

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.

Термодинамика – это наука, изучающая *переходы энергии* из одной формы в др., от одних частей системы к др., а также *направление* и *пределы* самопроизв. протекания процессов.

Законы *классической* ТД имеют **статистический** характер, т.е. приложимы к макроскопическим системам из очень большого числа ч-ц и **не применимы к отдельным атомам или молекулам.**

Объект изучения ТД – **система**, т.е. тело или совокупность тел, состоящих из множества молекул или атомов, образующих различные хим. в-ва, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

Хим. в-ва, входящие в состав системы, явл-ся её составными частями или **компонентами**.
Системы м.б. одно-, двух- и многокомпонентными.

Т.д. *системы* делятся на
гомогенные (однородные) и
гетерогенные (неоднородные).

Гомогенные системы, в отличие от гетерогенных, не имеют **поверхности раздела** между отд. участками, т.е. явл-ся однофазными.

Фаза – совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, строение, св-ва и отделенных от др. частей системы пов-стью раздела или граничной поверхностью.

Гомогенные системы – это смеси газов, истинные растворы (жидкие или твердые) и др.

Гетерогенные системы состоят из несколько фаз, ех: лёд ↔ вода, лёд ↔ вода ↔ пар и др.

Термодинамические системы могут быть *открытыми, закрытыми и изолированными.*

В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой как в-вом, так и энергией.

В закрытых системах обмен веществом с окружающей средой невозможен.

В изолированных системах отсутствуют какие-либо формы обмена.

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 ΔU при $V = \text{const}$;
- **энтальпия** (теплосодержание) H и её изменение ΔH при $p = \text{const}$;
- **энтропия S** и её изменение ΔS ;
- **энергия Гиббса G** и её изменение ΔG 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.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ и ЭНТАЛЬПИЯ

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 ΔU при её переходе из начального состояния U_1 в конечное U_2 :

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

Изм-ние внутр. энергии системы (ΔU), как и изм-ние любой ТД функции, опр-ся **разностью её величин в конечном и начальном состояниях.**

Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U = U_2 - U_1 > 0$,

если $U_2 < U_1$, то $\Delta U = U_2 - U_1 < 0$,

если внутр. энергия не изм-ся ($U_2 = U_1$), то $\Delta U = 0$.

Во всех случаях все изменения подчиняются **закону сохранения энергии:**

Энергия не исчезает бесследно и не возникает ни из чего, а лишь переходит из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

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 (ΔU).

Рассмотрим систему в виде цилиндра с подвижным поршнем, заполненного газом (рис.1).

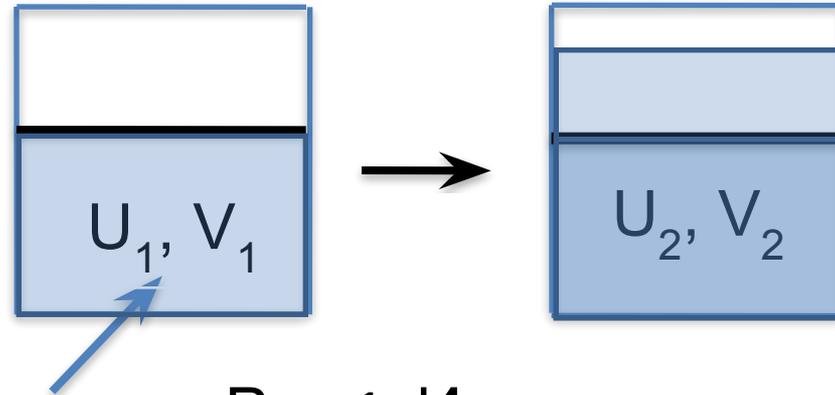


Рис.1. Изменение внутренней энергии

При $p = \text{const}$ теплота Q_p идёт на **увеличение запаса внутренней энергии** U_2 ($U_2 > U_1$) $\Delta U > 0$ и на совершение системой **работы (A) по расширению газа** $V_2 > V_1$ и поднятию поршня.

$$\text{След-но, } Q_p = \Delta U + A.$$

Ур-ние: $Q_p = \Delta U + A$ выражает суть первого закона ТД: **сумма изменений внутренней энергии и совершенной системой работы равна сообщенной ей теплоте.**

Если в системе имеет место только работа по расширению, то $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объёма системы ($\Delta V = V_2 - V_1$).

