

*Основы химической
термодинамики*

Химическая термодинамика – это наука, которая изучает условия устойчивости химических систем и законы, по которым системы переходят из одного состояния в другое.

Система – это тело или группа тел, мысленно или при помощи реальных границ обособленных от окружающей среды.

Системы бывают:

открытые, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;

закрытые, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;

изолированные, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние системы описывают с помощью макроскопических **параметров**.

Параметры бывают:

- **внутренние**, которые определяются только координатами тел системы, например: плотность ρ или внутренняя энергия U ;
- **внешние**, которые определяются координатами тел в окружающей среде, например, объем V (при фиксированном положении стенок сосуда) или напряженность электрического поля E ;
- **экстенсивные**, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем V , энергия U , энтропия S , теплоемкость C ;
- **интенсивные**, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура T , плотность ρ , давление p .

Состояние системы описывается также с помощью термодинамических **функций**, которые зависят от параметров. Различают:

функции состояния, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;

функции перехода, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S . Термодинамические параметры объем V , давление p , температуру T также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы.

Примеры функций перехода: теплота Q и работа A .

Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит **процесс**. Процессы бывают:

обратимые, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;

квазистатические, или **равновесные**, термодинамические параметры которых одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени;

необратимые, или **неравновесные**, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Первое исходное положение,
или основной постулат термодинамики:

**Любая изолированная система с течением времени
приходит в равновесное состояние и самопроизвольно
не может из него выйти.**

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики
описывает свойства систем, находящихся в состоянии
теплового равновесия:

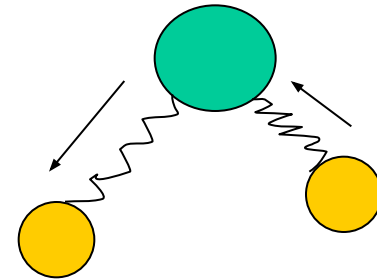
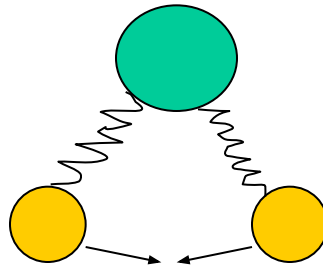
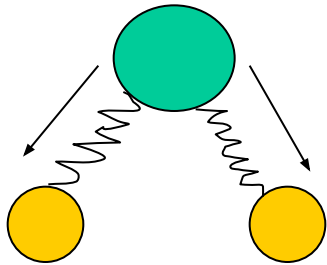
**Если система А находится в тепловом равновесии с системой В
(например, если происходит равновесный обмен теплом между
системами), а та, в свою очередь, находится в равновесии с
системой С, то системы А и С также находятся в
тепловом равновесии.**

*Любая система характеризуется запасом
внутренней энергии (U)*

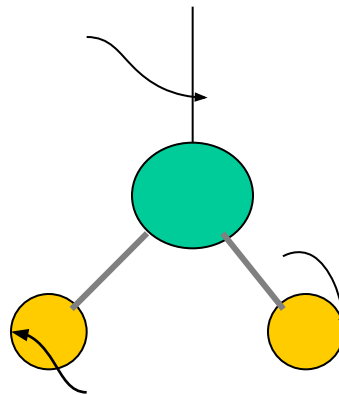
***внутренней энергия** зависит от количества вещества, строения и состояния (t° , p , V) вещества и складывается из колебательного и вращательного движения молекул, атомов, протонов, электронов,...*

***внутренней энергия** не учитывает кинетическую и потенциальную энергию системы во внешней среде*

***внутреннюю энергию** нельзя подсчитать, важно знать изменение внутренней энергии*



колебания

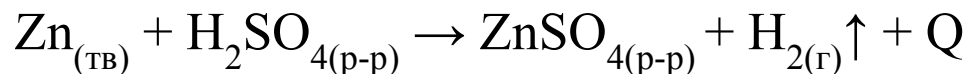


вращение

Примеры колебательного и вращательного движения молекул воды.

Колебательные движения происходят в результате периодического смещения атомов относительно друг друга. Вращательные движения происходят в результате веретенообразного вращения молекулы воды вокруг некоторой оси.

Поскольку система может обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты (Q) и работы (A), то изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты



При $p=\text{const}$ выделяется 163,2 кДж теплоты; $Q_p = 163,2$ кДж/моль

При $V=\text{const}$ выделяется 165,7 кДж теплоты; $Q_v = 165,7$ кДж/моль

(часть теплоты расходуется на работу по расширению системы)

*Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **Первый закон термодинамики***

Первый закон (первое начало) термодинамики:

Энергия изолированной системы постоянна.

