

Химическая термодинамика

Учение о химических процессах. Две части:

1. Химическая термодинамика; 2. Химическая кинетика.

Химическая термодинамика – раздел химии о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Рассматривается лишь начальное и конечное состояние веществ. Не учитывается путь, по которому протекает процесс и развитие во времени.

Базовые вопросы термодинамики:

- *какая теплота выделяется/поглощается;*
- *какая работа может быть совершена;*
- *каково положение равновесия;*
- *каково направление процесса (возможен или невозможен процесс в данном направлении).*

И снова о понятиях...

Важнейшие понятия для термодинамики



Система – совокупность тел, выделенных из окружающей среды анализа. Эти тела находятся во взаимодействии между собой, но отделены от окружающей среды реальной или воображаемой границей раздела.

Важно: для термодинамического рассмотрения система всегда она должна состоять из большого числа частиц, то есть быть макроскопической. Только для макроскопических систем можно оперировать такими понятиями, как температура, давление, теплота и т.д. В термодинамике различают несколько видов систем.

Виды систем в термодинамике

1. Изолированная система – такая, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (наиболее близок термос). Различают
1а) - жестко изолированные системы и
1б) - адиабатически изолированные системы.
Последняя не обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты, но может изменять внутреннюю энергию за счет совершения над ней работы.



2. Закрытая система. Может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом.
(Ампула, закрытый реактор и т.д.)



3. Открытая система. С окружающей средой возможен как энергообмен, так и массообмен (клетка организма, осмотический реактор и т.д.).

Состояние системы задается **термодинамическими переменными**, в роли которых выступают основные термодинамические свойства системы.

Основные свойства: P (давление), V (объем), T (температура), x_i (x_j, x_k, \dots – концентрации по каждому из компонентов), ρ (плотность) и т.д.

В качестве переменных величин, которые определяют состояние термодинамической системы (переменных состояния) при отсутствии силовых полей, чаще всего выбирают

температуру - T , **давление - P** и **состав (составы) – x (x_i, x_j, \dots)**.

Для т/д описания систем используются *термодинамические функции* термодинамических переменных: Q – теплота процесса, A – работа, U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия G – энергия Гиббса и др.

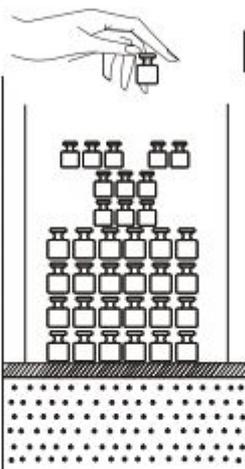
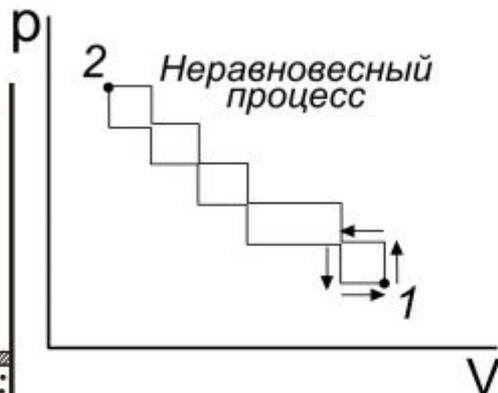
Термодинамические функции – это величины, убыль которых в *равновесных процессах*, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

Что такое «*равновесный процесс*»?

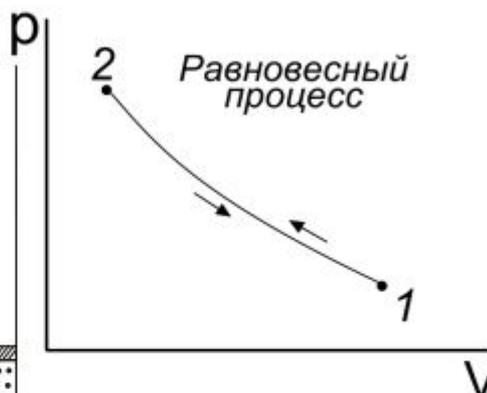
Неравновесные (необратимые) и равновесные (обратимые) процессы



«гирька за гирькой»



«песчинка за песчинкой»



*Работа, затрачиваемая в процессе сжатия,
(площадь под верхней «лесенкой»)
превышает работу,
которую совершит система в ходе расширения
(площадь под нижней «лесенкой»)*

*Разница «теряется» в теплоту – диссипирует.
Неравновесный процесс необратим.*

Равновесный процесс протекает без диссипации энергии и поэтому обратим.