Тогда $Q_p = \Delta U + p\Delta V$.

Заменяя ΔU на $U_2 - U_1$ и A на $(pV_2 - pV_1)$, получим: $Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$ или

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

Обозначим сумму $(U + pV)$ буквой H , т.е.

$$U + pV = H.$$

Это ещё одна важная т.д. ф-ция состояния системы: энтальпия или теплосодержание.

Тогда $Q_p = \Delta U + p\Delta V$ можно записать в виде:

$$Q_p = H_2 - H_1.$$

Энтальпия, как любая функция состояния, зависит от параметров состояния системы, её природы, физ. состояния и кол-ва в-ва, а её **изменение** (ΔH) опр-ся **только** начальным и конечным состоянием системы и записывается в виде:

$$\Delta H = H_2 - H_1. \quad \text{Поэтому: } Q_p = \Delta H.$$

Это означает, что теплота, сообщённая цилиндру в **изобарических** условиях при $p = \text{const}$, соответствует изменению энтальпии системы.

В **изохорических** условиях ($V = \text{const}$ и $\Delta V = 0$) вся подведённая к системе теплота (Q_v) пойдёт на изменение её внутр. энергии. Поскольку при этом $p\Delta V=0$, то из $Q_p = \Delta U + p\Delta V$ следует, что $Q_v = \Delta U$.

Откуда: $Q_p - Q_v = p\Delta V$.

Если в системе идёт хим. р-ция, то изменение её энергии будет сопровождаться выделением или поглощением теплоты.

Когда теплота выделяется ($\Delta H < 0$ или $\Delta U < 0$), реакция – **экзотермическая**,

а когда поглощается ($\Delta H > 0$ или $\Delta U > 0$) – **эндотермическая**.

Теплоты хим р-ций, протекающих в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях, называют **тепловыми эффектами**.

(Дж/моль или кДж/моль).

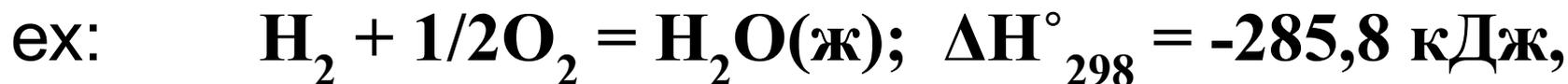
Тепловые эффекты р-ций
при $p, T = \text{const}$ обозначают как Q_p , $Q_p = \Delta H$.
при $V, T = \text{const}$ обозначают как Q_v , $Q_v = \Delta U$.

Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов.

ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМ. УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

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

Термохимические уравнения :



Или так, но редко:



ИЛИ



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.

При составлении термохим. уравнений образования 1 моль некоторых веществ возможно применение нецелочисленных коэффициентов.

Поскольку условия получения различных веществ и их устойчивость могут существенно различаться, то вводят специальные понятия:

- 1. стандартные условия,*
- 2. стандартное состояние вещества,*
- 3. стандартная энтальпия образования вещества.*

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.

Т.к. тепловой эффект р-ций зависит от агрегатного состояния в-в, то в термохим. ур-ниях указывается и их состояние: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное.



Читается как.....

Стандартные энтальпии обр-ния простых в-в (ex, O_{2(г)}, H_{2(г)}, C_(графит) и др.) условно приняты равными нулю.

$$\Delta H_{298 \text{ обр.}}^0 (\text{простое в-во}) = 0$$

ex: O₂ и O₃ (озон). Наиб. устойчивым является O₂, и $\Delta H_{298}^0 (\text{O}_2) = 0$, а $\Delta H_{298}^0 (\text{O}_3) = -142 \text{ кДж/моль}$.