В неизолированной системе энергия может изменяться за счет:

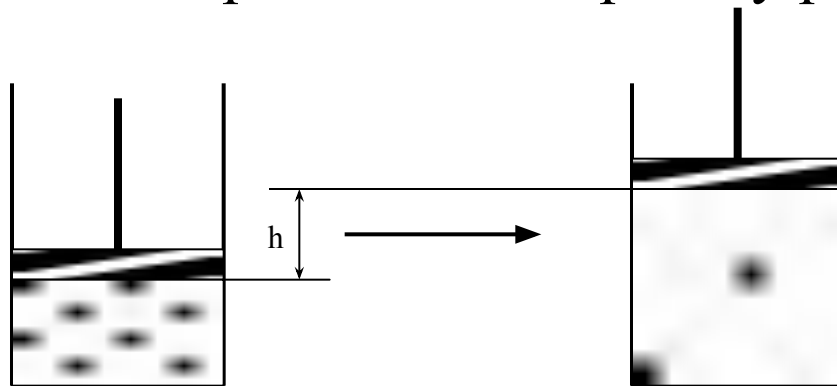
- а) совершения работы над окружающей средой;**
- б) теплообмена с окружающей средой.**

Для описания этих изменений вводят функцию состояния – внутреннюю энергию U и две функции перехода - теплоту Q и работу A .

Математическая формулировка первого закона:

$$U = Q - A \text{ (интегральная форма)}$$

Если система совершает только работу расширения:



$$A = F \cdot h; \quad F = p \cdot S; \quad A = p \cdot S \cdot h = p \cdot \Delta V,$$

где A – работа, совершаемая системой, Дж; F – сила, с которой система давит на поршень, Н; h – высота поднятия поршня, м; p – давление системы, Па; S – площадь поршня, м².

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$U + pV = H - \text{энтальпия системы [кДж/моль]}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

В случае изобарного процесса теплота, подведенная к системе равна изменению энтальпии системы.

таким образом,

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

может быть сформулирован так:

Энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

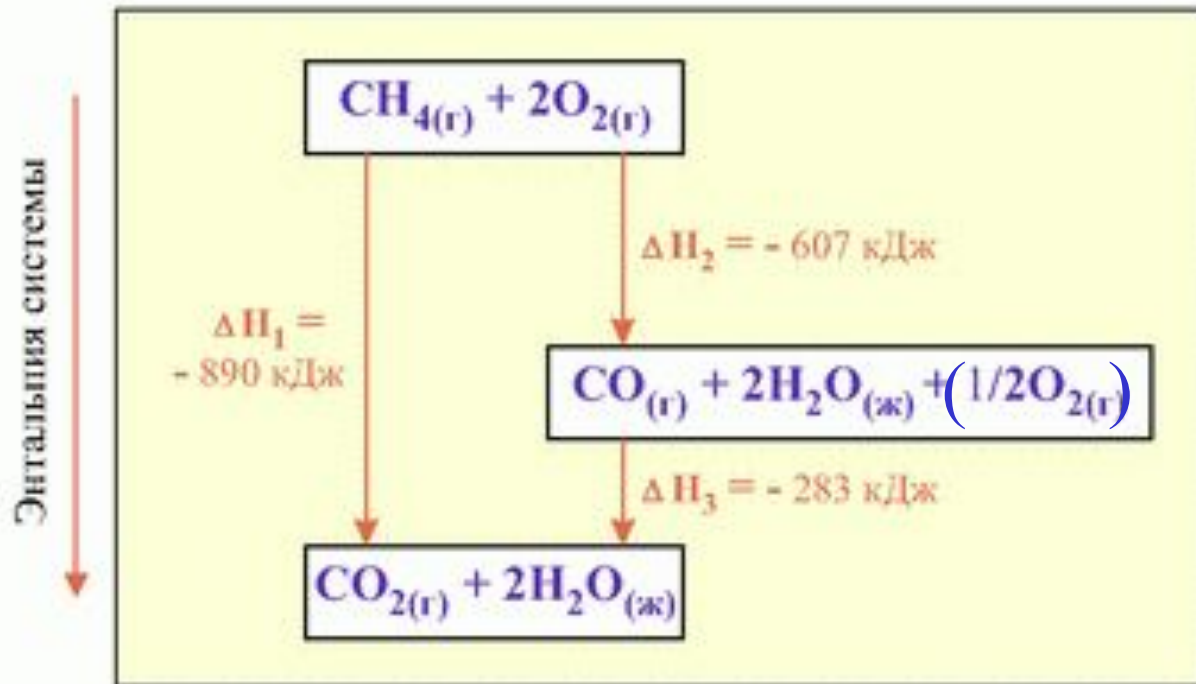
т.е. изменение энергии в химическом процессе (изменение химической энергии) можно зафиксировать через эквивалентное изменение теплоты системы.

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции.

ΔH^0 - стандартная энтальпия реакции (при протекании реакции в стандартных условиях).

