

Введение в химическую термодинамику

Лекция 2

Термодинамика - раздел физики, изучающий теплоту и закономерности теплового движения

Химическая термодинамика — раздел физической химии, изучающий процессы взаимодействия веществ методами **термодинамики**.

Совокупность тел, выделенная из пространства, называется *системой*.

Если между системой и окружающей внешней средой отсутствует массо- и теплообмен, то такая система называется *изолированной*.

Если это условие не соблюдается, то система называется *открытой*.

Если в системе возможен только теплообмен, то она называется *закрытой*.

Состояние любой системы характеризуется определенными *термодинамическими параметрами*:

- 1) температура (**T**),
- 2) давление (**P**),
- 3) объем (**V**),
- 4) химический состав.

Изменение хотя бы одного из параметров ведет к изменению состояния системы.

уравнения состояния: $\phi (P, V, T) = 0$

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

(уравнение Клайперона-Менделеева – уравнение состояния идеального газа)

Для термодинамического описания системы обычно пользуются **функциями состояния**, которые могут быть однозначно определены через параметры P , V и T . Значения этих функций не зависят от характера процесса, приводящего систему в данное состояние.

- 1) **внутренняя энергия** системы (**U**);
- 2) **энтальпия** (теплосодержание) системы (**H**);
- 3) **энтропия** (мера беспорядка) системы (**S**);
- 4) **свободная энергия** Гиббса (**G**);

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии как правило в форме теплоты. Реакции, в которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*, а реакции, идущие с поглощением теплоты, - *эндотермическими*.

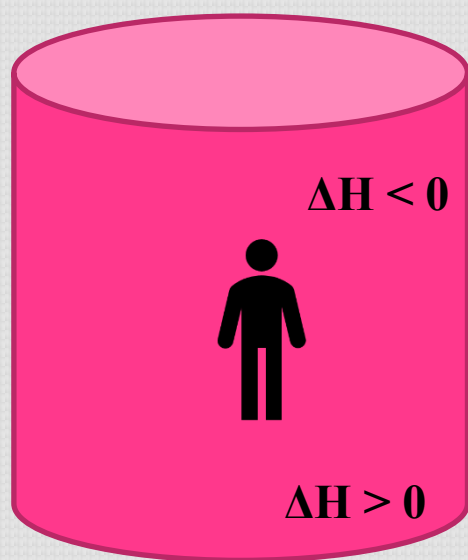
Так как выделение теплоты приводит к уменьшению теплосодержания системы, то

$$Q = - \Delta H,$$

где Q – *теплота реакции*, а

ΔH – *изменение энтальпии системы*.

Экзотермическая реакция



Тепло выделяется,
внутренняя энергия уменьшается

$$Q > 0$$

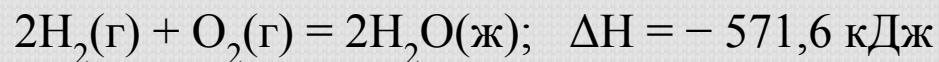
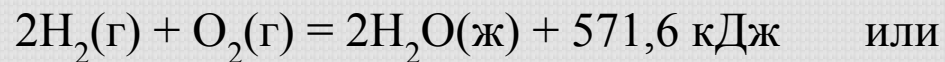


$$Q < 0$$

Тепло поглощается,
внутренняя энергия увеличивается

Эндотермическая реакция

Уравнение химической реакции, включающее величину теплового эффекта (энтальпии), называется *термохимическим уравнением*:



Теплотой образования соединения называется количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при образовании 1 моль соединения из простых веществ в их наиболее устойчивых модификациях. Так, теплота образования воды

