

Лекция 6
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

План лекции

- 1. Основные понятия
- 2. Первый закон (первое начало) термодинамики
- 3. Термохимия
- 4. Второй закон термодинамики

Термины

- **Термодинамика** – наука о превращениях различных форм энергии и законах этих превращений.
- **Термохимия** – раздел науки, изучающий тепловые эффекты. реакции

Термины

- **Система** - конкретный объект исследования, выделенный из окружающего мира реально существующими или воображаемыми границами.

Система – отдельное вещество, совокупность веществ

Состояние системы

состояние системы определяется параметрами:

P (давление)

V (объем)

T (температура)

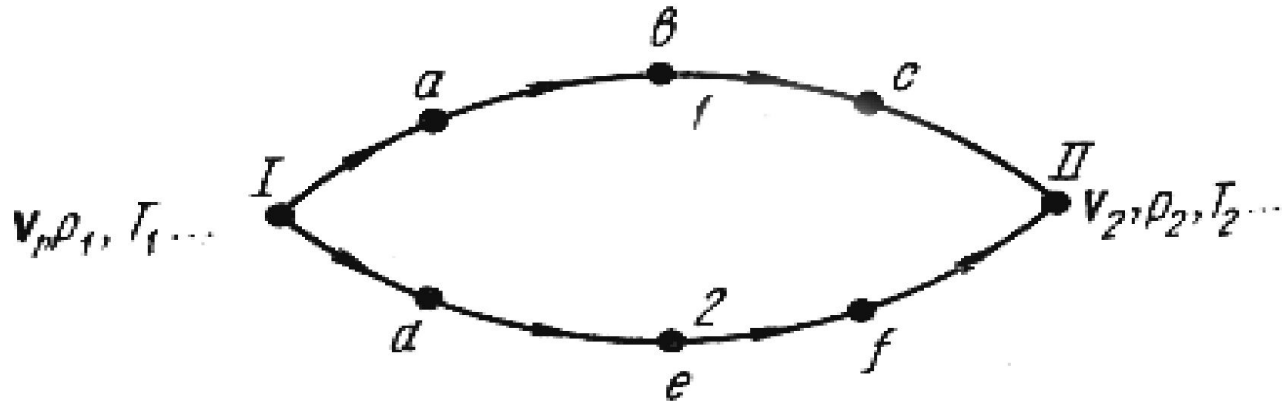
C (концентрация)

- Изменение хотя бы одного из параметров влечет за собой изменение состояния системы. Состояние системы можно представить уравнением:

$$pV = nRT$$

(уравнение состояния идеального газа)

Параметры состояния системы



- Полное изменение параметров системы (p, V, \dots) **не зависит** от пути изменения системы, но определяется начальным и конечным состояниями системы

Свойства системы

Свойства системы:

U (внутренняя энергия)

H (энтальпия)

S (энтропия)

G (энергия Гиббса)

Изменение свойств в ходе химических реакций характеризует энергетику системы

- Свойства зависят от параметров состояния системы, поэтому они называются функциями состояния

Внутренняя энергия

Внутренняя энергия (U) – это совокупность энергий теплового движения молекул и молекулярных взаимодействий

Энергия системы



Внутренняя

Кинетическая



Потенциальная



Энергия движения атомов и молекул (поступательного, колебательного и вращательного)



Энергия притяжения и отталкивания частиц



Внутренняя энергия

Абсолютное значение не может быть определено. Измеряют только изменение при переходе системы из начального в конечное состояние в химическом процессе

Теплота и работа

- Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты Q (Дж) перешла из состояния 1 в состояние 2, совершая при этом работу A (Дж) против внешних сил.
- Тогда внутренняя энергия системы увеличилась на величину Q и уменьшилась на величину A .
- Тогда U_2 – внутренняя энергия системы в состоянии 2 равна:

$$U_2 = U_1 + Q - A \text{ или}$$
$$\Delta U = Q - A \quad \Delta U = (U_2 - U_1)$$