стандартные условия: $P = 1 \text{ атм.}$, $T = 298 \text{ К.}$

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА



СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

(P = 1 атм, T = 298 К)

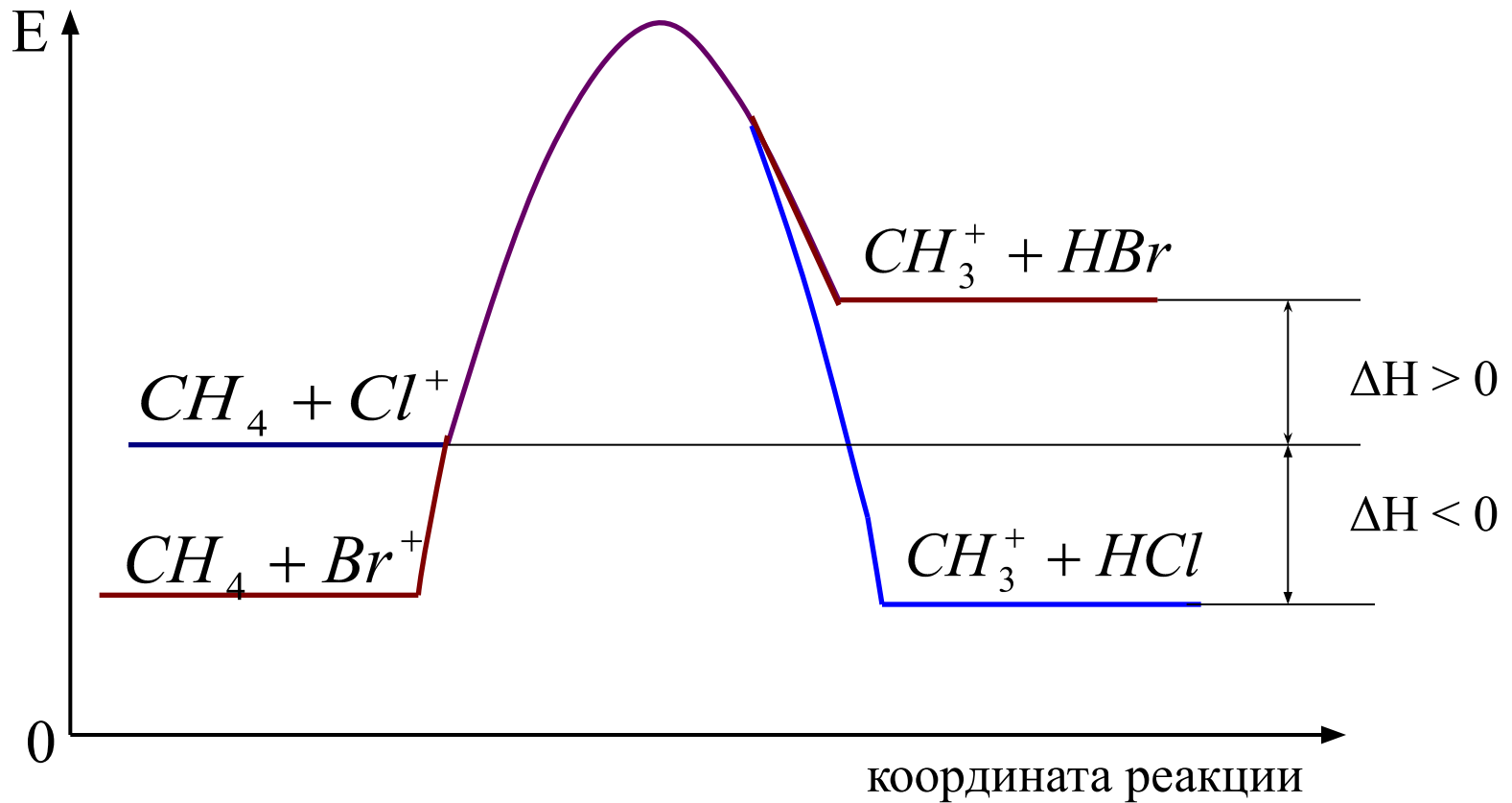
Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{\circ}, 298,$ кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{\circ}, 298,$ кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H_f^{\circ}, 298,$ кДж/моль
Ag	к	0	CO	г	-110,5	HI	г	26,4
AgCl	к	-127,1	CO ₂	г	-393,5	H ₂ S	г	-20,8
Ag ₂ S	к	-32,8	CaO	к	-635,5	NH ₃	г	-46,2
Al	ж	0	Ca(OH) ₂	к	-986,8	NO	г	90,4
AlO ₃	к	-1669,8	CaCO ₃	к	-1207,9	NaOH	к	-425,9
Al(OH) ₃	к	-1275,7	Ca ₃ (PO ₄) ₂	к	-4123,6	NaCl	к	-411,3
BaCl ₂	к	-860,1	CuSO ₄	к	-771,4	O ₂	г	0
BaSO ₄	к	-1465,2	FeO	к	-264,8	P белый	к	0
C графит	к	0	Fe ₂ O ₃	к	-822,2	P ₂ O ₅	к	-1507,2
C алмаз	к	1,9	H ₂	г	0	S монокл	к	0,38
CH ₄	г	-74,9	H ₂ O	г	-295,8	SO ₂	г	-297,1
C ₂ H ₂	г	226,8	H ₂ O	ж	-241,8	H ₂ SO ₄	ж	-814,0
C ₂ H ₄	г	52,3	HCl	г	-92,3	SiO ₂ кварц	к	-911,6
C ₂ H ₆	ж	85,0	HBr	г	-36,3	ZnO	к	-350,9

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется **экзотермической**

Если в результате реакции теплота поглощается, т.е. энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$), то реакция называется **эндотермической**

Самопроизвольно протекающие химические реакции должны сопровождаться выделением энергии

Энергетические диаграммы: **а.** – экзотермической;
б. – эндотермической реакции.