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

Тепловой эффект реакции (ΔH_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 р-ции ($\sum v_2 \Delta H^0_{\text{обр.прод.}}$) 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 р-ции 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 ΔH_p реакции типа:

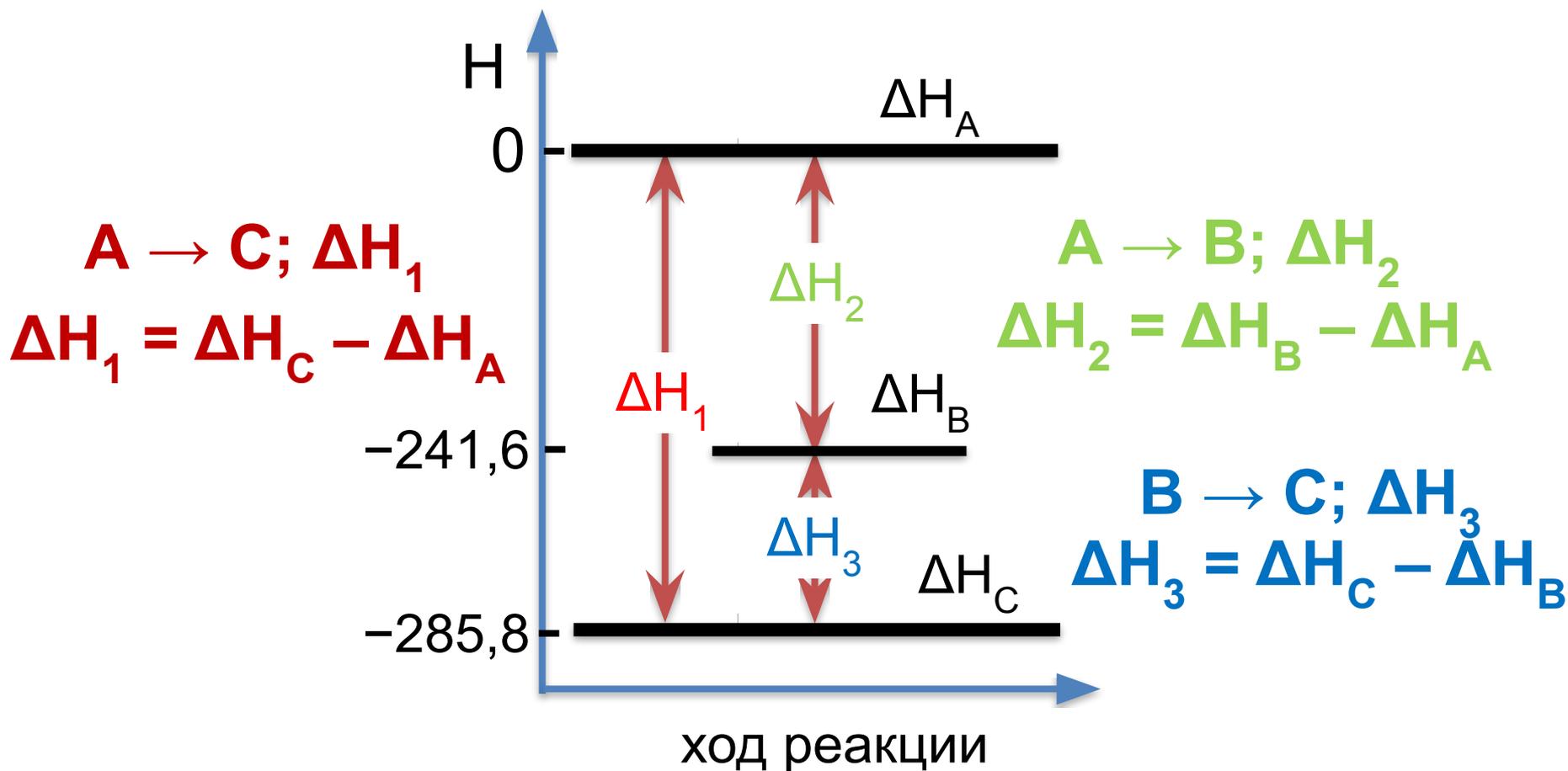


рассчитывается по уравнению

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

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

Энтальпийная диаграмма процессов

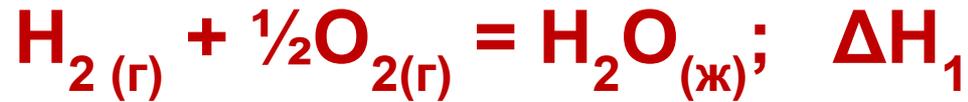


$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Для построения энтальпийной диаграммы воды



