

Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика – наука,
изучающая законы обмена энергией
между системой и
окружающей средой
(*termos* – теплый, *dynamikos* – сила)

Физико-химические закономерности протекания химических реакций

Энергетика химических превращений

- ❖ Химическая реакция – процесс превращения исходных веществ в продукты реакции, сопровождающийся разрывом связей в исходных веществах и образованием связей в продуктах реакции.
- ❖ Процесс разрыва связи – эндотермический;
- ❖ Процесс образования связи – экзотермический;
- ❖ Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света или работы расширения образовавшихся газов

Химическая термодинамика

изучает

превращение энергии
в ходе химических реакций и
физико-химических процессов:

✓ растворение,

✓ диссоциация,

✓ изменение агрегатного

состояния,

✓ ...

позволяет определить

✓ возможность осуществления
данного процесса;

✓ направление изменений в
данной системе;

✓ предел изменений
в данной системе

Основные понятия химической термодинамики

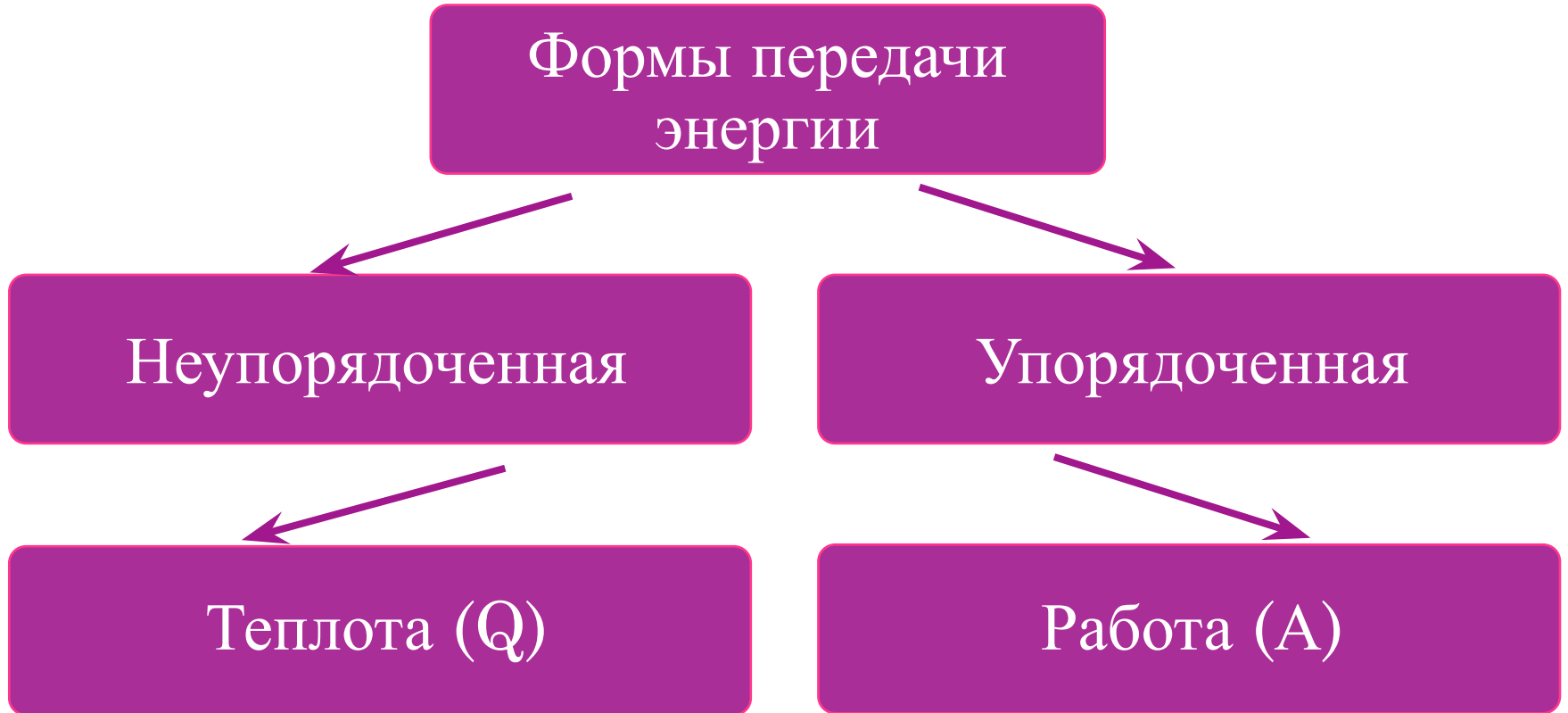
- Энергия (E) – мера взаимодействия и движения материальных систем
- Система (термодинамическая система) – тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой (гипотетической) поверхностью раздела
- Полная энергия системы (E) – сумма кинетической (E_K) и потенциальной энергии (E_{II}) системы как целого и внутренней энергии системы (U)