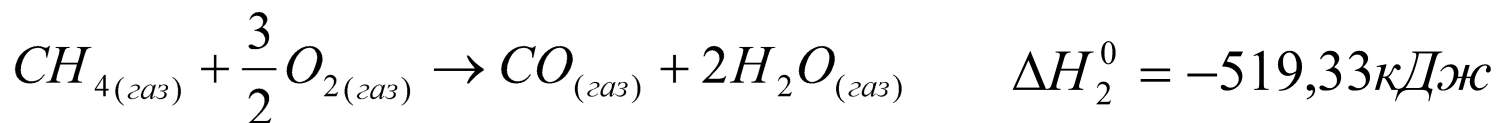
закон Гесса:

Тепловой эффект реакции зависит от природы

состояния исходных веществ и конечных

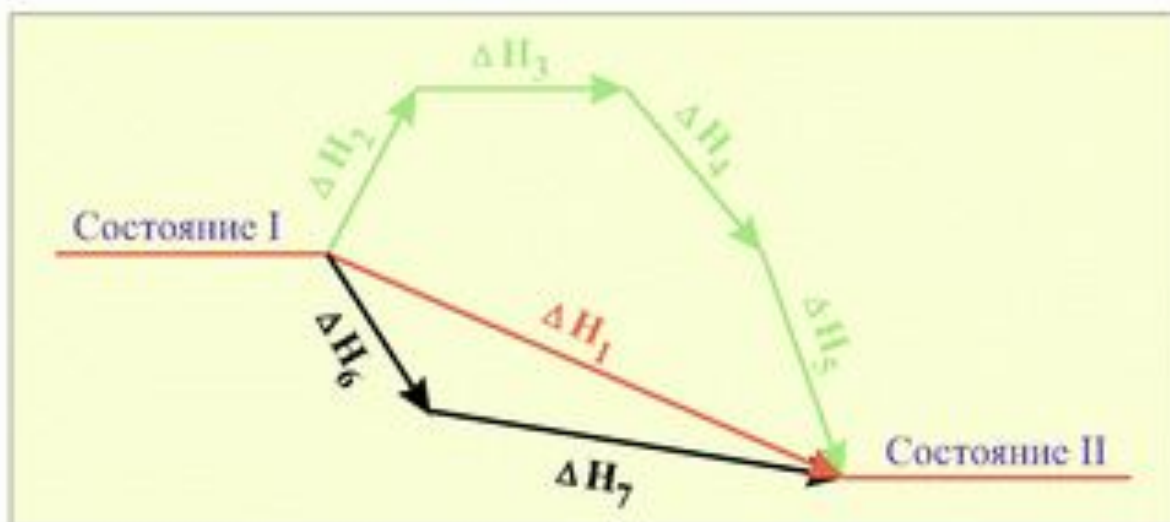
продуктов,

но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = -519,33 + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж}$$

ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

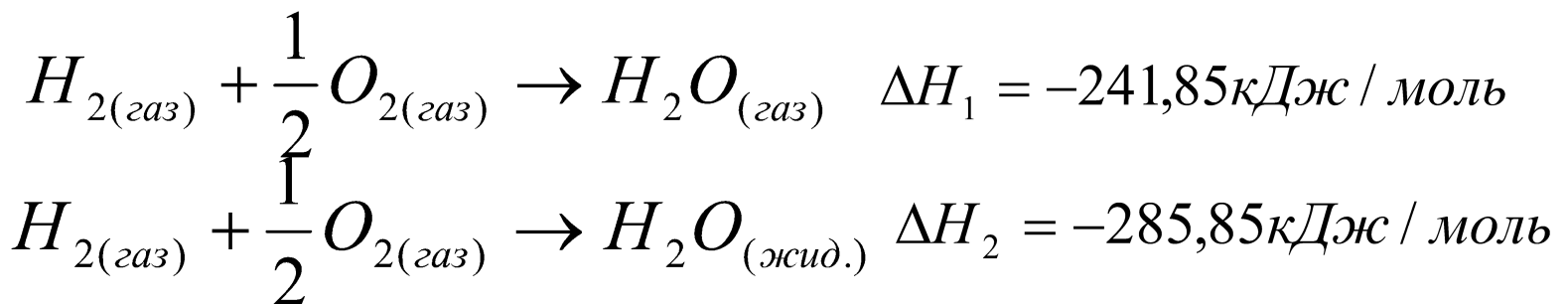


По закону Гесса суммы изменений энтальпий для различных путей реакции должны быть равны, т. е. все энтальпии должны быть связаны между собой равенствами:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_6 + \Delta H_7$$

