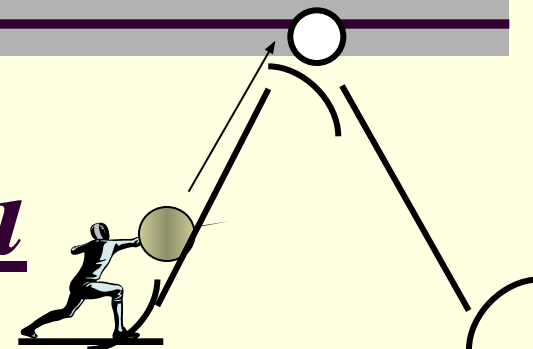


Тема 5. Элементы химической термодинамики

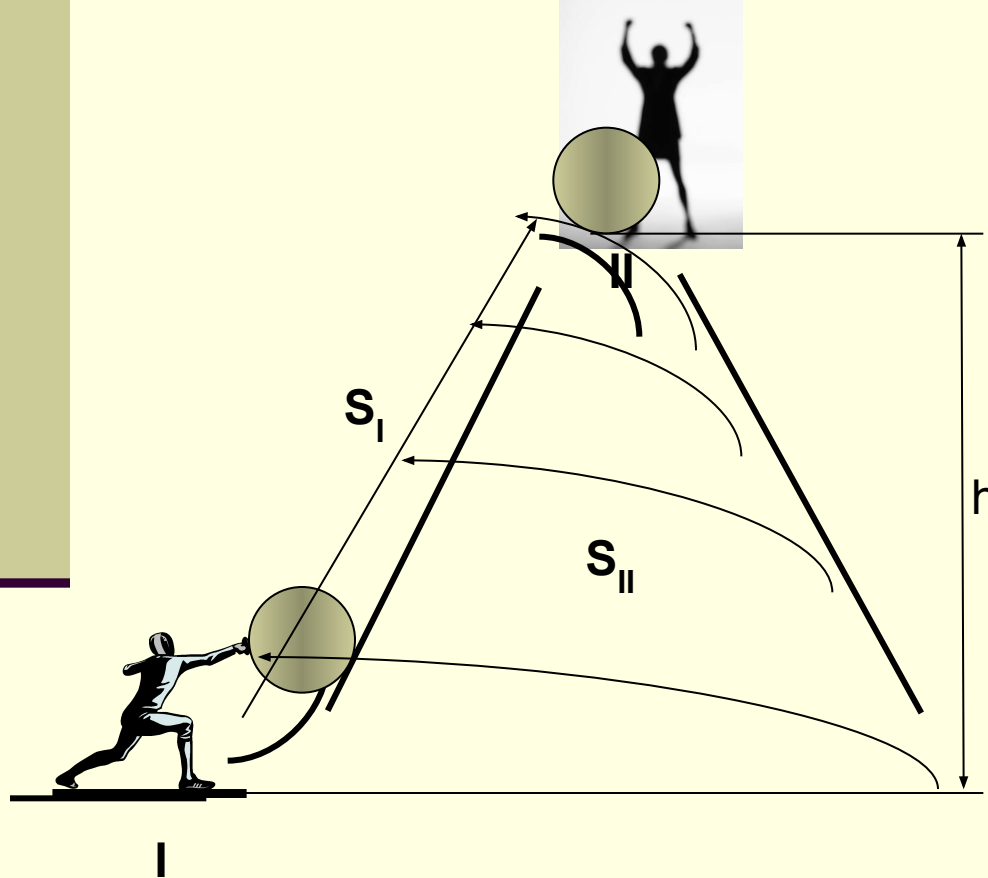


5.1. Предмет химической термодинамики

Термодинамика – это наука о превращениях одних видов энергии в другие. Химическая термодинамика рассматривает превращения энергии и работы при химических реакциях.

- **Химической системой** называется часть пространства, включающая вещества, принимающие участие в рассматриваемой химической реакции. Все, что не входит в систему принято считать **ее окружением (окружающей средой)**.
- **Открытой** называется система, которая может обмениваться со своим окружением и энергией, и массой.
- **Закрытой (замкнутой)** называется система, которая может обмениваться со своим окружением только энергией.
- **Изолированной** называется система, которая не может обмениваться со своим окружением ни энергией, ни массой.