$$E = E_K + E_{II} + U$$

- Макроскопические характеристики или параметры, используемые для описания состояния системы:
 - T – абсолютная температура (K);
 - p – давление (Па или кПа);
 - V – объем (m^3);
 - m – масса (кг);
 - ...

Основные понятия химической термодинамики

- Формы передачи энергии от одной системы к другой



- Процесс – переход системы из одного состояния в другое



В зависимости от способности системы к обмену с окружающей средой энергией или веществом различают:

ВИДЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Параметр сравнения	Система		
	Изолированная	Закрытая	Открытая
Обмен энергией	невозможен	возможен	возможен
Обмен веществом	невозможен	невозможен	возможен

В изолированной термодинамической системе запас внутренней энергии постоянен, $\Rightarrow \Delta U = 0$

Основные понятия химической термодинамики

- Внутренняя энергия системы (U) – общий запас энергии системы, равный сумме кинетической энергии движения частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и т.д.), составляющих систему, и потенциальной энергии взаимодействия указанных частиц.
- Первое начало термодинамики:
 $Q = A + \Delta U$
Теплота (Q), которая поглощается или выделяется системой, равна сумме изменения внутренней энергии системы (ΔU) и работы (A), которая совершается системой или над системой.

Основные понятия химической термодинамики

- Процесс – переход системы из одного состояния в другое



$T = \text{constanta}$

$p = \text{constanta}$

$V = \text{constanta}$

Основные понятия химической термодинамики

Состояние 1

Состояние 2

$$T_1, p_1, V_1$$

процесс

$$T_2, p_2, V_2$$

$$U_1$$

$$U_2$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$p = \text{const (изобарный)} \Rightarrow p_2 = p_1$$

Q_p – тепловой эффект изобарного процесса или реакции

$$Q_p = A + \Delta U$$

$$A = p \cdot V_2 - p \cdot V_1 = p \cdot \Delta V \neq 0$$

(система имеет возможность изменять свой объем)

$$\begin{aligned} Q_p &= p \cdot \Delta V + \Delta U = (p \cdot V_2 - p \cdot V_1) + (U_2 - U_1) = \\ &= (p \cdot V_2 + U_2) - (p \cdot V_1 + U_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

