

**КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Т.Ф ГОРБАЧЕВА**



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**СУРОВАЯ
ВИКТОРИЯ ЭДУАРДОВНА**

**к.х.н., старший преподаватель
кафедры ХТНВ и Н**

Основные понятия

Химическая термодинамика - раздел химии, который изучает энергетические эффекты и направление химических процессов.

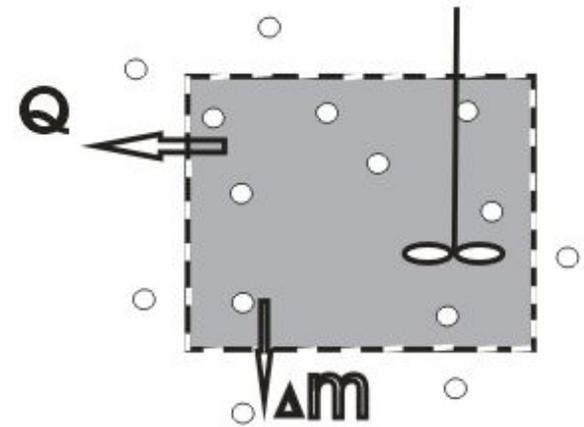
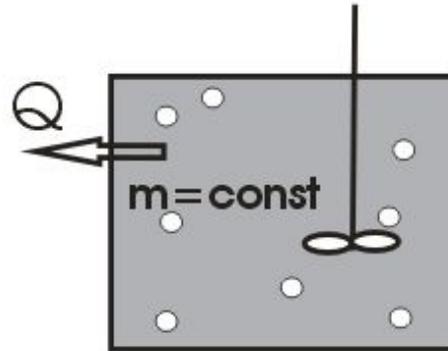
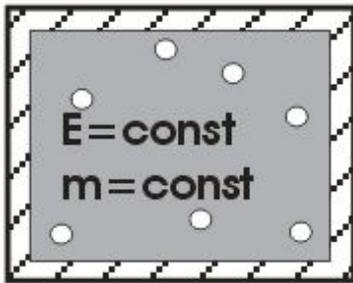
- **Система**
 - открытая
 - закрытая
 - изолированная
 - гомогенная
 - гетерогенная
- **Фаза**
- **Параметры системы** – P , T , V , m , n
- **Процесс**
 - изобарный ($P = \text{const}$)
 - изохорный ($V = \text{const}$)
 - изотермический ($T = \text{const}$)
- **Функции состояния**
 - внутренняя энергия
 - энтальпия
 - энтропия
 - энергия Гиббса
-
-

СИСТЕМА – совокупность материальных объектов, отделенных от окружающей среды границей:

изолированные

закрытые

открытые



ФАЗА – часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от окружающей среды границей.

КОМПОНЕНТ – часть системы, которая может быть удалена из нее и существовать отдельно от системы.

Первый закон термодинамики

- **Количество теплоты (Q) поглощенное системой, расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и совершение работы (W) против внешних сил :**

$$Q = \Delta U + W$$

Внутренняя энергия системы (U) - представляет собой ее полную энергию, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий молекул, атомов, атомных ядер и электронов, кроме кинетической энергии движения системы и потенциальной энергии её положения, характеризует полный запас энергии системы.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, однако можно измерить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое.

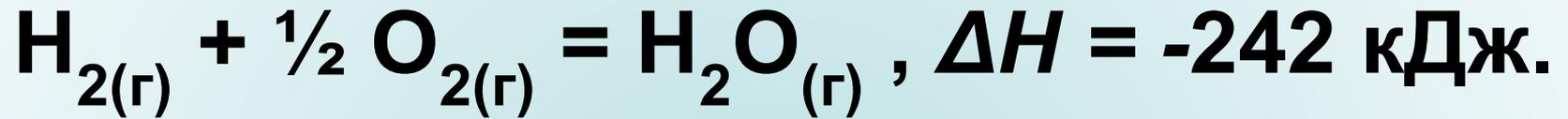
$$\Delta U = U_2 - U_1$$

U_2 и U_1 - внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Теплота Q – количественная мера хаотического движения частиц. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества.

Работа W – количественная мера направленного движения частиц, мера энергии, передаваемой от одной системы к другой, за счет переноса вещества.