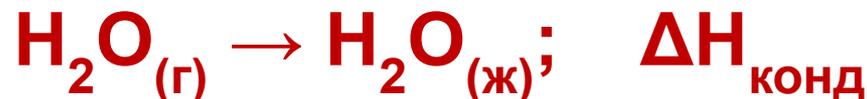
$$\Delta H_1 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - (\Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{\text{обр}} \text{O}_2)$$

$$\Delta H_1 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$$



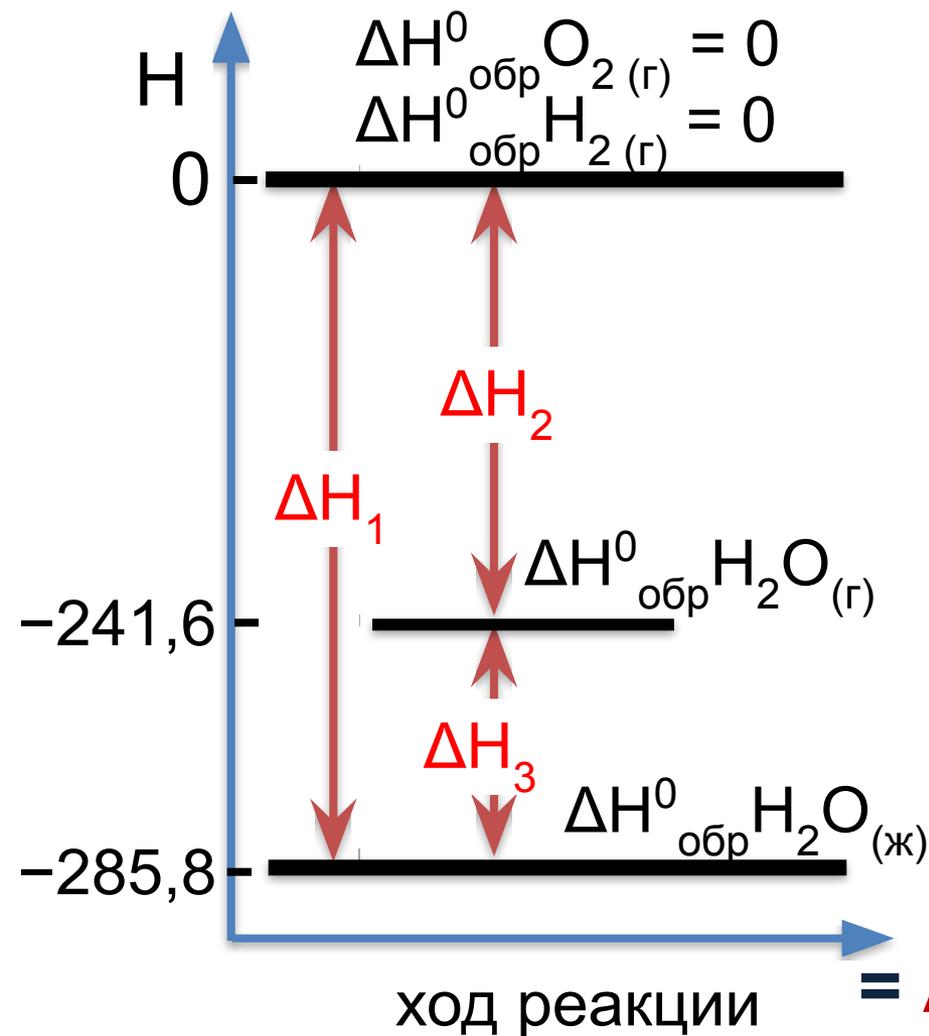
$$\Delta H_2 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} - (\Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{\text{обр}} \text{O}_2)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$$



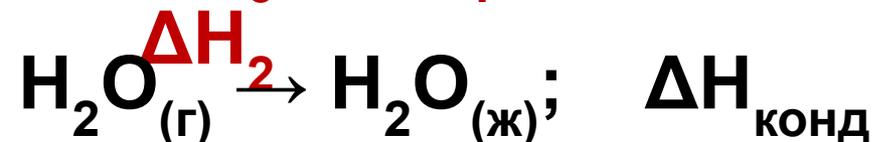
Теплота обр-ния жидкой воды не зависит от способа её получения:

1) сжигая H_2 и O_2 (ΔH_1) или
2) сжигая до пара и конденсируя его ($\Delta H_2 + \Delta H_3$)