Функция состояния – это такая характеристика системы, изменение которой при переходе системы из исходного в конечное состояние не зависит от того, каким образом произошло это изменение, а зависит только от исходного и конечного состояния системы.



$E = mgh$ потенциальная энергия камня не зависит от того, по какому пути система перешла из положения I в положение II.

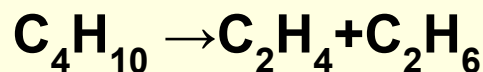
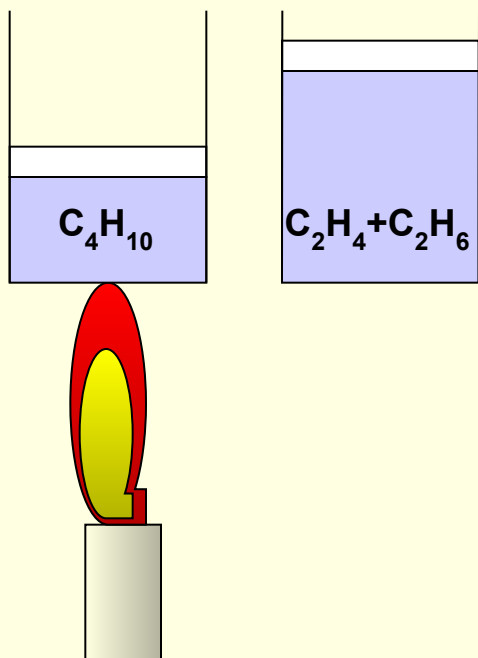
E - функция состояния

$A = FS$ работа, которую проделала система, зависит от ею пройденного пути.

A – не является функцией состояния

6.2. Энтальпия и внутренняя энергия

1-ый закон термодинамики: теплота и работа являются различными формами энергии. В любом процессе энергия может переходить из одной формы в другую, но она не создается из ничего и не исчезает бесследно

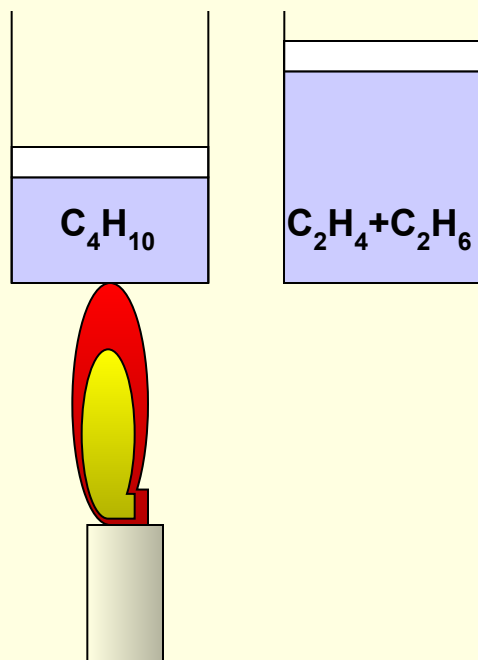


1 моль

2 моля

Объем системы увеличился →
система произвела **работу A**
над своим окружением типа $P\Delta V$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т.д., то есть все виды энергии, кроме кинетической энергии системы, как целого, и ее потенциальной энергии.



$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + P\Delta V$$

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

Сумму внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление называют **энтальпией** или **теплосодержанием** [кДЖ]