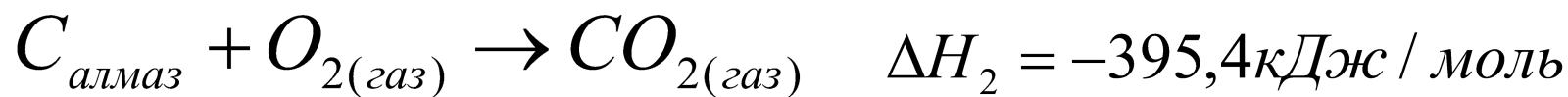
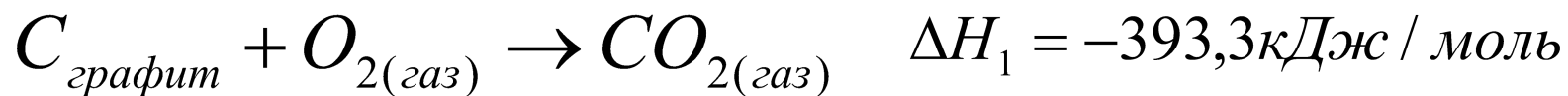
Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции по замкнутому контуру равен нулю;
2. Если из одинаковых начальных состояний системы переходят в различные конечные состояния, то разность между тепловыми эффектами этих реакций есть теплота перехода из одного конечного состояния в другое;



$$\Delta H_{\text{жидк.}} - \Delta H_{\text{газ.}} = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -285,85 - (-241,85) = -44,00 \text{ кДж / моль}$$

3. Если из различных начальных состояний системы переходят к одинаковым конечным состояниям, то разность между тепловыми эффектами этих реакций есть теплота перехода из одного начального состояния в другое.



$$\Delta H_{\text{графит}} - \Delta H_{\text{алмаз}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393,3 - (-395,4) = 2,1 \text{ кДж / моль}$$

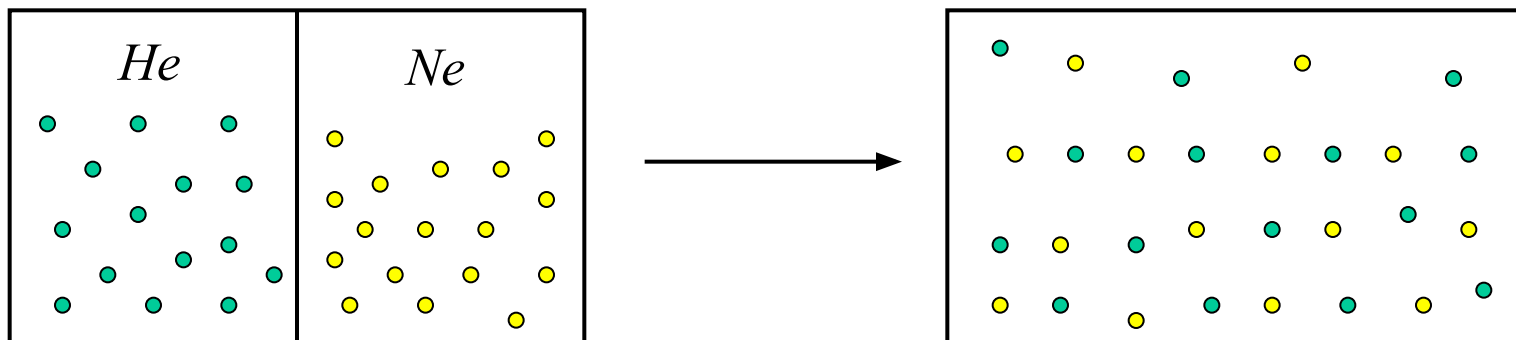


Схема опыта, иллюстрирующего самопроизвольно протекающий процесс смешивания инертных газов, сила взаимодействия между молекулами которых мала. Чтобы снова разделить газы, надо затратить энергию. Температура системы газов при смешивании практически не изменилась, в тоже время процесс протекал самопроизвольно. Почему???

ВОЗРОСЛА МЕРА БЕСПОРЯДКА В СИСТЕМЕ

Беспорядок вычислить невозможно, но вероятность (W) расположения молекул в том или ином месте пространства легко поддается вычислению. Для этого было введено понятие функции энтропии (S), [Дж/моль · К]

$$S = k \cdot \ln W, \quad \text{где } k \text{ - постоянная Больцмана.}$$

Второй закон термодинамики:

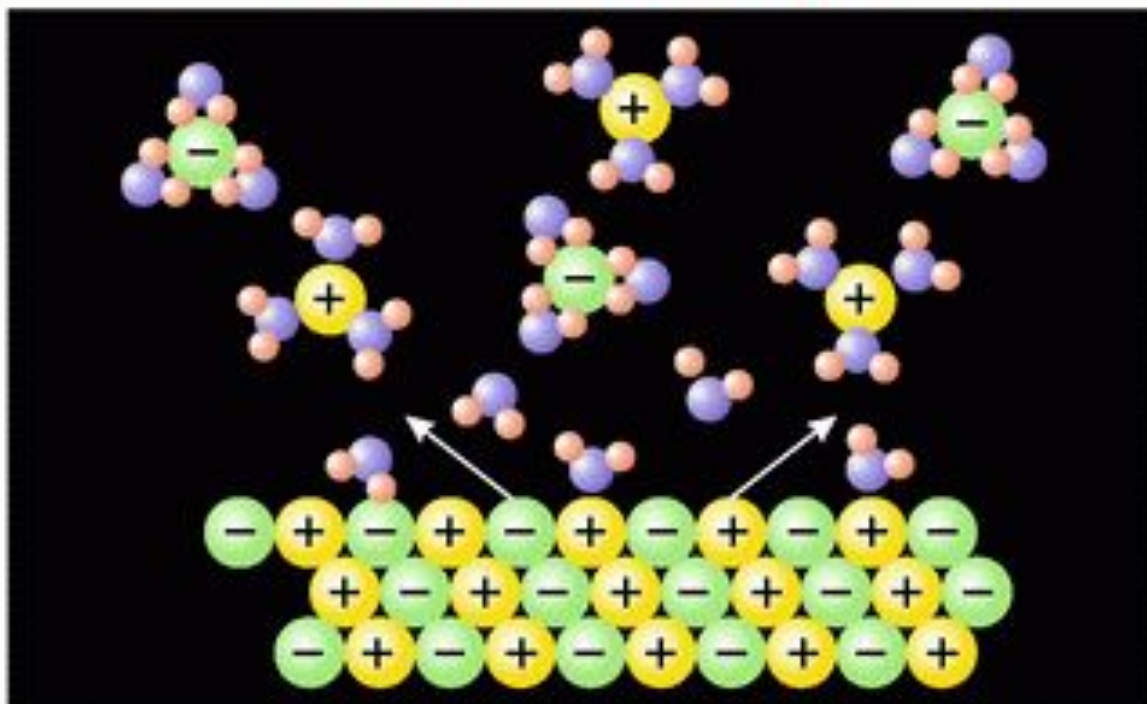
В изолированной системе самопроизвольно совершаются только те процессы, которые приводят к увеличению энтропии.

Т.о., системы эволюционируют в направлении большей вероятности.

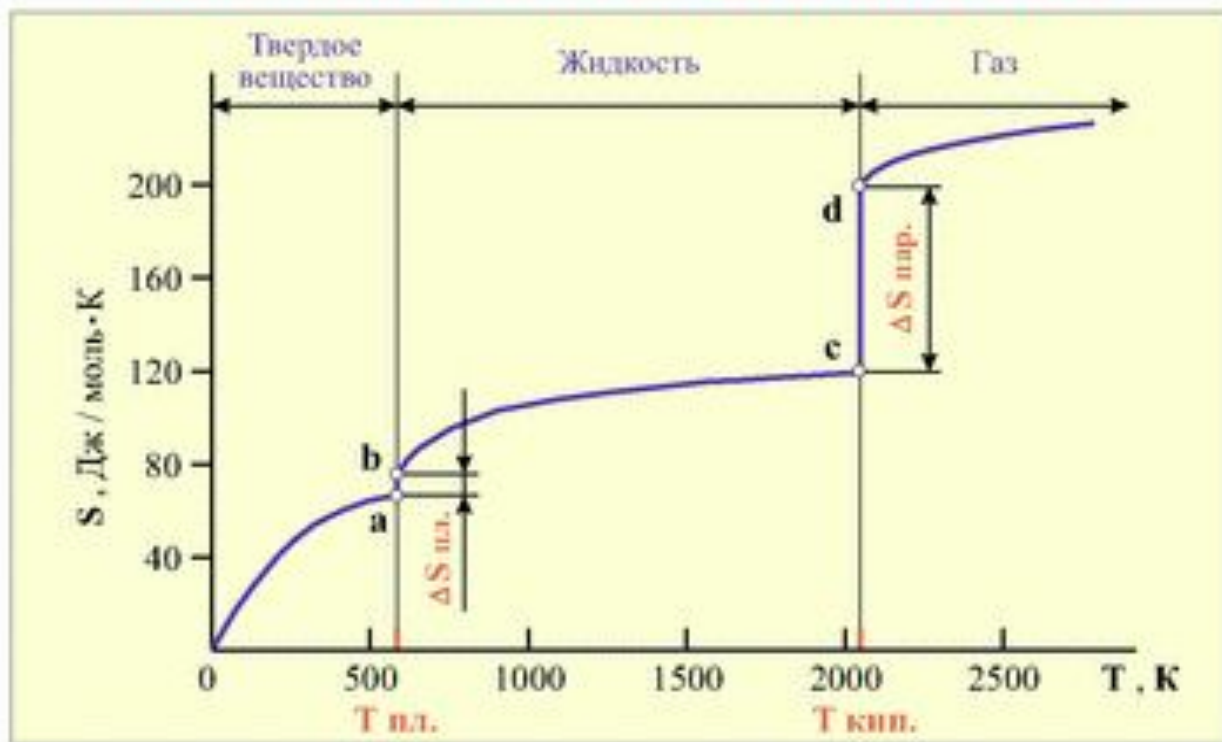
Третий закон термодинамики:

Энтропия идеально сформированного кристалла при абсолютном нуле равна нулю.