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

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 -$$



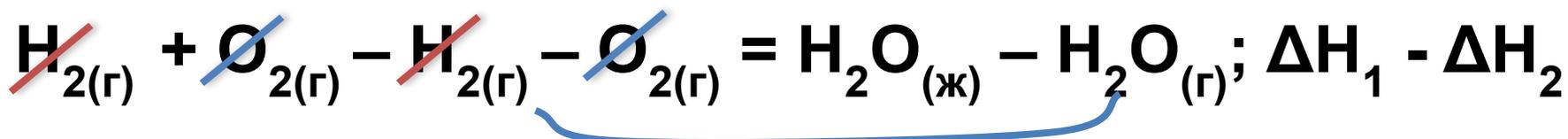
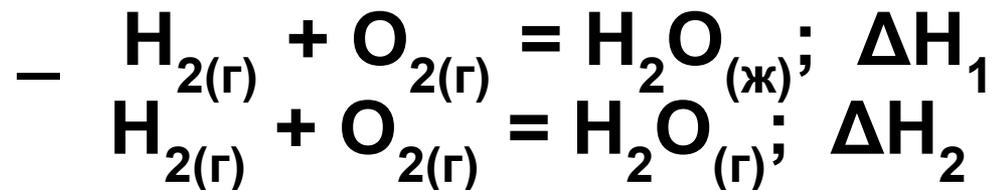
$$\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 =$$

$$= \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - \Delta H^0_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$$

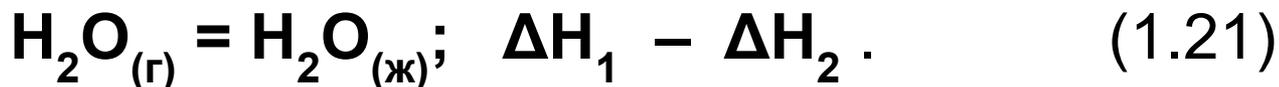
=

$$= -285,8 - (-241,6) = -44,2$$

Пример вычитания термохимических уравнений :



После сокращения и преобразования получим:



Сравнивая ур-ния 1.18 и 1.21, получим $\Delta\text{H}_{\text{конд}} = \Delta\text{H}_1 - \Delta\text{H}_2$.

Точно так же можно складывать два или неск. термохим. ур-ний и вводить общий множитель, решая их как систему математических ур-ний.

ЭНТРОПИЯ

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

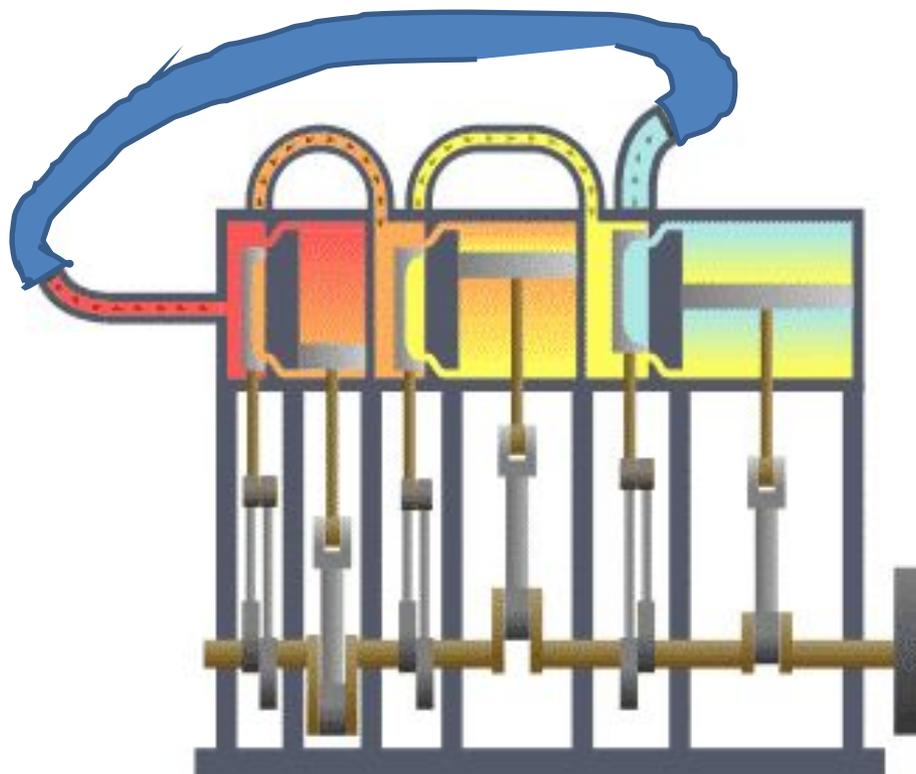
У хим. р-ций это выражается в виде **экзотермического** эффекта $\Delta H < 0$. Этот фактор является **одной** из движущих сил хим. р-ции и называется **энергетическим (энтальпийным)**.

