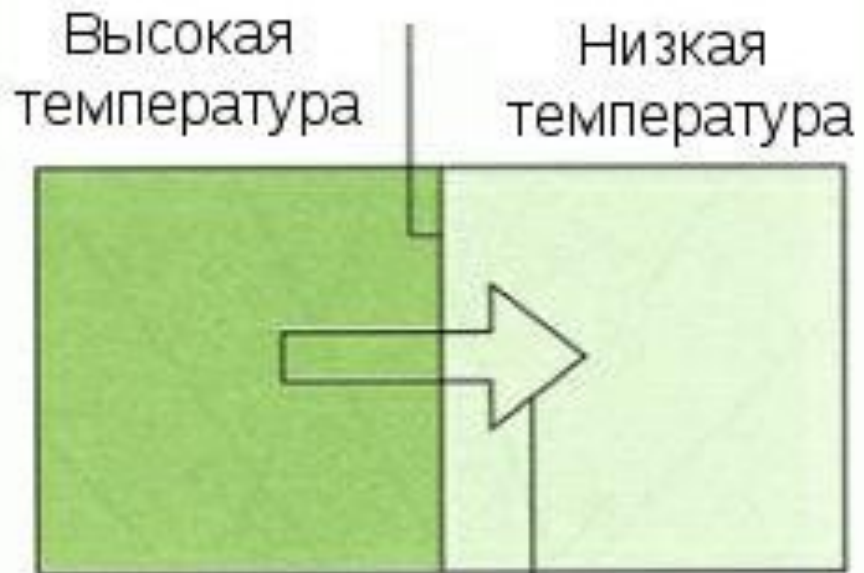
- происходят без внешних воздействий
- в результате можно получить полезную работу.
- в изолированной системе протекают до достижения равновесного состояния.

Самопроизвольные процессы могут быть обратимыми (максимальная работа) и необратимыми

Процессы, для протекания которых требуются затраты энергии, называют *несамопроизвольными*.

Нулевое начало термодинамики:

если две системы находятся в *тепловом равновесии*, то их температуры равны.



Равные температуры



Равновесный процесс

система может вернуться в исходное состояние. Поэтому равновесные процессы в Т/Д называют *обратимыми*.

Можно заставить протекать в обратном направлении, изменив один из параметров на бесконечно малую величину (испарение и конденсация, плавление и кристаллизация и т.п.)

Процесс является *неравновесным*, когда он протекает вследствие воздействия на равновесную систему. Будет проходить до тех пор, пока не наступит новое положение равновесия, т.е. он является *односторонним*.



Важнейшие процессы:

изотермические — при постоянной температуре ($T = \text{const}$);

изобарные — при постоянном давлении ($P = \text{const}$);

изохорные — при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

В *адиабатическом процессе* система не обменивается теплом с окружающей средой ($Q = 0$).

2*. Первый закон термодинамики. Теплота и работа как формы передачи энергии. Внутренняя энергия системы. Энтальпия. Теплоемкость

Первый закон (начало) Т/Д — частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к тепловым явлениям.

Внутренняя энергия системы U — общий запас всех видов энергии (движения молекул, атомов, межмолекулярных взаимодействий и т.д.), за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

U - функция состояния.

Формулировка 1 первого закона Т/Д (одна их нескольких)

В любой изолированной системе запас энергии U остаётся постоянным.

Определить полный запас U невозможно

Не изолированные системы: формы передачи энергии -
теплота Q и работа W .

