

ТЕМА: Основы химической термодинамики.

Важнейшим признаком химических реакций является то, что их протекание сопровождается изменениями энергии.

Большая часть энергии, производимая в современном мире, получается в результате химических реакций, главным образом при сжигании угля, нефтепродуктов и природного газа.

Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией.

Вопросами изменения энергии занимается термодинамика – наука, которая изучает следующие вопросы.

- 1. Переходы энергии из одной формы в другую.**
- 2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.**
- 3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.**

Химические реакции обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах:

световая, электрическая, тепловая.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, зависимость их от состава и строения реагентов и от условий проведения реакций, называется термохимией.

В термодинамике для изучения выделяют термодинамическую систему – совокупность тел, выделенную из окружающего пространства и являющуюся объектом исследования.

Система может быть закрытой, изолированной и неизолрированной.

Чаще всего имеют дело с закрытыми системами, которые не обмениваются с внешней средой веществом, но обмениваются энергией.

Если нет обмена и энергией, то это – изолированная система.

Практически абсолютно изолированных систем не существует, но бывают системы, которые близки к ним: запаянная ампула с хорошей теплоизоляцией, баллон со сжатым газом и т.п.

На практике имеют дело с неизолрированными системами, которые обмениваются с окружающей средой веществом и энергией.

Системы могут отличаться количеством фаз.

Фаза – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

В гомогенной системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе.

В гетерогенной системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах.

В зависимости от условий протекания процессы различаются на:

Процессы при постоянной температуре - изотермические,

при постоянном объеме – изохорными,

при постоянном давлении – изобарными.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях.

Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса (m), температура (T), объем (V), давление (P), концентрация (C) и др. – термодинамические параметры.

Изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени, называется термодинамическим процессом.

1.Термодинамические функции.

Термодинамические функции – переменные величины, которые используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят.

Функции, которые зависят от начальных и конечных параметров и не зависят от пути процессов – функции состояния.

Таковыми являются внутренняя энергия, энтальпия и некоторые другие функции.

Внутренняя энергия (U) – это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы.

Ее абсолютную величину нельзя определить, однако на практике достаточно знать изменение энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Термодинамические функции зависящие от параметров системы- тепловые эффекты (Q) и работа, совершаемая системой (A), не являются функциями состояния.

2. Первый закон термодинамики.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии и устанавливает количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой:

$$Q = \Delta U + A; \quad A = P\Delta V$$

Согласно этому закону, энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда эквивалентных количествах.

В данном случае тепловая энергия Q расходуется на изменение внутренней энергии U и на работу системы против внешних сил или на работу внешних сил над системой, которая обозначается символом A и которая равна внешнему давлению P , помноженному на изменение объема системы ΔV

Для изохорного процесса первый закон термодинамики запишется в виде

$$Q_V = \Delta U.$$

Для изобарного процесса:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Обозначая $(U + PV) \equiv H$

получаем функцию H , которая носит название энтальпия процесса и равное сумме внутренней энергии и потенциальной энергии системы.

Следовательно, для изобарного процесса первый закон термодинамики запишется

в виде: $Q_p = \Delta H$ энтальпия — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определённом постоянном давлении.

Энтальпия является функцией состояния системы ΔH , т.к. определяется разностью H_2 и H_1 , не зависит от пути и способа проведения процесса и позволяет использовать её для вычисления тепловыделения при различных изобарных процессах, например, химических реакциях

4. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой в результате протекания химической реакции.

Это может быть ΔH ($P, T = \text{const}$) или ΔU ($V, T = \text{const}$).

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

Реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называются эндотермическими.

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее величину (ΔH) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

Обычно функции системы определяют при стандартных условиях, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура $T = 298,15 \text{ К}$ (25°C). Часто температуру указывают в виде нижнего индекса ΔH^0_{298}

5. Термохимические уравнения

Термохимические уравнения реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ.

Обычно в качестве теплового эффекта указывается энтальпия реакции.



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции:



Особенности термохимических уравнений.