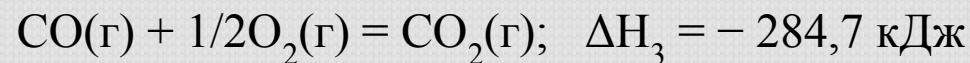
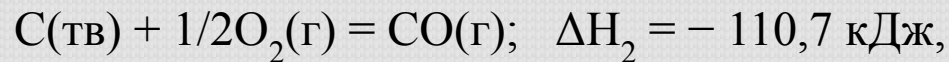
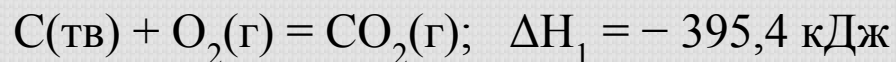
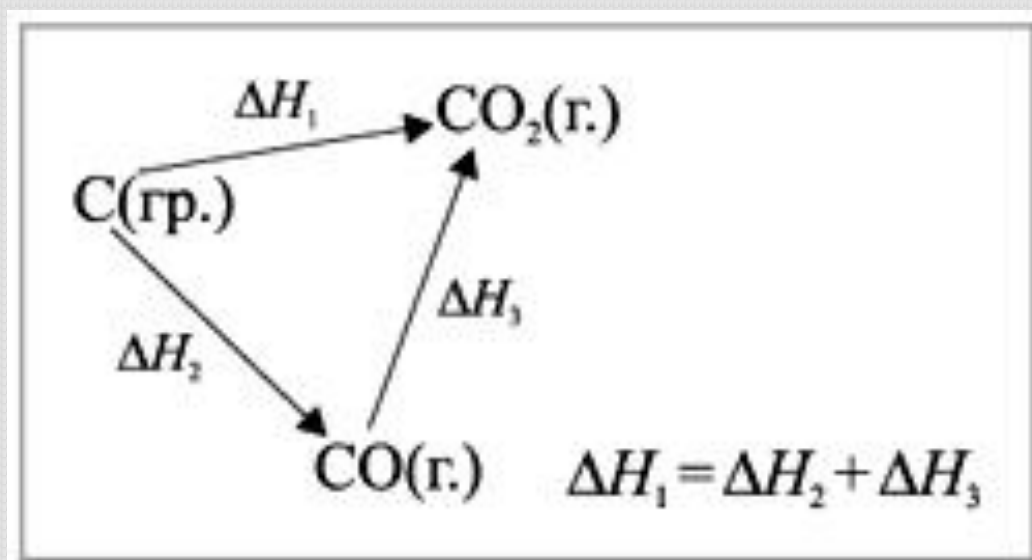
$$\Delta\text{H}_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = - 571,6/2 = - 285,8 \text{ кДж/моль}$$

Теплота образования вещества, измеренная в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 101325 \text{ Па}$), называется *стандартной теплотой образования* и обозначается ΔH^0 .

Стандартная теплота образования простого вещества в его наиболее устойчивой модификации принимается равной нулю.

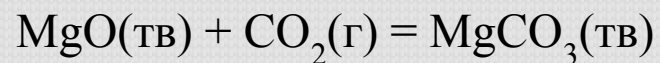
Стандартные теплоты образования сложных веществ – табличные данные

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции зависит только от состояния исходных и конечных продуктов и не зависит от того, через какие стадии реакция проходит. Тепловой эффект процесса равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий процесса.



Следствие из закона Гесса

- Теплота химической реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ.
- Необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты.



$$\begin{aligned}\Delta H^0_{\text{реакции}} &= \Delta H^0(\text{MgCO}_3) - [\Delta H^0(\text{MgO}) + \Delta H^0(\text{CO}_2)] = \\ &= +115,6 - (-602,0 - 395,4) = 1113,0 \text{ кДж}\end{aligned}$$

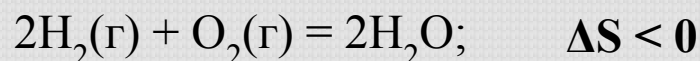
Предпочтительное протекание химической реакции: в сторону уменьшения внутренней энергии

$$\Delta H < 0$$

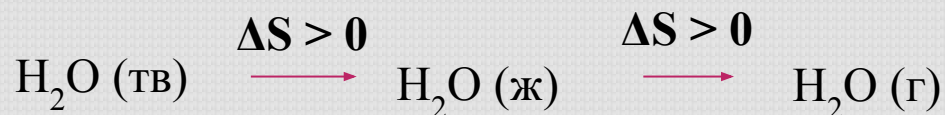
Энтропия (S) (от др.-греч. ἔντροπία «поворот», «превращение») — широко используемый в естественных и точных науках термин. Впервые введён в рамках термодинамики как функция состояния термодинамической системы, определяющая меру необратимого рассеивания энергии.

Энтропия — мера «беспорядка» в системе.

Энтропия — увеличивается при увеличении числа частиц в системе



Энтропия — увеличивается при увеличении подвижности частиц



Предпочтительное протекание химической реакции: в сторону увеличения энтропии

$$\Delta S > 0$$

Для протекающих в природе процессов известны две движущие силы – стремление перейти в состояние с наименьшим запасом энергии ($\Delta H < 0$) и стремление перейти в состояние наибольшего беспорядка ($S > 0$).

Так как в химических реакциях обычно изменяются и энергия системы, и ее энтропия, то реакция протекает в том направлении, в котором суммарная движущая сила реакции уменьшается.

В изобарно-изотермических условиях (при постоянных давлении и температуре) общая движущая сила реакции называется *энергией Гиббса*:

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

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) является условием самопроизвольного протекания реакции

Температуру, при которой $\Delta G = 0$, называют температурой начала реакции. В этом случае $T_{\Delta G = 0} = \Delta H / \Delta S$.