Теплота Q

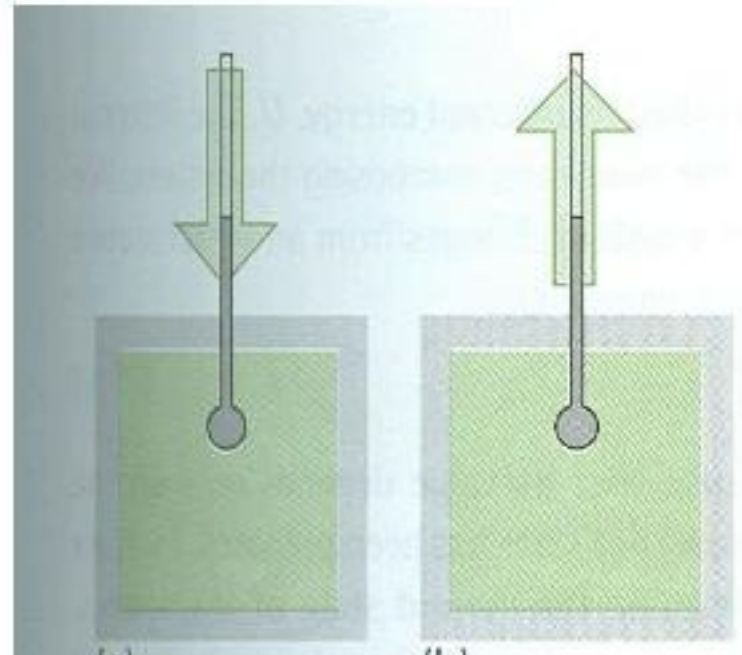
подводимая к системе считается положительной
(эндотермический процесс),
а отдаваемая – отрицательной (экзотермический процесс).

Q в целом - функция процесса, δQ .

Но Q_p и Q_v – функции состояния, dQ_p , dQ_v

Единица измерения – Дж (Джоуль)

Количество теплоты,
выделившееся или поглотившееся
в процессе, называется
тепловым эффектом.



Работа W

Виды W : механическая (работа расширения газа), электрическая (в гальваническом элементе), и т.д.

В целом W является функцией процесса, δW .

Мы будем рассматривать хим. процессы, в которых совершается **только работа расширения газа** (в случае образования газа в результате реакции).

Тогда $W_{расш} = -P\Delta V$, в этом случае W — функция состояния,
 $dW_{расш} = -PdV$.

Знак минус отражает тот факт, что совершаемая системой работа соответствует уменьшению энергии системы.

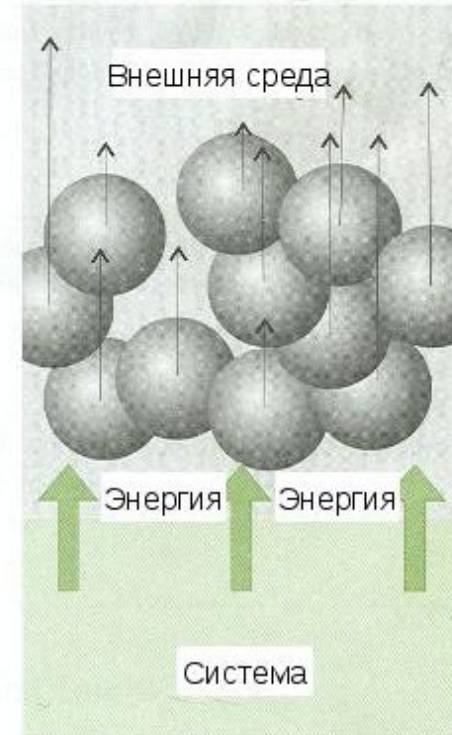
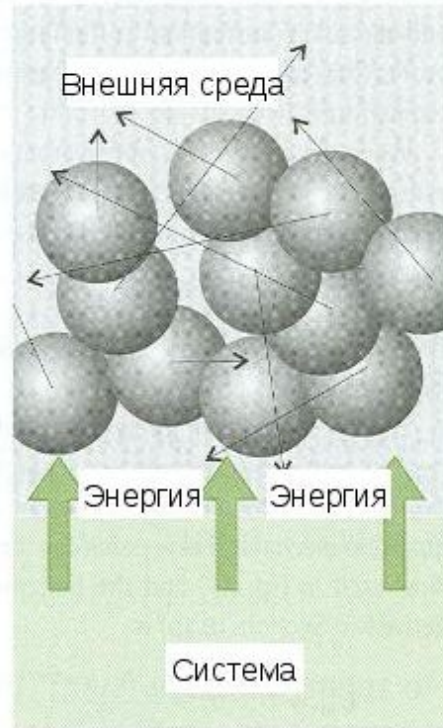
Единица измерения работы — Дж

В чем разница между работой и теплотой?

Обоснование на молекулярном уровне

Теплота это передача энергии вследствие *хаотичного* (беспорядочного) движения молекул (теплового движения)

Работа это передача энергии вследствие *организованного* (упорядоченного) движения молекул.