“Обратимый” = “Равновесный”

Слайд из курса лекций «Химическая термодинамика» ФЕН НГУ

Некоторые из *термодинамические функций* являются *функциями состояния*, они однозначно определяют состояние системы если она находится в равновесии.

Важно: *функции состояния* не зависят от пути процесса (в отличие от *функций процесса*), *ф. сост.* – самые полезные. Самые необходимые для следующего изложения функции:

Теплота (Q) – форма передачи энергии путем хаотического столкновения молекул о стенки сосуда (*функция процесса!*).

Работа (A) – форма передачи энергии путем упорядоченного действия большого числа частиц под действием каких-либо сил (*функция процесса!*).

Внутренняя энергия (U) – суммарная кинетическая и потенциальная энергия частиц, образующих систему (*функция состояния!*). В U не включается кинетическая энергия, связанная с возможным движением системы относительно др. тел.

Выделяют *экстенсивные* и *интенсивные* термодинамические свойства и функции. *Экстенсивные свойства* зависят от количества веществ (например, m , V , A), **ИНТЕНСИВНЫЕ** – не зависят (P , T ...).

Тепловой эффект химической реакции (Q) – это теплота, выделяемая или поглощаемая при превращении определенного количества веществ при проведении реакции в определенных условиях. Обычно *тепловой эффект* относят к 1 моль продукта реакции (тогда Q становится интенсивной функцией). Выделяют тепловые эффекты Q_V (V , $T = \text{const}$) и Q_P (P , $T = \text{const}$).

Первое начало термодинамики

«Энергия в природе не уничтожается и не возникает вновь, а переходит из одного вида в другой».

(Гельмгольц)

«Теплота и работа являются различными формами <перехода> энергии; в любом процессе энергия может переходить из одной формы в другую, но она не создается из ничего и не исчезает бесследно» (Клаузиус)

«В любой жестко изолированной системе общий запас энергии остается постоянным» (Джоуль)

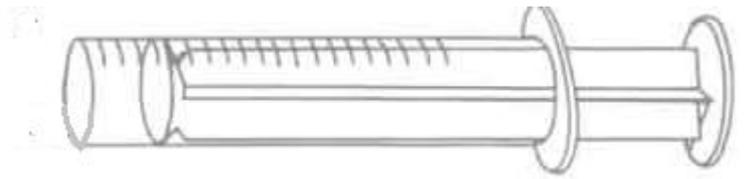
«Подводимая к закрытой системе теплота расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение ею работы против внешних сил» \Rightarrow Алгебраическая формулировка первого начала термодинамики

$$Q_{(\text{к сист.})} = \Delta U + A; \quad Q_{(\text{к сист.})} = -Q_{(\text{во вне})}$$

Пример. В реакции разложения азида KN_3 до калия (мет.) и азота при 327°C изменение энтальпии ($\Delta_r H$) составляет $+1,7$ кДж/моль. Найти изменение внутренней энергии $\Delta_r U$.

При $P = \text{const}$ к системе надо подвести бóльшую теплоту, чтобы она пошла – помимо разрыва связей – на совершение работы расширения.

$$Q_{P(\text{к сист.})} = \Delta_r U + P \cdot \Delta V = \Delta_r H$$



$$\Delta_r H \uparrow$$

(совпадает с Q при $P = \text{const}$)

$$\Delta_r U = \Delta_r H - P \cdot \Delta V$$



$$\leftarrow \Delta_r U$$

(совпадает с Q при $V = \text{const}$)

Реакция: $\text{KN}_3 = \text{K} + \frac{3}{2}\text{N}_2$; $\Delta_r H = 1,7$ кДж/моль. Найти $\Delta_r U$.

Решение: $n_{\text{газа}} = 1,5$ моль. $P \cdot \Delta V = n_{\text{газов}} \cdot RT, \Rightarrow$

$$\Delta_r U = \Delta_r H - n_{\text{газов}} \cdot RT; \Delta_r U \approx 1700 - 7500 = -5800$$

Дж/моль или $-5,8$ кДж/моль. **Поменялся даже знак!**

Закон Гесса – следствие 1 начала термодинамики.

Закон Гесса: тепловые эффекты химической реакции Q_V и Q_P , (т.е. тепловые эффекты для изобарно-изотермических и изохорно-изотермических условий) определяются только природой исходных веществ (точнее – фаз) и продуктов, но не зависят от реакционного пути, т.е. от природы и числа промежуточных стадий.

Под теплотой (энтальпией) образования обычно понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, наиболее стабильных при данных условиях.