$$H = U + pV$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

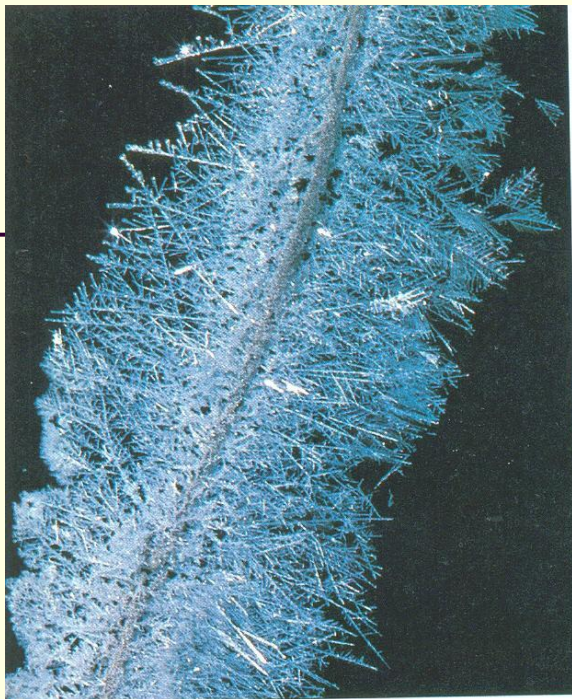
6.3. Энергетика химических реакций



Все химические реакции протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты. Количество выделенной или поглощенной теплоты называют **тепловым эффектом процесса (химической реакции)**.

$$\begin{array}{l} \text{Н} \quad \frac{\Sigma \text{Н}_{\text{исх}}}{\text{---}} \\ \quad \quad \quad \frac{\Sigma \text{Н}_{\text{кон}}}{\text{---}} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta \text{Н} = \Sigma \text{Н}_{\text{кон}} - \Sigma \text{Н}_{\text{исх}} \\ \Delta \text{Н} < 0 \end{array}$$

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**



H

$\Sigma H_{\text{кон}}$

$\Sigma H_{\text{исх}}$

$$\Delta H = \Sigma H_{\text{кон}} - \Sigma H_{\text{исх}}$$

$$\Delta H > 0$$

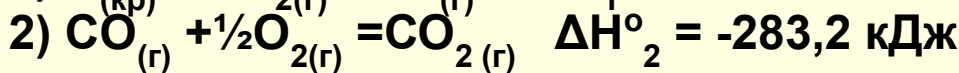
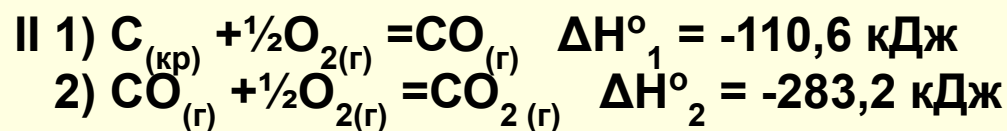
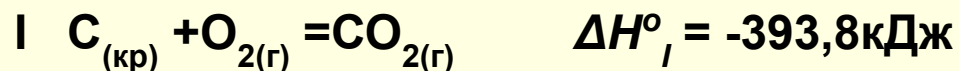
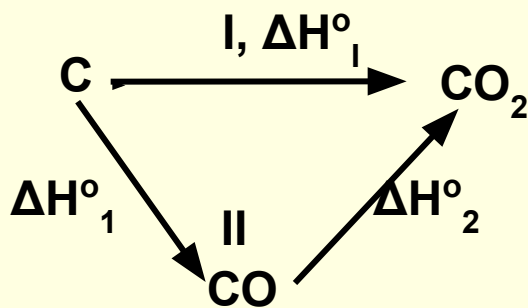
*Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются **эндотермическими***



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



$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = -393,8 \text{ кДж}$$

- ΔH
- **Стандартная энтальпия образования вещества ΔH°_{298}**
 – тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях, при стандартных условиях. [ΔH°_{298}] – кДж/моль

Реакция	Энтальпия образования
$\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_1
$1/2\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + 1/2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_2
$\text{Na}_{(т)} + 1/2\text{O}_{2(г)} + 1/2\text{H}_{2(г)} = \text{NaOH}_{(т)}$	ΔH°_3
$2\text{Na}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_4

Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю.

Следствие из закона Гесса

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

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

При стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298 \text{ конечн}}^0 - \sum \Delta H_{298 \text{ исх}}^0$$

Пример.

Определить тепловой эффект реакции сгорания метана при стандартных условиях.