• **Термохимические уравнения реакций:**



$$Q = -\Delta H,$$

$$Q = 242 \text{ кДж}$$

При **экзотермическом** процессе

$$Q > 0, \quad \Delta H < 0$$

при **эндотермическом**

$$Q < 0, \quad \Delta H > 0$$

**ΔH – теплосодержание системы
энтальпия
тепловой эффект реакции**

Закон Гесса:

- *Тепловой эффект химической реакции, проходящей либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении, не зависит от числа промежуточных стадий (пути протекания процесса), а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции*

Энтальпия образования (ΔH)

- тепловой эффект реакции образования 1 моль соединения из простых веществ, находящихся в *наиболее устойчивой модификации при стандартных условиях*

Размерность [**кДж / моль**]

Стандартные условия:

- *температура* 25 °С (298,15 К) и
давление 101 325 Па
(1 атм или 760 мм рт. ст.)
- **Стандартные энтальпии
образования веществ ($\Delta H_f^\circ_{298}$)**
- *приведены в справочных таблицах*

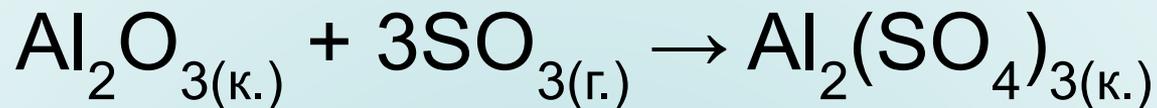
Следствие из закона Гесса:

- Тепловой эффект реакции ($\Delta H^\circ_{\text{р-ции}}$) равен сумме энтальпий образования продуктов реакции ($\Delta H^\circ_{f \text{ прод}}$) за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ ($\Delta H^\circ_{f \text{ исх}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = \sum n_i \Delta H^\circ_{f \text{ прод}} - \sum n_j \Delta H^\circ_{f \text{ исх}}$$

n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты.

НАПРИМЕР:



$$\Delta H^\circ_{298} \quad -1676,0 \quad -395,8 \quad -3442,2 \quad \text{кДж/моль}$$

РЕШЕНИЕ:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - (\Delta H_{\text{Al}_2\text{SO}_3} + 3 \cdot \Delta H_{\text{SO}_3});$$

$$\Delta H = -3442,2 - (-1676 + 3 \cdot (-395,8)) = -578,8 \text{ кДж/моль}$$

ОТВЕТ:

$$\Delta H = -578,8 \text{ кДж/моль}$$

реакция экзотермическая

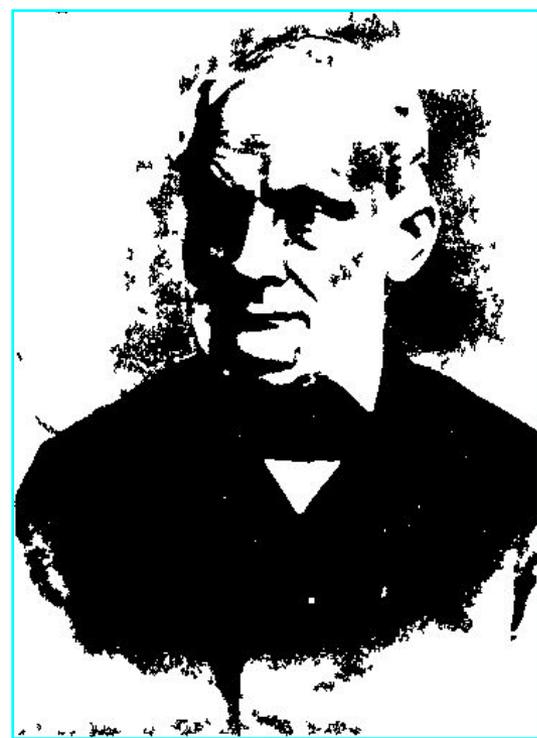
Второй закон термодинамики:

- В изолированных системах самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии.
- $(\Delta S_{\text{изолир}} > 0)$ реакция **возможна**
- $(\Delta S_{\text{изолир}} < 0)$ реакция **невозможна**
- Размерность [Дж / моль · К]

Для вычисления $\Delta S^\circ_{\text{р-ции}}$ можно применить закон **Гесса**:

$$\Delta S^\circ_{\text{р-ции}} = \sum n_i \Delta S^\circ_{\text{прод}} - \sum n_j \Delta S^\circ_{\text{исх}}$$

n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты *перед формулами веществ в уравнении реакции.*



Р.Д.Э. Клаузиус
(1822 – 1888)

- 1850г., Клаузиус, энтропия – для характеристики потерянной тепловой энергии при работе теплового двигателя.
- $\Delta S = \Delta Q / T$ – для равновесного обратимого изотермического процесса ($\Delta Q / T$ – приведенная теплота, **кДж/(моль•К)**)
 - Для неравновесного и необратимого процесса:

$$\Delta S > \Delta Q / T$$

Для индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле (0 K)
 $S = 0$.