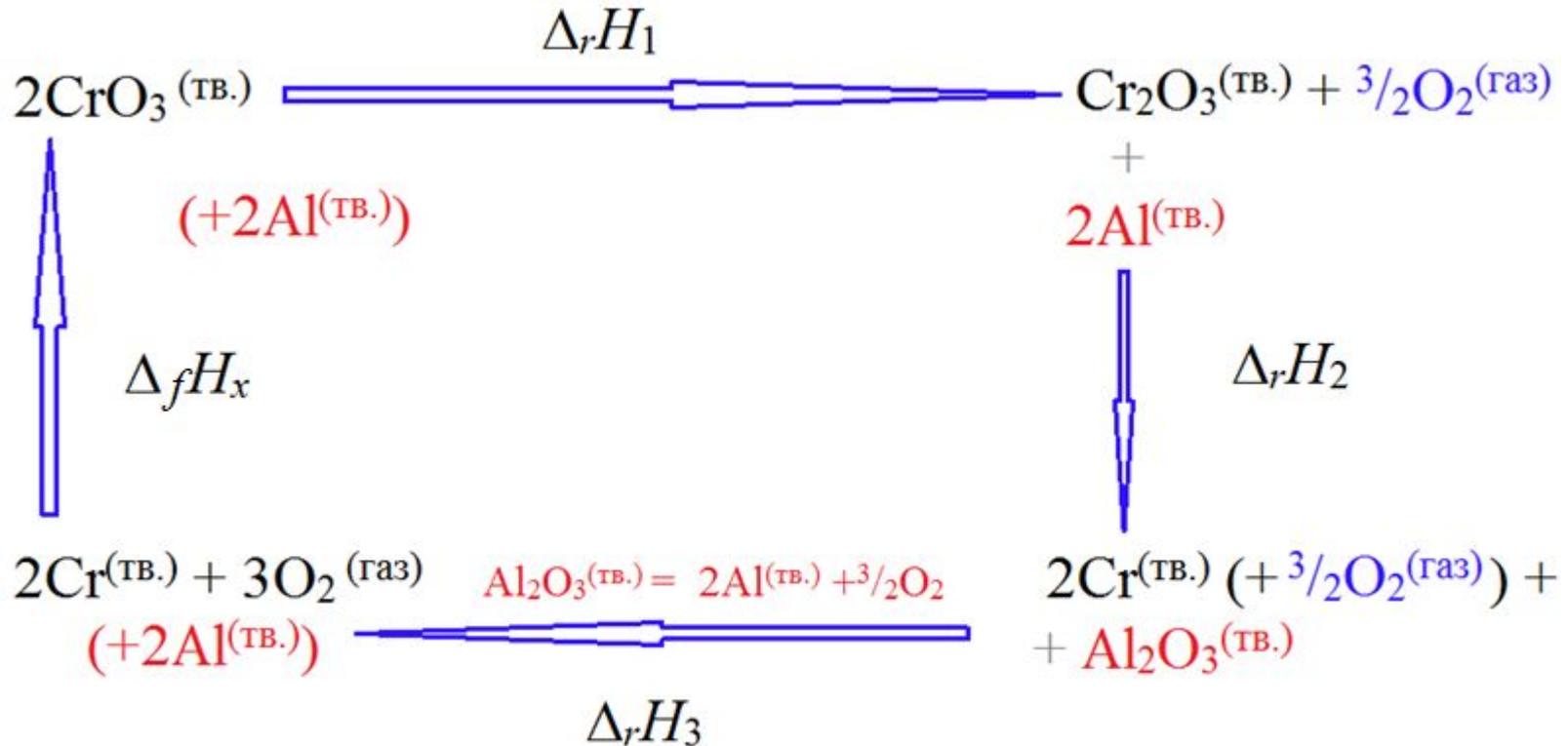
Важнейшие следствия из закона Гесса:

1. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий сгорания начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов

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

2. При разложении сложного вещества на простые поглощается (или выделяется) столько же теплоты, сколько ее выделяется (или поглощается) при образовании того же количества вещества из простых веществ. (Закон Лавуазье – Лапласа.)
3. Сумма энтальпий реакций по замкнутому циклу равна нулю. *Есть и другие, более частные следствия...*
Стандартная теплота образования – определяется для температуры 25°C (298 К) и давления 1 атм.

Пример этих следствий. Требуется определить энтальпию формирования CrO_3 из хрома (мет.) и кислорода ($\Delta_f H_x$). Напрямую её определить сложно. Но можно составить цикл: разложить готовый оксид хрома (VI) на оксид хрома (III) и кислород ($\Delta_r H_1$). Далее «взять займы» Al и восстановить методом алюмотермии оксид хрома (III) ($\Delta_r H_2$). После надо разложить оксид алюминия до металла и кислорода ($\Delta_r H_3$). Энтальпия этой реакции равна энтальпии сгорания алюминия ($\Delta_r H_4$) с обратным знаком.