1. Тепловой эффект зависит от массы реагирующего вещества, поэтому его обычно рассчитывают на один моль вещества.

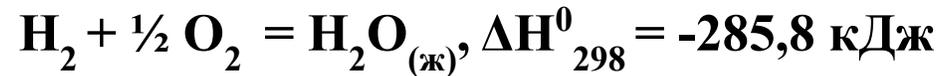
В связи с этим в термохимических уравнениях можно использовать **дробные коэффициенты**. Например, для случая образования одного моля хлороводорода термохимическое уравнение записывается так:



2. Тепловые эффекты зависят от агрегатного состояния реагентов и продуктов;

оно указывается в термохимических уравнениях индексами:

ж – жидкое, г – газообразное, т – твердое или к – кристаллическое, р – растворенное.



3. С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом).

6. Закон Гесса и его следствия

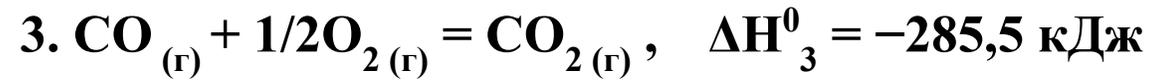
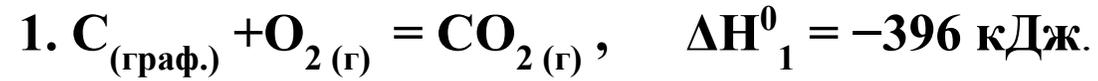
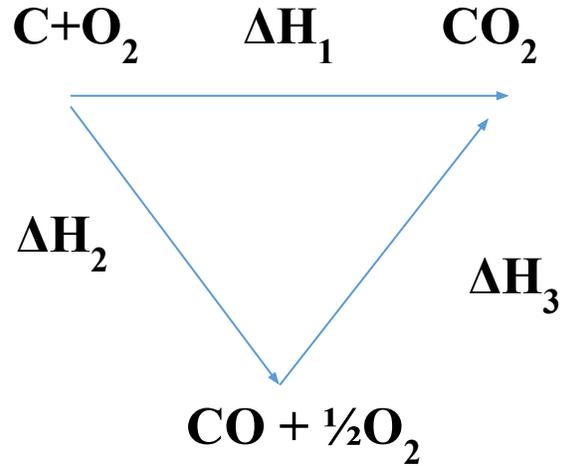
В основе термохимических расчетов лежит закон открытый российским ученым Гессом Г. И. (1841 г.).

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от скорости и пути процесса, то есть от числа промежуточных стадий.

Это, в частности, значит, что термохимические реакции можно складывать вместе с их тепловыми эффектами.

Например, образование CO_2 из углерода и кислорода можно представить следующей

схемой:



Как известно, тепловые эффекты образования CO_2 (ΔH_1) и горения CO (ΔH_3) определяются экспериментально.

Тепловой же эффект образования CO (ΔH_2) экспериментально измерить невозможно, так как при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO_2 .

Но энтальпию реакции образования CO из простых веществ можно рассчитать.

Из закона Гесса следует, что $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3$.

Следовательно,

$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_3 = -396 - (-285,5) = -110,5 \text{ (кДж)} - \text{это и есть истинная величина}$$

Таким образом, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально.

В термохимических расчетах широко используют два следствия закона Гесса.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (реагентов).

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод}} \Delta H^0_{f \text{ прод}} - \sum n_{\text{исх}} \Delta H^0_{f \text{ реагентов}},$$

где n – количество вещества; ΔH^0_f – стандартная энтальпия (теплота) образования вещества.

Стандартная энтальпия образования - тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, определенный при стандартных условиях ($\Delta H^0_{\text{образ}}$ или ΔH^0_f кДж/моль).

Так как абсолютную энтальпию вещества определить невозможно, то для измерений и расчетов необходимо определить начало отсчета, то есть систему и условия, для которых принимается значение: $\Delta H = 0$.