- Записываем термохимическое уравнение реакции, лежащей в основе процесса:



- ΔH_{298}^0 -74,9 0 -1207,0 -285,8 (из справочника)
кДж/моль

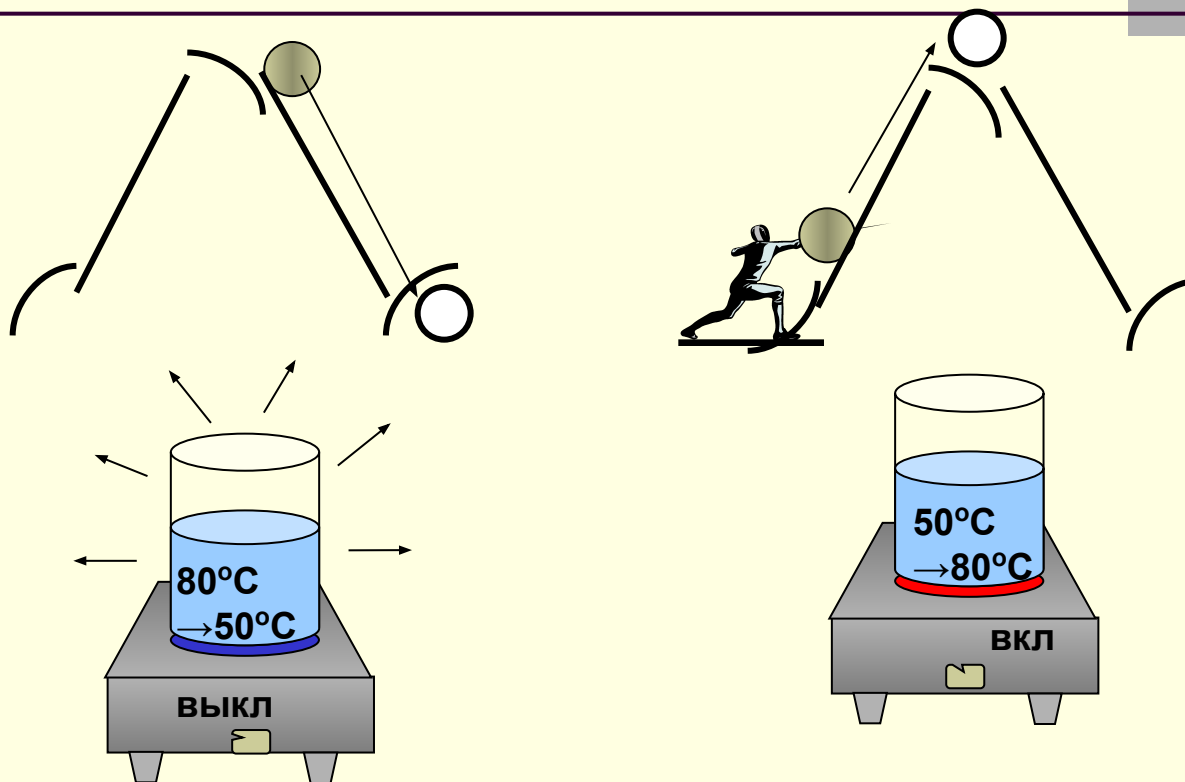
- $$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298\text{CO}_2}^0 + 2\Delta H_{298\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta H_{298\text{CH}_4}^0 + \Delta H_{298\text{O}_2}^0) =$$
$$= [(-1207) + 2(-285,5)] - [(-74,9) + 0] = -1703,7 \text{ (кДж)}$$

Ответ: при сгорании 1 моля метана выделяется 1703,7 кДж теплоты; реакция экзотермическая

- По изменению энтальпии системы при протекании химической реакции можно судить только о тепловом эффекте реакции .

-

Самопроизвольные процессы: *Несамостоявольные процессы:*



При прочих равных условиях **самопроизвольно** процессы стремятся к уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$) . Однако только по изменению энтальпии нельзя судить о направлении процесса.