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ
ИОННОГО КРИСТАЛЛА В ВОДЕ



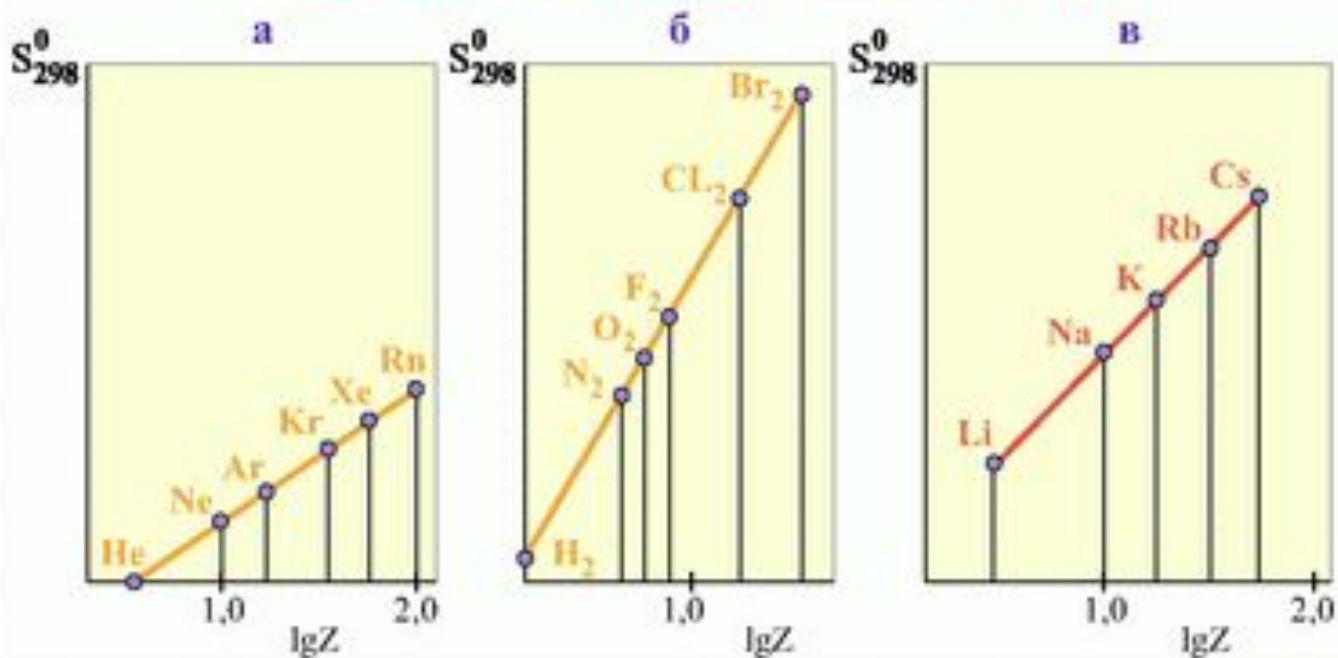
ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТРОПИИ СВИНЦА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



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

где ΔS – изменение энтропии системы, $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$;
 Q – тепловой эффект реакции, кДж/моль , T –
температура системы.

ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ($P = 1\text{ атм}$, $T = 298\text{ К}$)



Z – порядковый номер элемента

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ
($P = 1 \text{ атм}$, $T = 298 \text{ К}$)

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·К
Ag	к	42,6	CO	г	197,9	HI	г	206,5
AgCl	к	96,1	CO ₂	г	213,7	H ₂ S	г	205,7
Ag ₂ S	к	144,0	CaO	к	39,9	NH ₃	г	192,6
Al	к	28,3	Ca(OH) ₂	к	83,4	NO	г	210,2
Al ₂ O ₃	к	51,0	CaCO ₃	к	88,8	NaOH	к	64,4
Al(OH) ₃	к	101,3	Ca ₃ (PO ₄) ₂	к	236,1	NaCl	к	72,2
BaCl ₂	к	125,5	CuSO ₄	к	109,3	O ₂	г	205
BaSO ₄	к	132,2	FeO	к	60,8	Р белый	к	44,4
С графит	к	5,7	Fe ₂ O ₃	к	87,4	P ₂ O ₅	к	140,3
С алмаз	к	2,4	H ₂	г	130,5	S монокл.	к	32,6
CH ₄	г	186,2	H ₂ O	г	188,7	SO ₂	г	248,2
C ₂ H ₂	г	200,8	H ₂ O	ж	70	H ₂ SO ₄	ж	156,9
C ₂ H ₄	г	219,5	HCl	г	186,8	SiO ₂ кварц	к	41,9
C ₂ H ₆	ж	173,3	HBr	г	198,6	ZnO	к	43,7

Для того, чтобы предсказать будет протекать реакция или нет, было введено понятие изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), который связывает две движущие силы процесса – энтропию и энтальпию.