Формулировка 2 первого закона Т/Д (одна их нескольких):

Внутренняя энергия системы расходуется на выделяемое системой тепло Q и совершаемую работу W

$$\Delta U = Q + W$$

Для элементарных процессов в общем случае

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

если совершается только работа расширения газа

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

$$dU = \delta Q - PdV.$$

Формулировка 3 первого закона Т/Д (одна их нескольких)

Вечный двигатель первого рода невозможен.

Если система производит работу, то U убывает. Значит, невозможно создать устройство, производящее работу без затраты энергии (вечный двигатель первого рода).

3. Теплота и работа в изобарном и изохорном процессах.

Первый закон Т/Д

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$
$$dU = \delta Q - PdV.$$

В изохорном процессе ($V = const$)
объем системы не изменяется ($dV = 0$).

Работа $PdV = 0$.

$$\Delta U = Q_V$$
$$dU = \delta Q_V$$

Теплота Q_V затрачивается на изменение внутренней энергии.

Q_V — тепловой эффект процесса при постоянном объеме.


$$Q_V = \Delta U$$

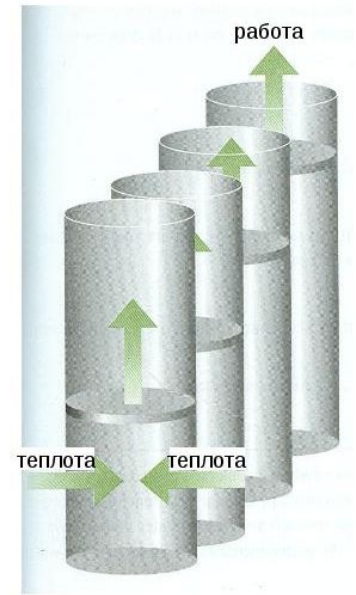
В изобарном процессе ($P = const$)

Работа

$$dW_{расш} = -PdV$$
$$dW_{расш} = -PdV$$

Теплота Q_p

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) =$$
$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$



Энтальпия системы $H = (U + pV)$ - функция состояния.

Энтальпия — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном P .

Изменение энтальпии ΔH соответствует тепловому эффекту при постоянном давлении.

Q_p - тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = \Delta H.$$

связь между Q_p и Q_v

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V,$$

$$Q_v = \Delta U$$

тогда $Q_v = Q_p - P\Delta V,$

$P\Delta V = nRT$ Работа расширения для n моль газа

$$Q_v = Q_p - nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT$$

Зависимость теплоты от T

$$Q_p = n C_p (T_2 - T_1) \qquad Q_V = n C_V (T_2 - T_1).$$

C [Дж/(моль·К)] - молярная теплоемкость

C_p (при $P = \text{const}$)

C_V (при $V = \text{const}$)

n – число моль

В справочных таблицах C_{P298}^0 .

Пример

Вычислим количество теплоты, необходимое для нагревания 2 моль водяного пара от 273 до 373 К при постоянном давлении.

$$C_{p298}^0(\text{H}_2\text{O г}) = 33,56 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\begin{aligned} Q_p &= n C_{p298}^0(\text{H}_2\text{O г}) (T_2 - T_1) = \\ &= 2 \cdot 33,56 \cdot (373 - 273) = 6\,712 \text{ Дж} = 6,712 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Значения C_V^0 в справочниках не приводятся

$$C_V^0 = C_P^0 \text{ (для тв. и жидк.)}$$

$$C_V^0 = C_P^0 - R \text{ (для газов!)} \quad R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$Q_V = Q_P - nRT$$

Возвращаясь к примеру с нагреванием воды:

$$\begin{aligned} Q_V &= n C_{V, (\text{H}_2\text{O г})}^{0, 298} (T_2 - T_1) = \\ &= n (C_{P, (\text{H}_2\text{O г})}^{0, 298} - R) (T_2 - T_1) = \\ &= 2 \cdot (33,56 - 8,31) \cdot (373 - 273) = 5\,050 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

4. * Приложения первого начала термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса и следствия из него

Г.И.Гесс (1836 г.)-
проф. Горного Института
(Петербург)



Закон Гесса

Тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит от пути протекания.

Практическое значение закона Гесса

- позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов и реакций.

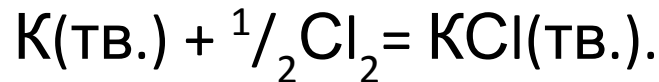
Стандартный тепловой эффект реакции $\Delta H_{r, 298}^0$ – тепловой эффект реакции превращения исходных веществ при ст. условиях в конечные вещества также при ст. условиях.