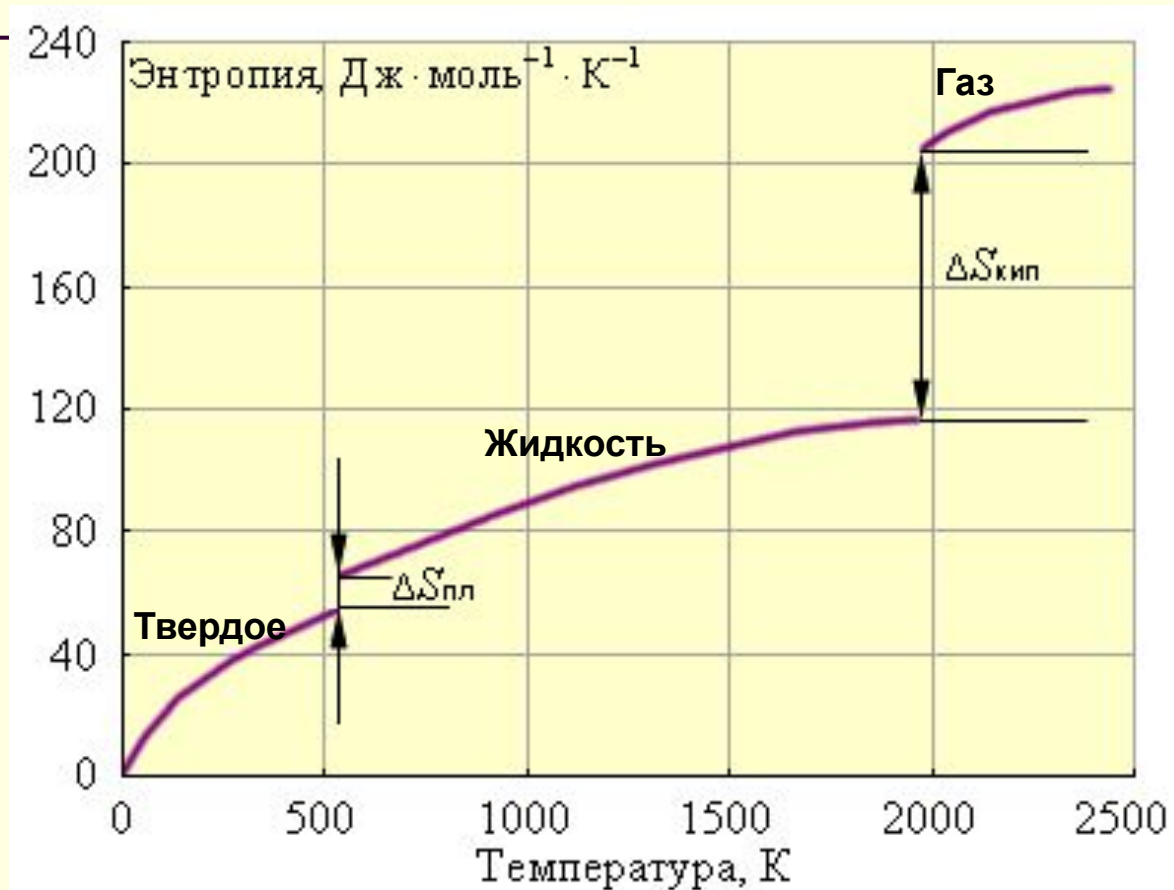
6.4. Порядок и беспорядок в природе. Принцип возрастания энтропии.

- Число микросостояний, которое соответствует данному макросостоянию, называется **термодинамической вероятностью системы (W)**.

$$S = R \ln W$$

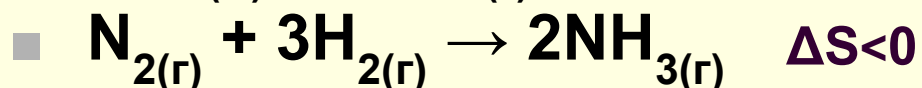
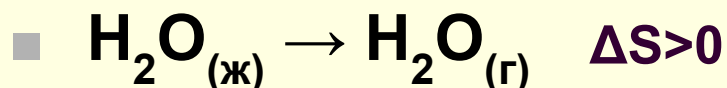
- R - универсальная газовая постоянная, $R=8,3$ Дж/моль К
 W – термодинамическая вероятность
 S – энтропия, Дж/К
- **Энтропия (S) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы.**
- **Стандартная энтропия вещества S_{298}^0 – энтропия 1 моля вещества при стандартных условиях [Дж/моль К]**
- **Энтропия равна нулю только у идеального кристалла при температуре 0К**

Зависимость энтропии от температуры.