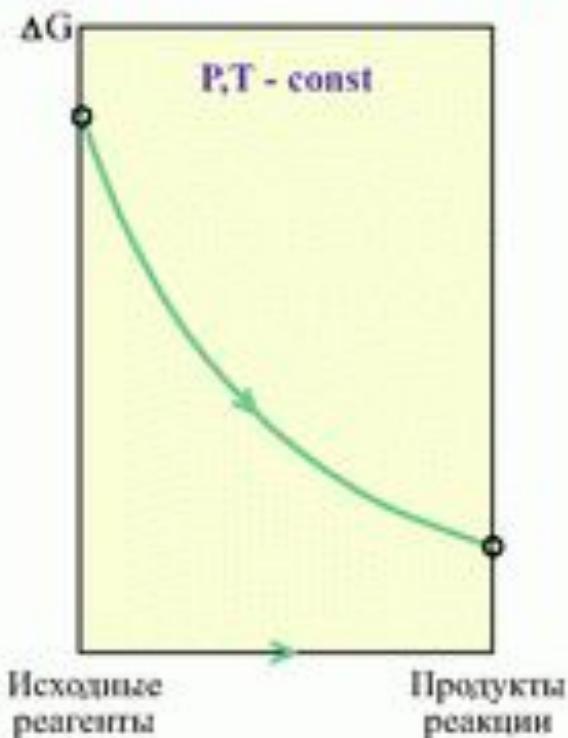
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{кДж/моль}]$$

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении;

Если $\Delta G = 0$, то реакция находится в состоянии равновесия, т.е не обладает движущей силой, заставляющей ее протекать в каком-либо направлении;

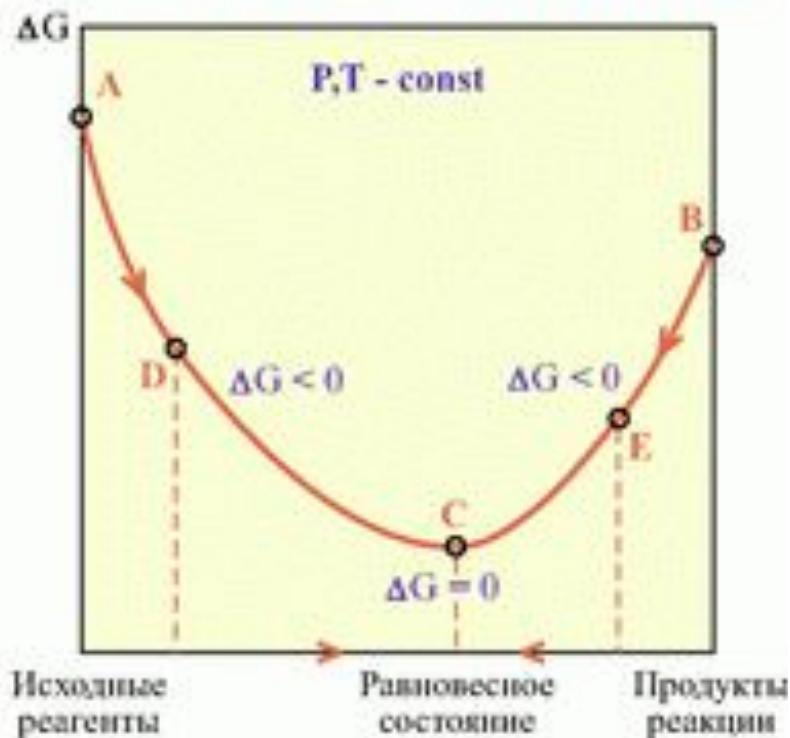
Если $\Delta G > 0$, то реакция в прямом направлении не может протекать самопроизвольно.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА (ΔG)
В НЕОБРАТИМОМ ПРОЦЕССЕ



а.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА (ΔG)
ОТ СОСТАВА ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



б.

кривая ADC – характеризует протекание прямой реакции; кривая BEC – обратной реакции; точка D – характеризует состав системы в определенный момент протекания прямой реакции, точка E – обратной. 30

СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА

(P = 1 атм, T = 298 К)

Вещество	Состояние	$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ кДж/моль
Ag	к	0	CO	г	-137,3	HI	г	1,7
AgCl	к	-109,8	CO ₂	г	-394,4	H ₂ S	г	-33,8
Ag ₂ S	к	-40,8	CaO	к	-604,5	NH ₃	г	-16,7
Al	к	0	Ca(OH) ₂	к	-899,2	NO	г	86,7
Al ₂ O ₃	к	-1576,4	CaCO ₃	к	-1182,6	NaOH	к	-379,7
Al(OH) ₃	к	-1147,4	Ca ₃ (PO ₄) ₂	к	-3887,4	NaCl	к	-384,2
BaCl ₂	к	-810,9	CuSO ₄	к	-662,2	O ₂	г	0
BaSO ₄	к	-1353,1	FeO	к	-244,3	P белый	к	0
C графит	к	0	Fe ₂ O ₃	к	-740,3	P ₂ O ₅	к	-1371,7
C алмаз	к	-2,9	H ₂	г	0	S монокл.	к	0,2
CH ₄	г	-50,8	H ₂ O	г	-228,6	SO ₂	г	-300,3
C ₂ H ₂	г	209,2	H ₂ O	ж	-237,2	H ₂ SO ₄	ж	-690,1
C ₂ H ₄	г	68,1	HCl	г	-95,3	SiO ₂ кварц	к	-857,4
C ₂ H ₆	г	124,3	HBr	г	-53,3	ZnO	к	-320,9

При условии постоянства объема состояние системы может быть описано с помощью изохорно-изотермического потенциала (энергии Гельмгольца)

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Соотношение между ΔG и ΔF такое же как между ΔH и ΔU , т.е. они различаются на величину работы расширения:

$$\Delta G - \Delta F = p \cdot \Delta V$$