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

Имеется несколько его формулировок.

1 – **Постулат Клаузиуса**: теплота не переходит от холодного тела к горячему.

2 – **Постулат Кельвина**: вечного двигателя нет.



Из постулатов следует, что в обратимом процессе :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Это эквивалентно утверждению, что dQ/T есть дифференциал нек-рой **функции состояния S**, т. е.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

Рудольф Клаузиус (1865) дал величине S имя «энтропия» – изменение.

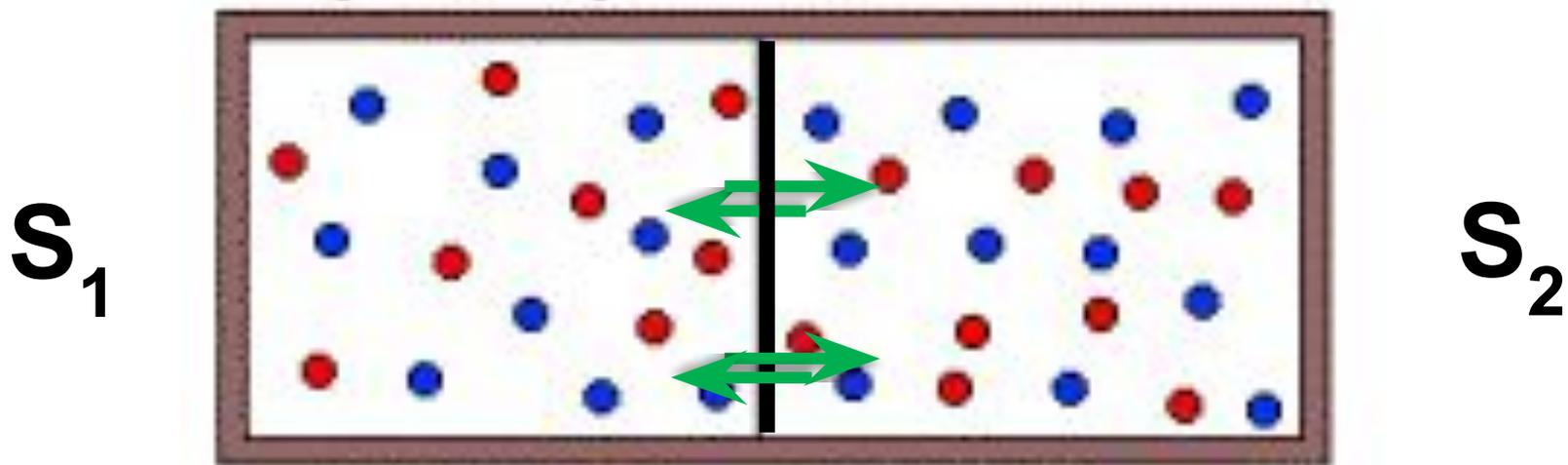
Л.Больцман (1877): Т.д. вероятность W состояния системы – это число микросостояний, реализующих данное макросостояние: $S = k \ln W$ где S – энтропия; k – константа Больцмана.