С повышением температуры энтропия системы возрастает
Произведение изменения энтропии системы на температуру $T\Delta S$
называется энтропийным фактором.

- $\Delta S = \sum S_{\text{конечн}} - \sum S_{\text{исх}}$



- **В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается $\Delta S > 0$. Энтропия равна нулю только у идеального кристалла при абсолютном нуле (третий закон термодинамики).**



1839-1903

6.5. Движущая сила природных процессов. Энергия Гиббса.

Представление о равновесии

- 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. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой **изобарно-изотермическим потенциалом** или **свободной энергией Гиббса** (G , кДж):

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

- ΔG – функция состояния системы;

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{конечн}} - \sum \Delta G_{\text{исх}}$$

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

- При равенстве энтальпийного и энтропийного факторов ($\Delta H = T\Delta S$) система достигает равновесия $\Delta G = 0$
- Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия, то есть в самопроизвольно протекающем процессе энергия Гиббса уменьшается ($\Delta G < 0$).
- Чем более отрицательна величина ΔG системы, тем больше система удалена от равновесия и тем более она реакционноспособна.
- ΔG является мерой приближения системы к равновесию.

Температура, при которой наступает равновесие **является равновесной температурой:**

■ $\Delta G = 0, \Delta H = T_p \Delta S;$

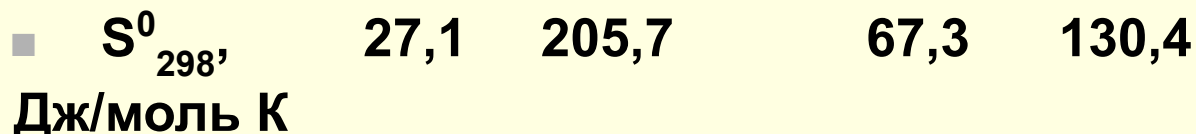
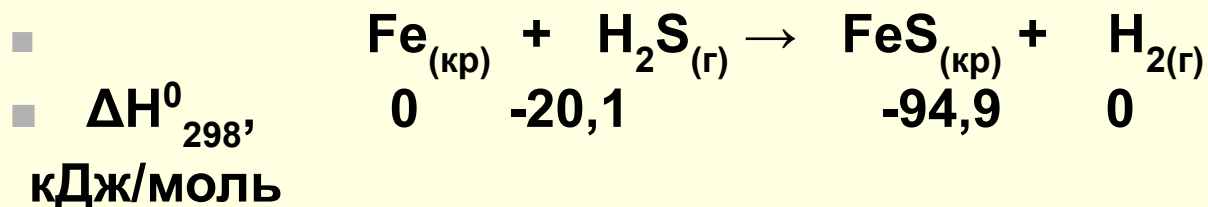
$$T_p = \frac{\Delta H}{S}$$

Направление протекания реакции

Знак изменения функции			Возможность самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможна при любых температурах
+	-	+	Невозможна при любых температурах
-	-	$\pm$	Возможна при температурах <u>ниже</u> равновесной
+	+	$\pm$	Возможна при температурах <u>выше</u> равновесной

Пример.

Определить область температур, при которых существует принципиальная возможность окисления железа сероводородом.



$$\Delta H_{298}^0 = (-94,9 + 0) - [0 + (-20,1)] = -74,8 \text{ (кДЖ)}$$

$$\Delta S_{298}^0 = (67,3 + 130,4) - (27,1 + 205,7) = -35,1 \text{ (Дж/К)}$$

Принимаем, что $\Delta H \approx \Delta H_{298}^0$ и $\Delta S \approx \Delta S_{298}^0$.

$\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, следовательно реакция возможна при температурах ниже равновесной температуры.

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-74,8 \cdot 1000}{-35,1} = 2131 \text{ (K)}$$

Ответ: принципиальная возможность окисления железа сероводородом существует при температурах ниже 2131K