Стандартные условия – 1 атм, 298 К

Стандартная теплота (энтальпия) образования $\Delta H_{f, 298}^0$ тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, находящихся в устойчивых состояниях.

Пример

$\Delta H_{f, 298}^0$ KCl



$\Delta H_{f, 298}^0$ простых веществ и их соединений - в справочниках.

$\Delta H_{f, 298}^0$ простых веществ в устойчивых аллотропных модификациях равны 0.

Единицы измерения кДж/моль.

6. Термодинамические величины для простых веществ,

ΔH_f° — изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях; ΔG_{298}° — изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании гидратированных (сольватированных) ионов из простых веществ; S_{298}° — стандартное значение энтропии; C_p° — теплоемкость при постоянном давлении.

№ по пор.	Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·град	Теплоемкость, Дж/моль·град			C_p° , 298
				Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = \varphi(T)$			
				a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁴	
I. Простые							
1	Ag (кр.)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	25,48
2	Al (кр.)	0	28,31	20,67	12,39	—	24,34
3	As (кр.)	0	35,1	21,9	9,29	—	24,64
4	Au (кр.)	0	47,45	23,68	5,19	—	25,23
5	B (кр.)	0	5,87	6,44	18,4	—	11,96
6	Ba-α	0	(64,9)	22,26	13,8	—	26,36
7	Ba-β	—	—	10,45	29,3	—	—
8	Be (кр.)	0	9,54	19,0	8,87	-3,43	16,44
9	Bi (кр.)	0	56,9	18,79	22,59	—	25,52
10	Br (г.)	111,84	174,90	—	—	—	20,79*
11	Br ⁻ (г.)	-218,86	163,38	—	—	—	20,79*
12	Br ₂ (ж.)	0	152,3	—	—	—	75,71
13	Br ₂ (г.)	30,92	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0
14	C (алмаз)	1,897	2,38	9,12	13,22	-6,19	6,07
15	C (графит)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53
16	Ca-α	0	41,62	22,2	13,9	—	26,28
17	Cd-α	0	51,76	22,22	12,30	—	25,90
18	Cl (г.)	121,3	165,09	23,14	-0,67	-0,96	21,84
19	Cl ⁻ (г.)	-233,6	153,25	—	—	—	20,79*
20	Cl ₂ (г.)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84
21	Co-α	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	24,6
22	Cr (кр.)	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	23,35
23	Cs (кр.)	0	84,35	—	—	—	31,4
24	Cu (кр.)	0	33,30	22,64	6,28	—	24,51
25	D (г.)	221,68	123,24	—	—	—	20,79*
26	D ₂ (г.)	0	144,9	27,40	4,30	-0,40	29,20
27	F (г.)	79,51	158,64	—	—	—	22,74
28	F ⁻ (г.)	-259,7	145,47	—	—	—	20,79*
29	Fe (г.)	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	31,32
30	Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	—	25,23
31	Ga (кр.)	0	41,09	—	—	—	26,10
32	Ge (кр.)	0	42,38	23,8	16,8	—	(28,8)
33	H (г.)	217,98	114,6	—	—	—	20,79*
34	H ⁺ (г.)	1536,2	108,84	—	—	—	20,79*
35	H ⁻ (г.)	125,08	108,84	—	—	—	20,79*
36	H ₂ (г.)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83
37	HD (г.)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20
38	Hg (ж.)	0	76,1	—	—	—	27,82
39	Hg (г.)	60,83	174,9	—	—	—	20,79*

* Теплоемкость не зависит от температуры.

** Истинная теплоемкость железа:
 Температура, °K: 700, 800, 900, 1000
 Дж/моль·град: 34,52, 38,62, 44,94, 57,74
 кал/моль·град: 8,25, 9,23, 10,74, 13,80