В термодинамике в качестве начала отсчета принимают состояния простых веществ в их наиболее устойчивых формах при обычных условиях – в стандартном состоянии.

Например: $\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$, но $\Delta H_f^0(\text{O}_3) = 142,3$ кДж/моль.

В общем виде для реакции $aA + bB = cC + dD$ энтальпия, согласно первому следствию определяется по уравнению:

$$\Delta H_{298 \text{ x.p.}}^0 = (c\Delta H_{f,C}^0 + d\Delta H_{f,D}^0) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0).$$

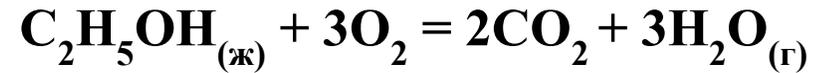
Второе следствие закона Гесса относится к органическим веществам. Тепловой эффект реакции с участием органических веществ равен сумме теплот сгорания реагентов за вычетом теплот сгорания продуктов.

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до CO_2 , водород – до H_2O , азот – до NO_2 .

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества ($\Delta H^0_{\text{сг}}$).

Теплоты сгорания O_2 , CO_2 , H_2O , NO_2 принимаются равными нулю.

Например, теплоту сгорания этанола



можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{сг}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta H^0_{f,}(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_{f,}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0_{f,}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).$$

$$\Delta H^0_{\text{сг}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2(-393,5) + 3(-241,8) - (-277,7) = -1234,7 \text{ кДж/моль.}$$

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔH_{f298}^0 , кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль×К	ΔG_{f298}^0 , кДж/ моль	Вещество	ΔH_{f298}^0 , кДж/ моль	S_{298}^0 , Дж/ моль×К	ΔG_{f298}^0 , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (кр)	-1676,0	50,9	-1582,0	Cr ₂ O ₃ (кр)	-1140,6	281,0	-1059,0
BaO(кр)	-558,1	70,3	-528,4	CuO(кр)	-162,0	42,6	-129,4
BeO(кр)	-598,0	14,1	-581,6	CuCl ₂ (ж)	-227,6	210,9	-244,6
BeCO ₃ (кр)	-982,0	67,3	-944,8	H ₂ O(ж)	-285,8	70,08	-237,3
C(графит)	0	5,7	0	H ₂ O(г)	-241,8	188,7	-228,6
Cl ₂ (г)	0	222,9	0	H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	156,9	-690,3
CaO(кр)	-635,5	39,7	-604,2	HCl(ж)	-166,9	56,5	-131,2
CaH ₂ (кр)	-188,7	42,0	-149,8	HCl(г)	-91,8	186,7	-94,8
CaCO ₃ (кр)	-1206,9	92,9	-1128,8	H ₂ S(г)	-21,0	205,6	-33,8
O ₂ (г)	0	205,0	0	H ₂	0	130,5	0
Ca(OH) ₂	-986,6	76,1	-896,8	NH ₃ (г)	-46,2	192,5	-16,7
CH ₄	-74,9	186,2	-50,8	NO	90,3	210,6	86,6
C ₂ H ₄	52,3	219,4	68,1	NO ₂	33,0	240,5	51,5
C ₂ H ₆	-89,7	229,5	-32,9	NH ₄ Cl(кр)	-314,2	94,5	-203,2
C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7	P ₂ O ₅ (кр)	-1492	114,5	-1348,8
C ₂ H ₂	226,8	200,8	209,2	SO ₃ (ж)	-439,0	122,1	-368,1
C ₃ H ₈ (г)	-103,85	269,9	-	Fe	0	27,2	0
CH ₃ OH(ж)	-	126,8	-	FeO(кр)	-264,8	60,7	-244,3
C ₂ H ₅ OH(г)	-235,3	-	-	Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,1	146,2	-1014,2
CO	-110,5	197,5	-137,1	Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,2	89,9	-740,3
CO ₂	-393,5	213,6	-394,3	Ti(кр)	0	30,6	0
CS ₂ (г)	115,3	-	-	TiO ₂ (кр)	-943,9	50,3	-888,6

Значения теплот сгорания также приведены в справочниках.