Из цикла имеем:

$$\Delta_f H_x + \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3 = 0.$$

С учетом $\Delta_r H_3 = -\Delta_r H_4$ получаем

$$\Delta_f H_x + \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 - \Delta_r H_4 = 0,$$

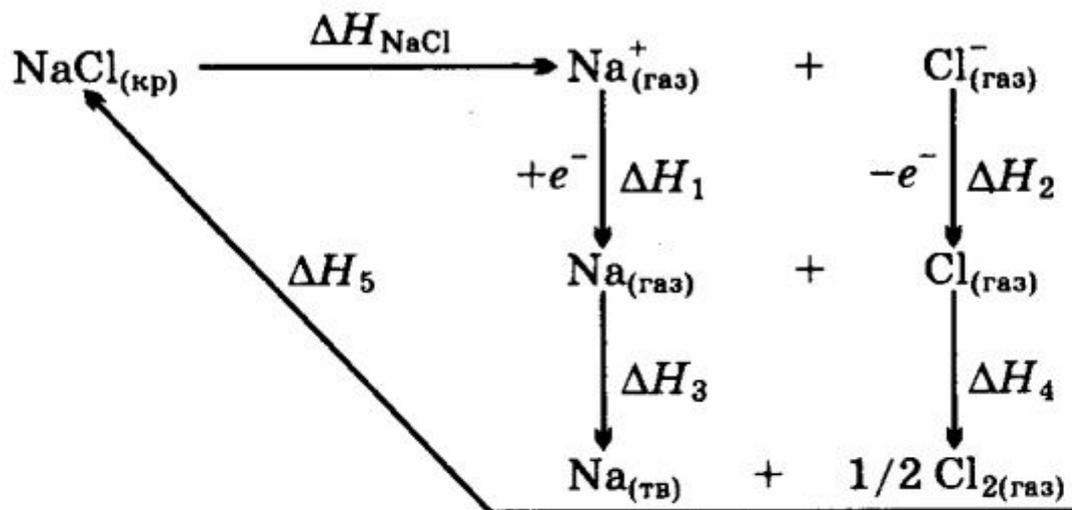
Или окончательно

$$\Delta_f H_x = \Delta_r H_4 - \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2.$$

Пример одного из следствий из закона Гесса:

Термодинамический цикл Борна

(для определения реальной энергии кристаллической решетки)



ΔH_1 – потенциал ионизации натрия (с обратным знаком) = -496 кДж/моль

ΔH_2 – сродство к электрону атома хлора (с обратным знаком) = 365 кДж/моль

ΔH_3 – тепловой эффект при конденсации газообразного натрия = -109 кДж/моль

ΔH_4 – тепловой эффект при рекомбинации атомов хлора = -121 кДж/моль

ΔH_5 – тепловой эффект химической реакции сжигания $\text{Na}_{(\text{металл})}$ в $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$ = -411 кДж/моль

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль.}$$

Второе начало термодинамики

«Невозможно превратить какое-то количество теплоты полностью в работу: часть теплоты при этом оказывается растроченной.»

«В любом физическом или химическом процессе увеличивается сумма энтропий всех тел, принимающих участие в этом процессе.»

«Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая при этом работу»

$$\Delta S_{\text{реальн.}} > \frac{\Delta Q}{T} \text{ более точно : } dS_{\text{неорб.}} > \frac{\delta Q}{T}$$

Энтропия изолированной системы может только увеличиваться (если в ней идет самопроизвольный процесс), либо оставаться неизменной (макроскопические изменения отсутствуют).

$$S = k \cdot \ln(W) \quad \text{– формула Больцмана}$$

$G = H - T \cdot S$ – энергия Гиббса, функция состояния, одна из важнейших т/д функций.

$$A_{\max} = -\Delta G(P, T)$$

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ – изменение энергии Гиббса

В закрытых системах самопроизвольными процессами, протекающими при $P, T = \text{const}$ могут быть только такие, которые сопровождаются убылью энергии Гиббса.

$$\Delta G_{P, T} < 0$$

При достижении минимально возможного значения G_{\min} , система приходит в состояние равновесия.

Варианты:

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$ – реакция идет,

$\Delta H < 0, \Delta S < 0$ – реакция идет при малой величине $T\Delta S$,

$\Delta H > 0, \Delta S > 0$ – реакция идет при большой величине $T\Delta S$,

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$ – реакция не идет.

Равновесие