соединений и ионов в водных растворах и в жидком аммиаке

Формулы для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице коэффициентов:

$$C_p^{\circ} = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

№ по пор.	Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град			Температурный интервал, °K	№ по пор.
				a	b	c		
КРАТКИЙ СПРАВОЧНИК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН								
1							73—1234	1
2							98—933	2
3							98—1100	3
4							98—1336	4
5							73—1200	5
6							98—643	6
7							43—983	7
8							98—1173	8
9							98—544	9
10							—	10
11							—	11
12							298	12
13							98—1500	13
14							98—1200	14
15							98—2300	15
16							73—713	16
17							73—594	17
18							98—2000	18
19							—	19
20							73—1500	20
21							98—650	21
22							98—1823	22
23							98—303	23
24							98—1356	24
25							—	25
26							500—2000	26
27							298	27
28							—	28
29							273—2000	29
30							298—700**	30
31							298	31
32							298—1213	32
33							—	33
34							—	34
35							—	35
36							298—3000	36
37							500—2000	37
38							298	38
39							—	39

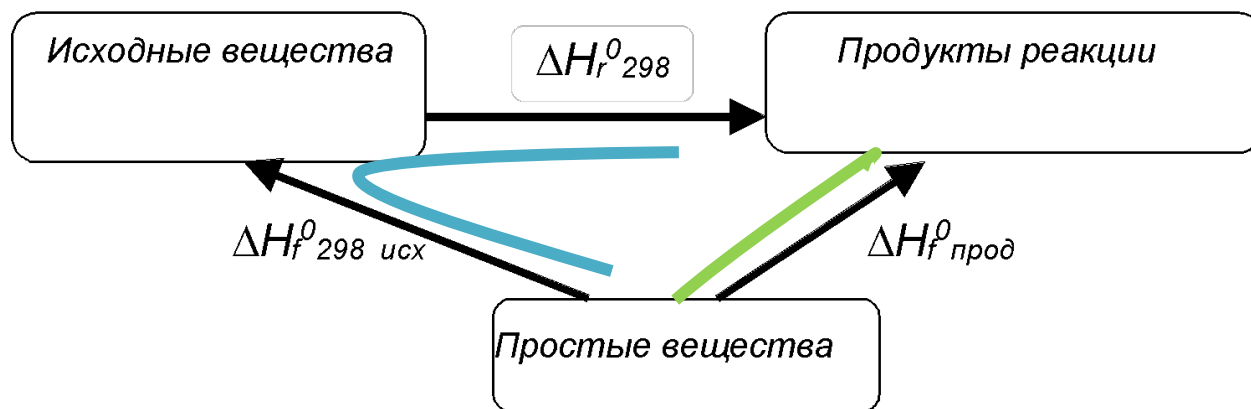
14,54

41,80

4,97*

1 следствие

Тепловой эффект химической реакции $\Delta H_{r, 298}^0$ равен разности сумм $\Delta H_{f, 298}^0$ продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты



$$\Delta H_{r, 298}^0 = \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *прод* } - \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *исх* }$$

$$\Delta H_{r, 298}^0 = \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *прод* } - \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *исх* }$$

исх

Пример

Определим стандартный тепловой эффект реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме



$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298} \text{ кДж/моль} \quad -1675 \quad -395,2 \quad -3434,0$$

Учитывая стехиометрические коэффициенты

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3 \Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{SO}_3)) = \\ &= -3434,0 - (-1675,0) - 3 \cdot (-395,2) = \\ &= -573,4 \text{ кДж/моль} = -573400 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Это экзотермическая реакция.

$$Q_V = \Delta U_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_r^{\circ}{}_{298} - nRT$$

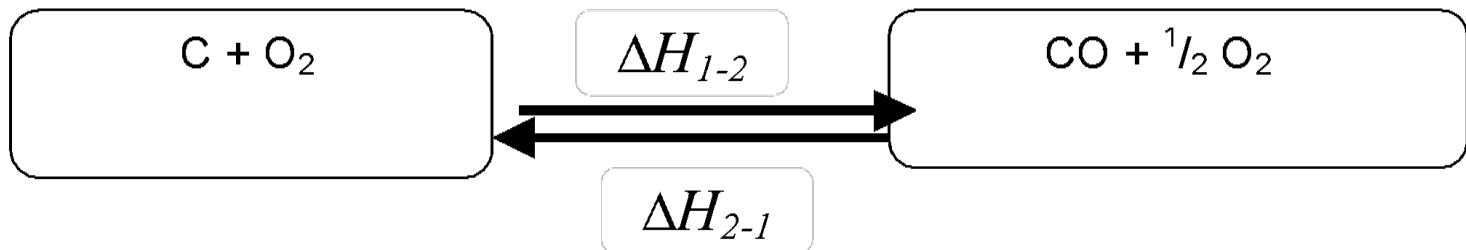
Газом является только оксид серы:

$$n = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} = 0 - (0 + 3) = -3 \text{ (моль)}.$$

$$Q_V = -573400 - (-3) \cdot 8,31 \cdot 298 = -565\,970 \text{ Дж/моль} = -566,0 \text{ кДж/моль}.$$