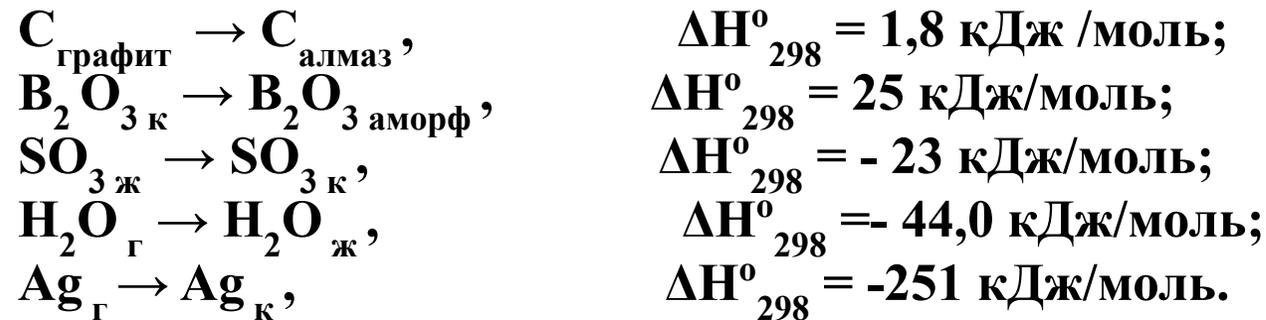
В технике для характеристики тепловых качеств отдельных видов топлива обычно используют их теплотворную способность.

Теплотворной способностью топлива называется тепловой эффект, который соответствует сгоранию единицы массы (1 кг) для твердых и жидких видов топлива или единицы объема (1 м³) для газообразного топлива

С помощью закона Гесса и его следствий можно определять многие величины, в том числе не определяемые экспериментально, если соответствующую неизвестной величине реакцию можно получить, складывая другие реакции с известными характеристиками.

6. Энтальпии физико-химических процессов

Все фазовые переходы первого рода сопровождаются выделением или поглощением энергии, например:



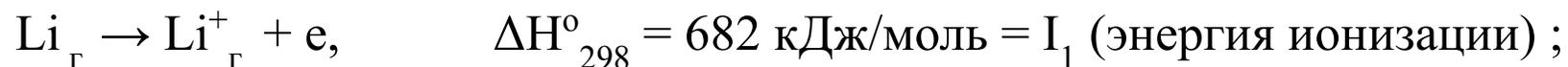
Стандартные энтальпии таких переходов зависят от типа перехода:

наименьшие значения характерны для перехода из одной кристаллической модификации в другую (замена одних связей другими),

а наибольшие – для испарения (разрыв связей).

Для химических реакций вообще возможны самые разнообразные величины ΔH : от отрицательных значений, составляющих несколько тысяч (для горения органических веществ), до +800 кДж/моль. - энергии синтеза.

Кроме обычных химических реакций можно рассматривать такие процессы, как ионизация, присоединение электронов, распад на ионы:



Очень многие реакции изучаются и проводятся в растворах. В этом случае необходимо учитывать реальное состояние растворенных реагирующих веществ. Так, взаимодействие растворов KBr и AgNO_3 сводится к ионной реакции:



Взаимодействие любых сильных кислот с любыми сильными основаниями описывается реакцией



То есть расчеты нужно проводить с использованием энтальпий образования взаимодействующих ионов $\text{Ag}^+_{\text{р}}$, $\text{Br}^-_{\text{р}}$, $\text{H}^+_{\text{р}}$, $\text{OH}^-_{\text{р}}$ и т.д. В этих расчетах для реакций в растворах также необходимо определить точку отсчета. В качестве таковой берут энтальпию образования $\text{H}^+_{\text{р}}$, то есть $\Delta H^0_f(\text{H}^+_{\text{р}}) = 0$. Энтальпию образования других ионов определяют относительно этой величины; они также табулированы и приводятся в справочниках.