I закон термодинамики

- Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил

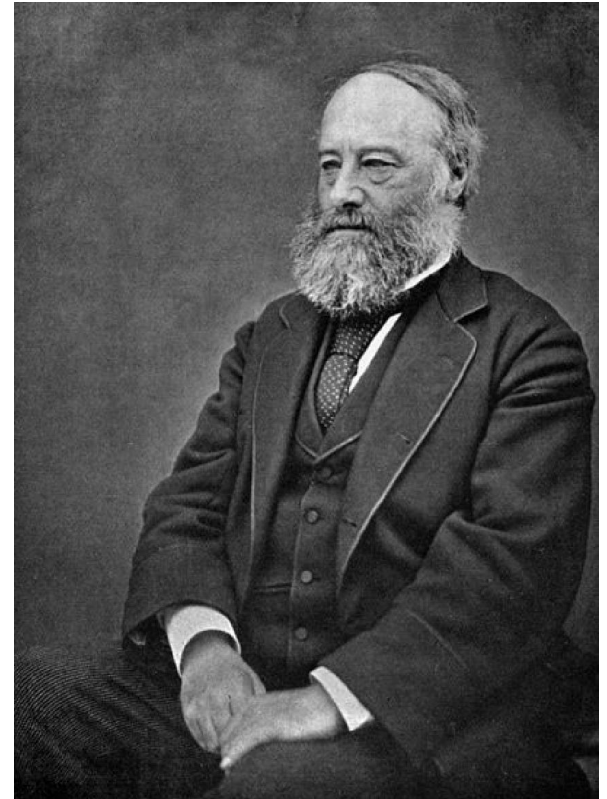
$$Q = \Delta U + A$$

Первый закон термодинамики



М.В.Ломоносов: «... сколько... у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому»

Дж.П. Джоуль: "В любой **изолированной** системе общий запас энергии постоянен."



Термодинамические процессы

- Если химическая реакция протекает при постоянном объеме (изохорный процесс, $V = \text{const}$), то выделение или поглощение теплоты Q_V связано с изменением внутренней энергии ($Q = \Delta U + A$, $A = P \cdot \Delta V$)

$$Q_V = \Delta U$$

изохорный процесс, $V = \text{const}$

При нагревании изменение внутренней энергии определяется по теплоемкости вещества

Теплоемкость

Теплоемкостью C называется количество теплоты, которую необходимо затратить для нагревания 1 г (*удельная теплоемкость $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$*) или 1 моля (*молярная теплоемкость $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$*) вещества на 1 градус (на один Кельвин).

$$C = Q/\Delta T$$

$$Q_V = \Delta U; C_V = \Delta U/\Delta T (V = \text{const})$$

$$C_p = \Delta H/\Delta T (p = \text{const})$$

**Для изобарного химического процесса,
($P = \text{const}$) – наиболее частый случай в
химии,**

**ΔV представляет разность между
суммой объемов продуктов реакции и
суммой объемов исходных веществ:**

- $$\Delta V = \sum V_{\text{ПРОД.}} - \sum V_{\text{ИСХ.}}$$

Тогда

$$Q_p = \Delta U + P^* \Delta V$$

$$U + P^* V = H$$

H – энтальпия (тепловой эффект)

(греч. *enthalpo* – нагреваю)

Размерность – кДж, кДж/моль

(экзотермический процесс, $\Delta H < 0$,
эндотермический процесс, $\Delta H > 0$).

тогда

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

$$Q_p = \Delta H$$

Стандартные тепловые эффекты принято
обозначать

$$\underline{\Delta H^0}_{298}$$

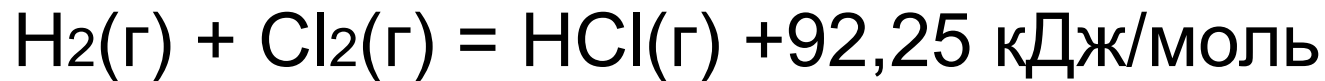
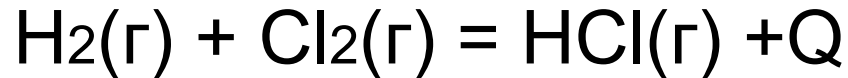
**Стандартные условия: $P=101,32$ кПа
 $T=298$ °К**

Нормальные условия?