Энтропия как мера связанной энергии характеризует ту часть энергии, которая не превращается в работу. Чем выше энтропия, тем выше теплота $Q = ST$ и тем больше хаотическое движение молекул и рассеивание энергии и ниже работоспособность системы.

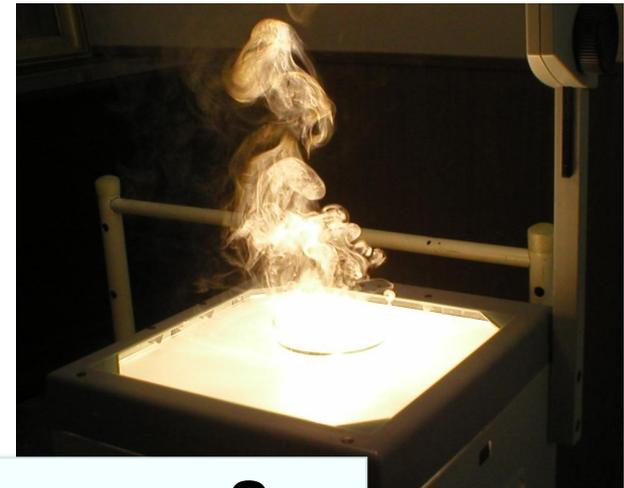
Энтропия как мера неупорядоченности в системе

Увеличение энтропии связано с усилением хаотического движения молекул, атомов и ионов.

Это и понятно, ведь чтобы молекулы двигались быстрее и дальше, они должны обладать большим запасом энергии, а энтропия – это тоже энергия!

Следовательно, рост энтропии связан с увеличением неупорядоченности (хаотичности) в системе.

Например, в кристалле льда молекулы более упорядочены, чем в жидкой воде; две жидкости, отделенные одна от другой (т.е. несмешивающиеся), более упорядочены, чем их гомогенная смесь.



$S_{\text{ТВ}} < S_{\text{Ж}} < S_{\text{Г}}$
ЭНТРОПИЯ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ!!! И $\Delta S > 0!!!$

Энергия Гиббса (ΔG) – критерий самопроизвольного протекания процесса в **НЕизолированной** системе:

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

Вычисление энергии Гиббса химической реакции :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}} = \sum n_i \Delta G^{\circ}_{\text{прод}} - \sum n_j \Delta G^{\circ}_{\text{исх}}$$

n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты перед формулами веществ в уравнении реакции.



Д.У. Гиббс
(1839 – 1903)

Свободная энергия, энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал ($P=\text{const}$ и $T=\text{const}$)

$\Delta_f G^0$ – энергия Гиббса образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях, кДж/моль

$\Delta G < 0$ – реакция возможна

$\Delta G > 0$ – реакция невозможна

$\Delta G = 0$ – состояние термодинамического равновесия

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

ΔH - энтальпийный фактор

$T \cdot \Delta S$ - энтропийный фактор

Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, но $\Delta H < T\Delta S$ (тогда $\Delta G < 0$), то самопроизвольно могут протекать и эндотермические процессы

Если $\Delta H < 0$ при $\Delta S < 0$ и $T\Delta S < \Delta H$ (тогда $\Delta G > 0$), то экзотермические реакции самопроизвольно не протекают

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА С КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ ОТСУТСТВИЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ($\Delta G=0$) И ПОСТОЯННЫМ СОСТАВОМ СИСТЕМЫ ПРИ ДАННЫХ $T=\text{const}$ И $P=\text{const}$;

количественно характеризуется константой равновесия K^0 :

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K^0$$

Для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K^0 = -2,3 RT \lg [p^c_C p^d_D / p^a_A p^b_B]$$

R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, K^0 – константа равновесия, p – давление.

$\Delta G^0 < 0$, когда $\lg K^0 > 0$, $K^0 > 1$, равновесие смещено в сторону продуктов реакции

$\Delta G^0 > 0$, когда $\lg K^0 < 0$, $K^0 < 1$, равновесие смещено в сторону исходных реагентов