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

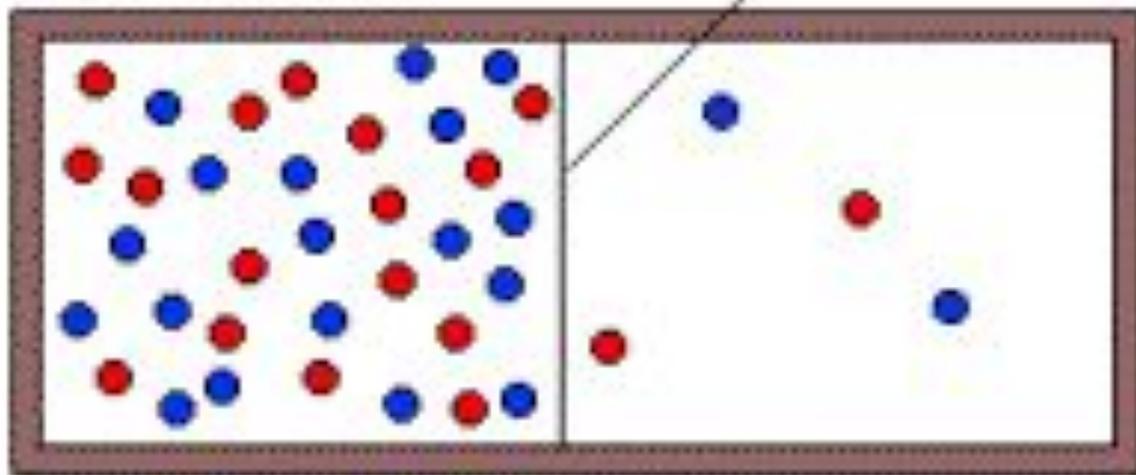
Чем больше микросостояний у данного макросостояния, тем оно **более вероятно**. Т.о.:

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

Рассмотрим изолированную систему из двух газов .



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



Действующая сила процесса связана со стремлением ТД систем к самопроизвольному **ув-нию степени хаотичности** или ув-нию энтропии.

Это – структурный (энтропийный) фактор.

$$\Delta S = S_2 - S_1 >$$

В отличие от **0** других ТД функций абсолютные значения энтропии **S** можно определить.

Это связано с **постулатом М. Планка** (1911г).

Постулат основан на следующих соображениях.

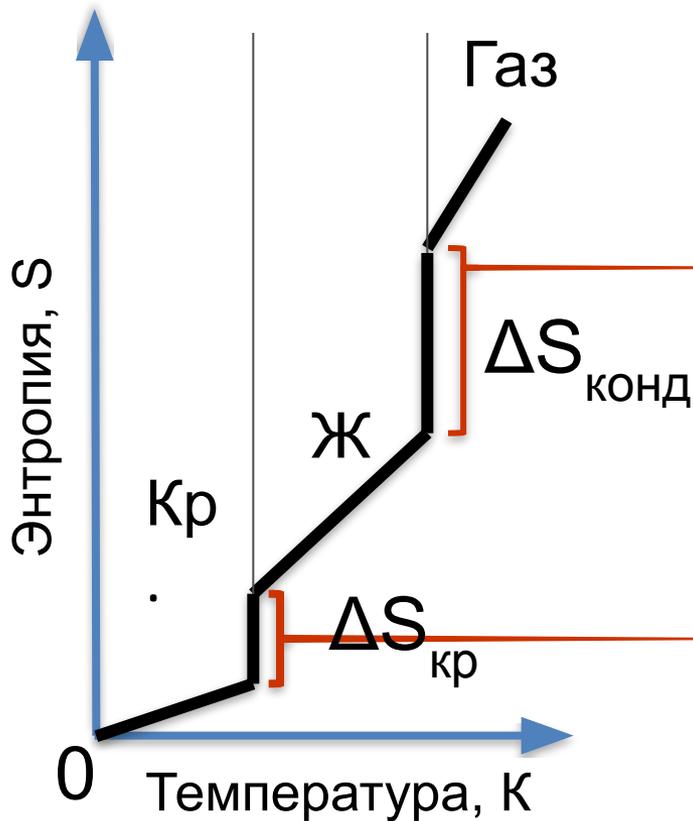


Рис.4. Зависимость энтропии вещества от температуры

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.**

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

ΔS 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:



ΔS_p рассчитывается как:

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

Энтропийный фактор является одной из двух движущих сил процессов и должен иметь размер энергии. Для этого его величину дают в виде **$T\Delta S$** .

При $T = \text{const}$ интегрирование $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$

даёт **$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$** или **$Q_{\text{обр}} = T\Delta S$** .

Это уравнение связывает теплоту обратимого процесса с энтропией, что позволяет, например, рассчитывать энтропию плавления или кипения.

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** ΔG или $\Delta G = G_2 - G_1$.

В зав-сти от знака ΔG 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 ($\Delta G < 0$).