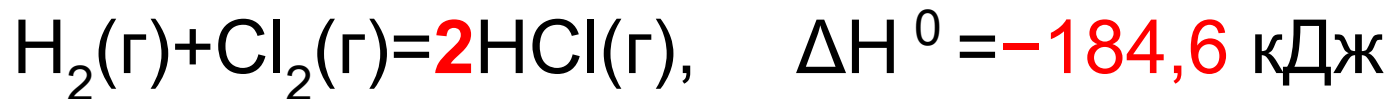
термохимическое уравнение:



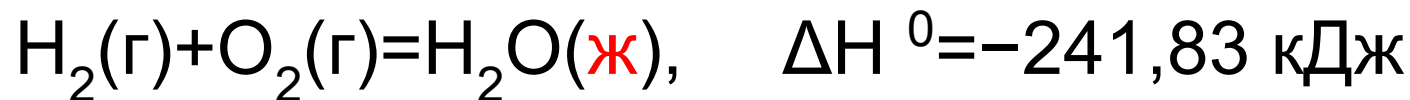
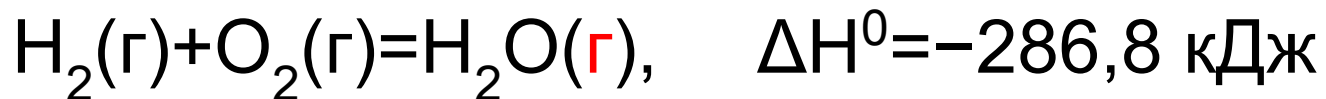
или



значение ΔH^0 относится ко всей реакции с учетом стехиометрических коэффициентов



термохимическое уравнение:



значение ΔH^0 относится ко всей реакции с учетом агрегатных состояний

Термины

- **Стандартная энтальпия образования $\Delta H^0_{\text{обр}}$** соединения – тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ.
- **Стандартная энтальпия сгорания $\Delta H^0_{\text{сгор}}$** соединения – тепловой эффект реакции сгорания одного моль вещества из простых веществ.

- *Энтальпия образования простых веществ принята равной нулю,*

нулевое значение энтальпии образования относится к агрегатному состоянию, устойчивому при $T = 298 \text{ K}$.

Примеры:

для йода $\Delta H^0_{I_2}(т) = 0 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta H^0_{I_2}(ж) = 22 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta H^0_{I_2}(г) = 62,3 \text{ кДж/моль}$.

Для углерода $\Delta H^0(\text{графит}) = 0 \text{ кДж/моль}$,

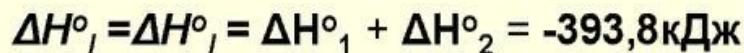
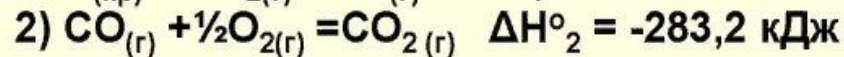
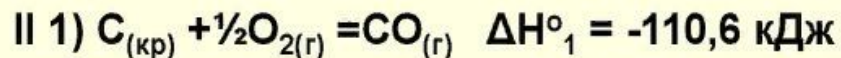
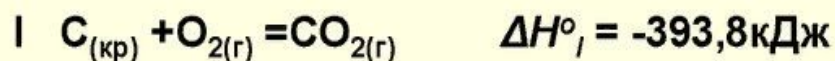
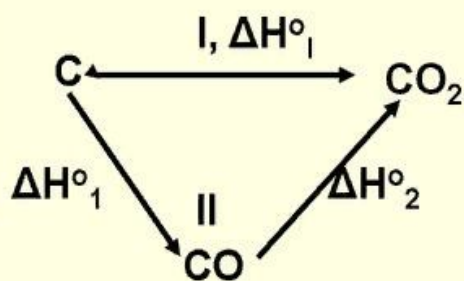
$\Delta H^0(\text{алмаз}) = 1,83 \text{ кДж/моль}$.



1802-1850

Закон Гесса (Г.И.Гесс, 1840)

Тепловой эффект химического процесса
зависит только от начального и конечного
состояния веществ и не зависит от
промежуточных стадий процесса



Следствия из закона Гесса

Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий *образования* конечных и начальных участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.конечн}} - \sum \Delta H_{\text{обр.нач}}$$

Следствия из закона Гесса

- Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий *сгорания* начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.
- $\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.нач}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.конечн}}$

Изменение энтальпии системы не может служить единственным критерием самопроизвольного осуществления химической реакции

Возможность самопроизвольного протекания эндотермических процессов обусловлена вторым фактором...