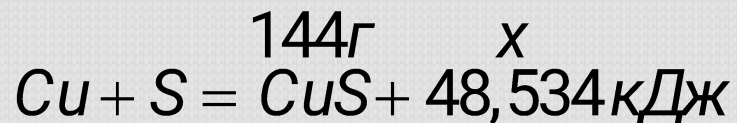
Изменения энергии Гиббса и энтропии в химических реакциях аналогичны изменениям энтальпии (теплого эффекта) и определяются в соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= (\Sigma \Delta H^0_{\text{продуктов}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{исх. в-в}}), \\ \Delta G^0 &= (\Sigma \Delta G^0_{\text{продуктов}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{исх. в-в}}), \\ \Delta S^0 &= (\Sigma S^0_{\text{продуктов}} - \Sigma S^0_{\text{исх. в-в}}).\end{aligned}$$

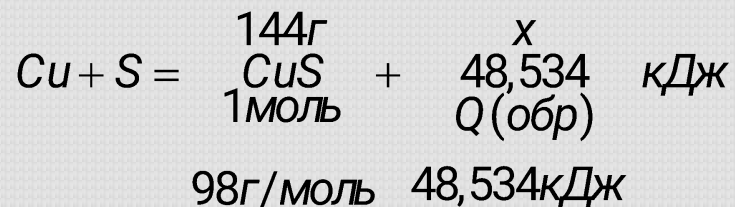
Пример. Теплота образования сульфида меди (II) равна 48,534 кДж. Сколько теплоты выделяется при образовании 144 г сульфида меди (II)?

Решение.

Запишем термохимическое уравнение реакции:



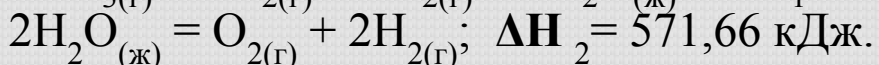
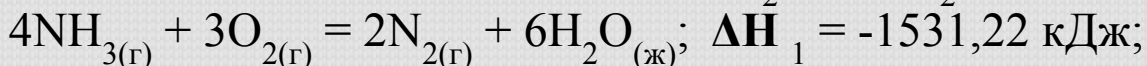
$$M(\text{CuS}) = M(\text{Cu}) + M(\text{S}) = 64 + 32 = 98 \text{ (г/моль)}$$



$$\frac{144}{98} = \frac{x}{48,534};$$

$$x = \frac{144 \cdot 48,534}{98} = 71,315 \text{ (кДж)}$$

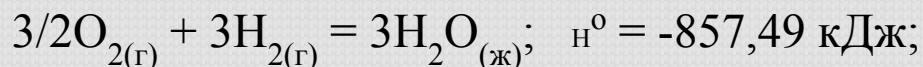
Пример. Вычислить ΔH реакции $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, используя следующие данные:



Определить стандартную энтальпию образования $NH_3(g)$.

Решение. Поскольку с термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия, то искомое уравнение получится, если:

- разделить на два тепловой эффект первого уравнения и изменить его знак на противоположный, т.е: $N_{2(g)} + 3H_2O_{(ж)} = 2NH_{3(g)} + 3/2O_{2(g)}; \Delta H = 765,61 \text{ кДж};$
- умножить на $3/2$ второе уравнение и соответствующую ему величину ΔH , изменив ее знак на противоположный:



- сложить полученные первое и второе уравнения.

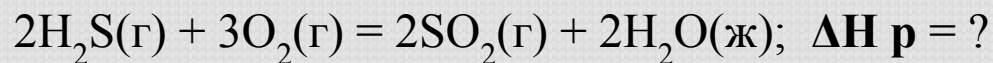
Таким образом, тепловой эффект реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ равен:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-\Delta H_1/2) + (-3/2 \cdot \Delta H_2) = 765,61 + (-857,49) = -91,88 \text{ кДж}.$$

Поскольку в рассматриваемой реакции образуется 2 моль $NH_{3(g)}$, то

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(NH_{3(g)}) = -91,88/2 = -45,94 \text{ кДж/моль}.$$

Пример. Используя справочные термодинамические данные вычислить ΔH реакции:



Вещество	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{SO}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
ΔH обр кДж/моль	-20,60	0	-296,90	-285,83

Решение. Согласно первому следствию закона Гесса энтальпия этой реакции $\Delta H \text{ р}$ равна:

$$\Delta H \text{ р} = 2 \Delta H \text{ обр}(\text{SO}_{2(\text{г})}) + 2 \Delta H \text{ обр}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 2 \Delta H \text{ обр}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) - 3 \Delta H \text{ обр}(\text{O}_{2(\text{г})}) =$$

$$2(-296,90) + 2(-285,83) - 2(-20,60) = -1124,21 \text{ кДж.}$$

Пример. Определите, как изменяется энтропия при протекании химического процесса $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$.

Решение.

В данном процессе при взаимодействии 1 моль кристаллического и 1 моль жидкого вещества образуется 2 моль кристаллического вещества. Следовательно, система переходит в состояние с меньшим беспорядком, и энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$).