принцип минимума энергии, второй закон ТД:

“Теплота не может самостоятельно переходить от менее нагретого тела к более нагретому, самопроизвольно возможен лишь обрат. процесс”

$\Delta G > 0$ реакция ТД невозможна

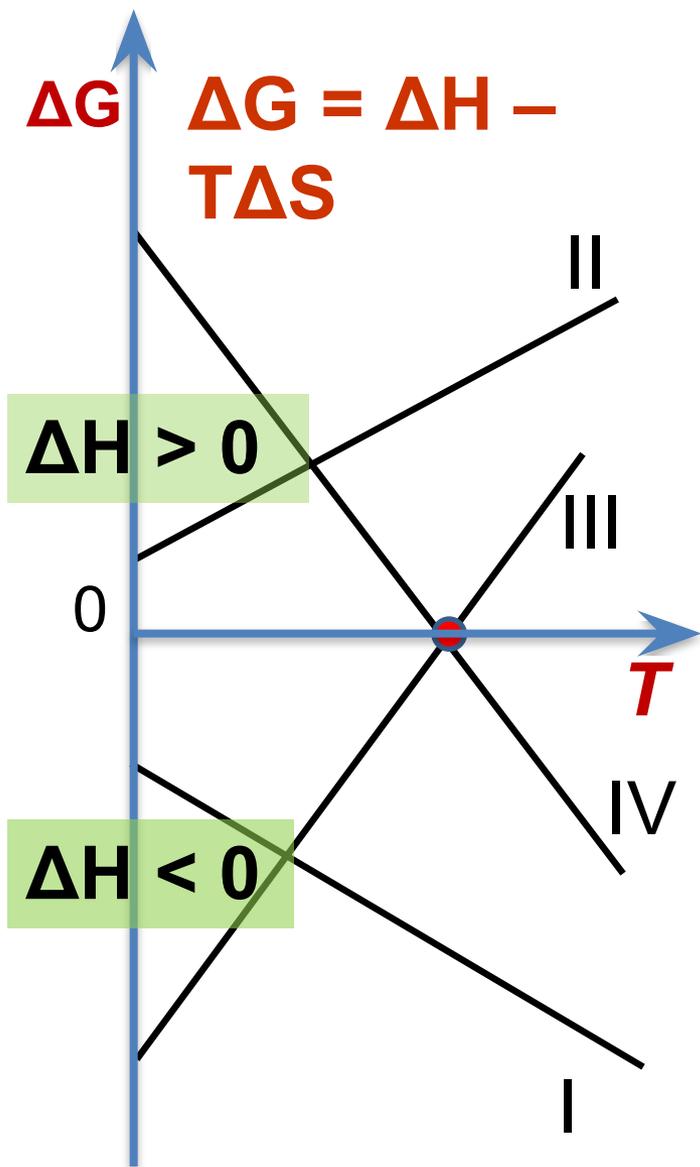
$\Delta G = 0$ ТД возможны как прямая, так и обр. р-ция

Это ТД условие установления химического равновесия в реакционной системе.

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

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

При этом возможны четыре основных случая:



- II. Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$.
- III. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G < 0$ только при **низких** T -рах.

$$T \leq \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

при $\Delta G = 0$ $\Delta H - T\Delta S = 0$,

откуда $T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$

- IV. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ только при **высоких** T -рах.

$$T \geq \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

- I. если $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$

Стандартная энергия Гиббса образования в-ва ($\Delta G^0_{\text{обр. 298}}$) – изменение энергии Гиббса в р-ции образования 1 моль соединения из соответствующих простых в-в, когда все участвующие в-ва находятся в станд. сост., а р-ция проходит при станд. усл-ях. (кДж/моль)

Стандартная энергия Гиббса образования простых в-в условно равна нулю.

Энергия Гиббса – ф-ция сост-я системы. ΔG реакции зависит **только** от природы, физ. или агр. состояния **реагентов** и **продуктов** р-ции, их кол-ва 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**

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298'}$ <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>
ВаО	к (крист)	-558,6	70,6	-528,4
ВаСО₃	к	-1218,0	112,6	-1138,8
СН₄	г (газ)	-74,9	186,2	-50,8
С₆Н₆	ж (жидк)	82,9	269,2	129,7
С	Графит	0	5,4	0
С	Алмаз	1,8	2,4	2,55