2 следствие

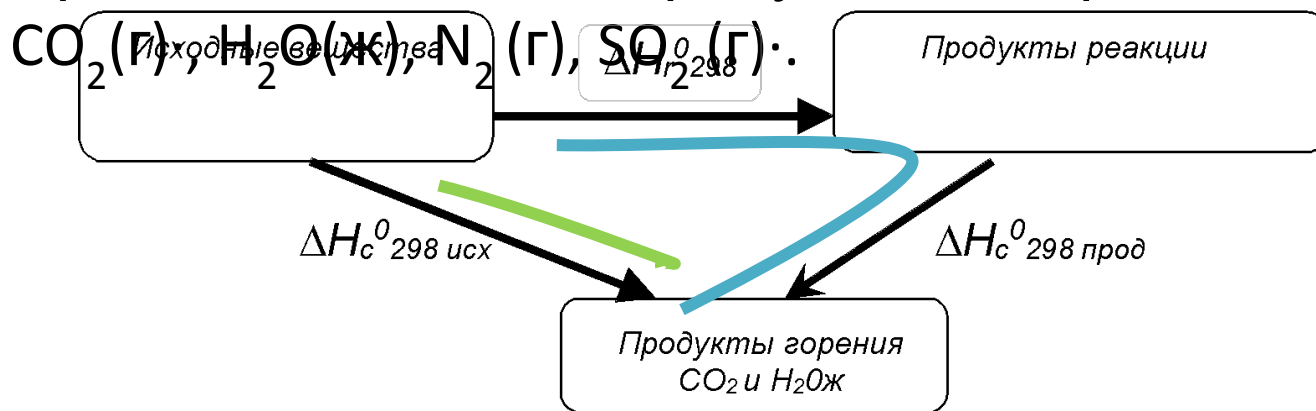
Тепловой эффект *прямого процесса* (прямой реакции) равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту *обратной* реакции (обратного процесса) (закон Лавуазье – Лапласа).



3 следствие

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм *теплот сгорания* исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

Предполагается, что продуктами сгорания являются



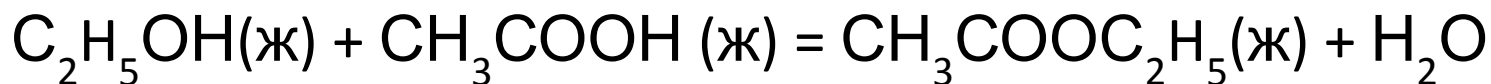
$$\sum v \Delta H_{c,298}^0 \text{ исх} = \Delta H_{r,298}^0 + \sum v \Delta H_{c,298}^0 \text{ прод}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum v \Delta H_{c,298}^0 \text{ исх} - \sum v \Delta H_{c,298}^0 \text{ прод}$$

прод.

Пример

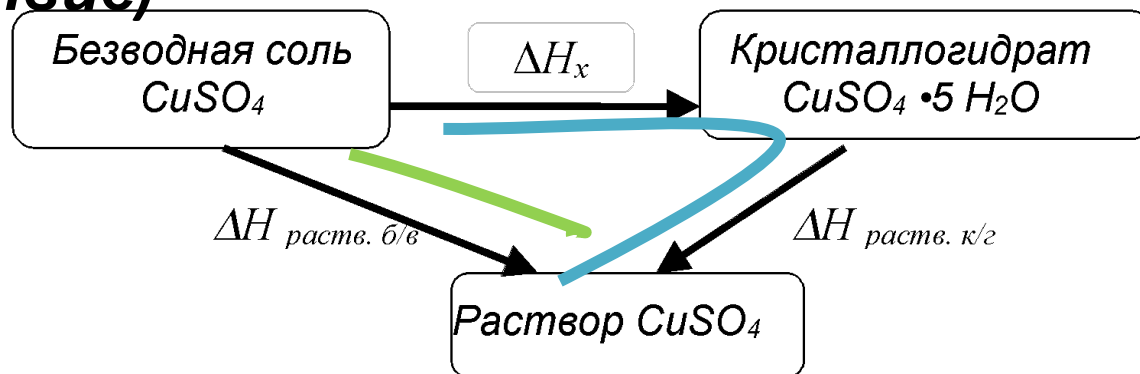
Определим тепловой эффект реакции по теплотам сгорания