II закон термодинамики

Закон об энтропии и ее свойствах

Энтропия (S) – количественная мера беспорядка, она характеризует стремление молекул, атомов к беспорядочному движению

Размерность: (Дж/(моль*К)).

В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается $\Delta S > 0$, достигая максимума при установлении термодинамического равновесия, либо остаётся неизменной

II закон термодинамики

Сади **Карно** в своём исследовании «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824) сформулировал идею, лежащую в основе второго начала термодинамики: при отсутствии разности температур теплота не может быть преобразована в работу; для постоянного производства работы тепловой машине необходимо иметь по крайней мере два тепловых резервуара с различными температурами — нагреватель и холодильник.

Соединени е	ΔS^0_{298} (Дж/мольК)	Соединени е	ΔS^0_{298} (Дж/мольК)
$C_{(т)алмаз}$	2,37	$NO_{(г)}$	210
$C_{(т)графит}$	5,74	$NO_{2(г)}$	240
$H_{2(г)}$	131	$N_2O_{5(г)}$	342
$D_{2(г)}$	145	$H_2O_{(г)}$	189
$O_{(г)}$	161	$H_2O_{(ж)}$	70
$O_{2(г)}$	205	$D_2O_{(ж)}$	79
$O_{2(ж)}$	84	$CH_{4(г)}$	186
$O_{2(т)}$	42	$C_2H_{6(г)}$	229
$O_{3(г)}$	237	$H-C_4H_{10(г)}$	310
		$ИЗО-C_4H_{10(г)}$	294

Энтропия зависит

- агрегатного состояния вещества. Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава (H_2O и D_2O).
- молекулярной массы одготипных соединений (CH_4 , C_2H_6 , н- C_4H_{10}).
- строения молекулы (н- C_4H_{10} , изо- C_4H_{10}).
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.
- **от температуры**

Энтропия

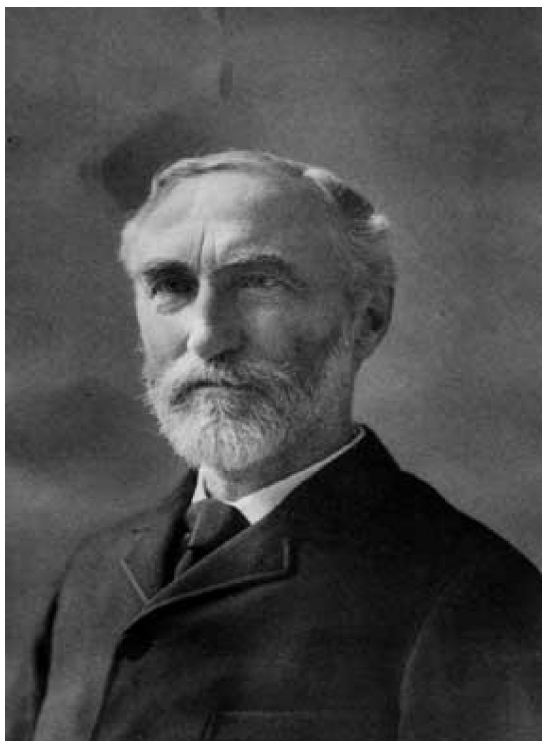
- $\Delta S = \sum \Delta S_{\text{прод.}} - \sum \Delta S_{\text{исх. веществ}}$
[кДж/моль*К]
- Энтропия обычно повышается при фазовом переходе:
- $\Delta S_{\text{ПАР}} > \Delta S_{\text{Ж}} > \Delta S_{\text{КРИСТАЛ}}$

Энтропия

Произведение изменения энтропии системы на температуру $T \Delta S$ количественно оценивает эту тенденцию и называется *энтропийным фактором*.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T \Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии.

Энергия Гиббса



**$G = H - T * S$ – изобарно –
изотермический потенциал
или энергия Гиббса**

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

- если реакция протекает при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

Джозайя-Уиллард Гиббс

ΔG указывает на направленность протекания химической реакции

$\Delta G < 0$ реакция термодинамически разрешена и система стремится к достижению условия **$\Delta G = 0$** , при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса;

$\Delta G > 0$ указывает на то, что процесс термодинамически запрещен



Величина ΔG характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу

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

Второе слагаемое $T \times \Delta S$ (энтропийный фактор) представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу.

Эта связанная энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост хаотичности системы).