$\Delta H_{c, 298}^0$	-1366,7	-871,5	-2254,2	0
кДж/моль				

$$\begin{aligned} \Delta H_{r, 298}^0 &= \Delta H_{c, 298}^0 \text{ исх} - \sum \nu \Delta H_{c, 298}^0 \text{ прод} = \\ &= (-1366,7 - 871,5) - (-2254,2 + 0) = 16 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Закон Гесса можно использовать для определения тепловых эффектов процессов, не поддающихся прямому определению, например, образования кристаллогидрата из безводной соли и воды (4 следствие)



$$\Delta H_{\text{раств. б/в}} = \Delta H_x + \Delta H_{\text{раств. к/г}}$$

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{раств. б/в}} - \Delta H_{\text{раств. к/г}}$$

5. * Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа

В общем случае ΔH зависит от T и P . Влиянием P обычно пренебрегают. Влияние T описывает закон Кирхгофа:

$$\left(\frac{dH_T^0}{dT} \right)_P = \Delta C_P^0$$

Дифференциальная форма записи

Изменение теплового эффекта

при изменении температуры
(при постоянном давлении)

равно ΔC_{P298}^0

Считая ΔC_P^0 не зависящим от T можно вычислять :

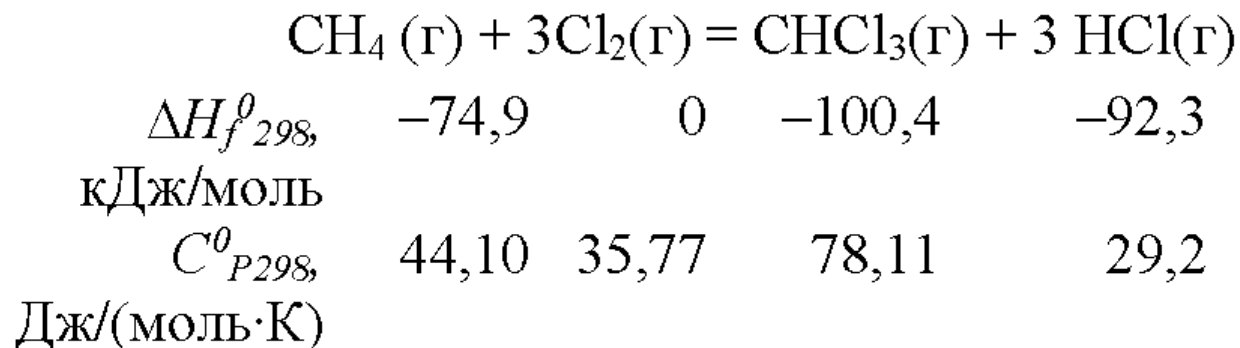
тепловой эффект при температуре T (не

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta C_{P298}^0 (T - 298).$$

Интегральная форма записи

Пример

Вычислим ΔH_r реакции получения газообразного хлороформа при 600 К.



Решение

$$\Delta H_r^{\circ}_{600} = \Delta H_r^{\circ}_{298} + \Delta C_p(600 - 298).$$

$$\Delta H_r^{\circ}_{298} = (3 \cdot (-92,3) + (-100,4)) - (3 \cdot 0 + (-74,9)) = -302,4 \text{ кДж/моль} = \underline{\underline{-302400 \text{ Дж/моль}}},$$

$$\Delta C^{\circ}_{P298} = (3 \cdot 29,2 + 78,11) - (3 \cdot 35,77 + 44,10) = 14,3 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta H_r^{\circ}_{600} = \underline{\underline{-302400}} + 14,3 \cdot (600 - 298) = -298080 \text{ Дж/моль} = -298,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\left(\frac{dH_T^0}{dT} \right)_P = \Delta C_P^0$$

ΔC_P^0 - температурный коэффициент реакции.

Если $\Delta C_{P298}^0 > 0$ то ΔH с повышением температуры алгебраически возрастает (становится более положительным);

$\Delta C_{P298}^0 < 0$ то ΔH с температурой