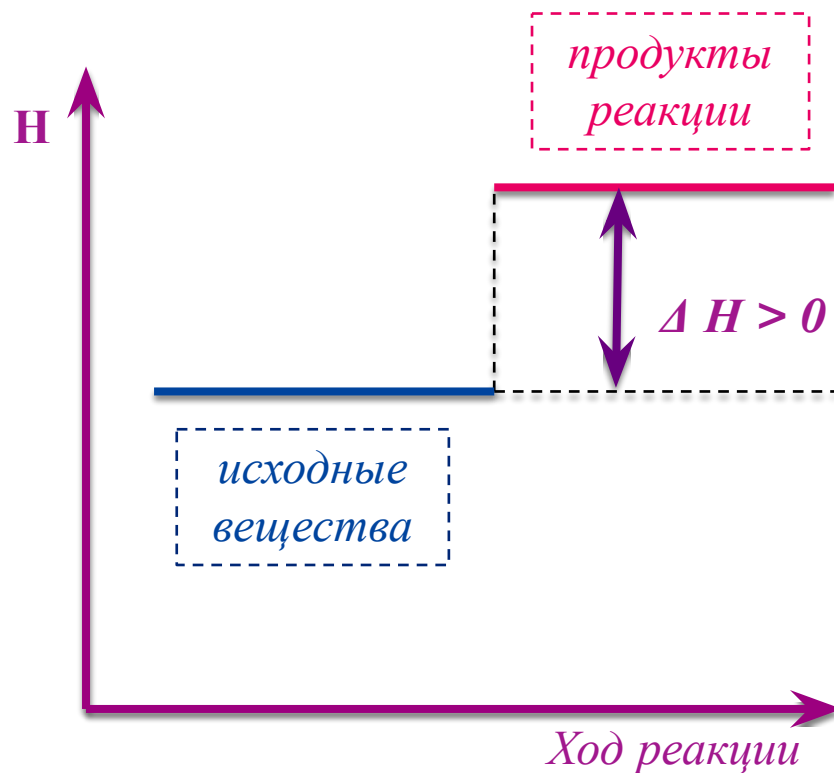
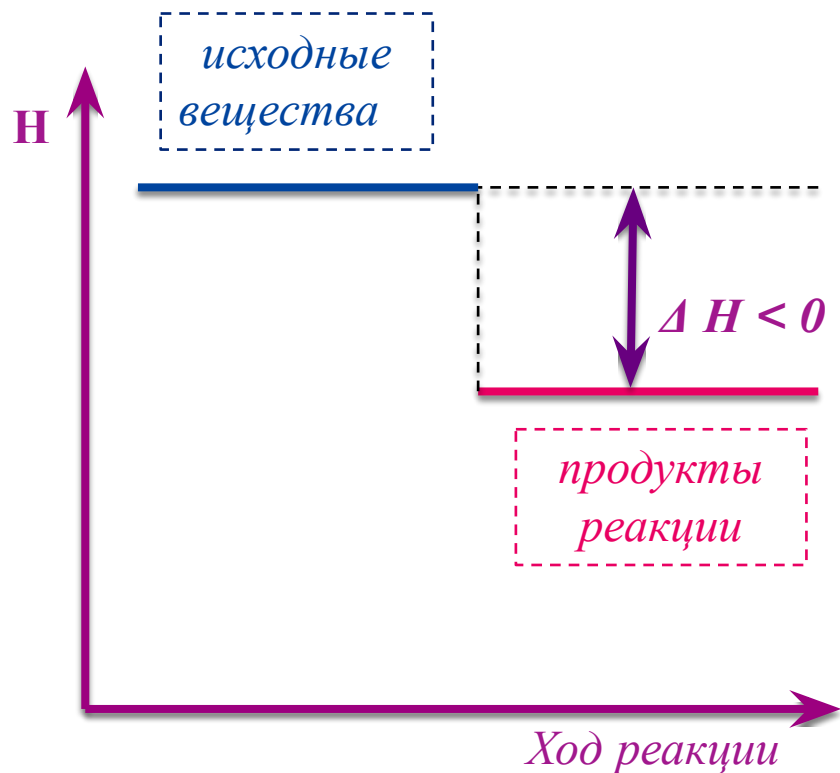
Введение термодинамической функции – энтальпия или теплосодержание системы

$$H = p \cdot V + U$$

$$Q_p = \Delta H$$

- Экзотермические реакции сопровождаются понижением энтальпии системы, $\Delta H < 0$
- Эндотермические реакции сопровождаются повышением энтальпии системы, $\Delta H > 0$

Энтальпийные диаграммы экзотермической и эндотермической реакции



Основные понятия химической термодинамики

Состояние 1

Состояние 2

T_1, p_1, V_1

процесс

T_2, p_2, V_2

U_1

U_2

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$V = \text{const}$ (изохорный)

Q_V – тепловой эффект изохорного процесса или реакции

$$Q_V = A + \Delta U$$

Так как $\Delta V = 0$, $\Rightarrow A = p \cdot \Delta V = 0$

$$Q_V = \Delta U$$

Стандартные условия – значения температуры и давления, с которыми соотносятся значения других физических величин, зависящих от давления и температуры

ИЮПАК, 1982 год

Стандартное давление $p = 100000 \text{ Па} = 100 \text{ кПа} = 1 \text{ бар}$

(для газов, жидкостей и твёрдых тел);

Стандартная температура $T = 273 \text{ К} (t^\circ = 0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F})$ *(для газов);*

Стандартная молярность $C_M = 1 \text{ моль/л}$ *(для растворов);*

Ионное произведение дистиллированной **ВОДЫ**

$K_W = 1,0 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$

Термодинамика

Стандартное состояние – состояние наиболее стабильной формы вещества (газ, жидкость или твёрдое тело)

Стандартные значения термодинамических величин обозначают нулем в верхнем индексе

Нормальные условия

$p = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа} =$
 $= 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

$T = 273 \text{ К} (t^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C})$

Стандартные условия

$p = 100000 \text{ Па} = 100 \text{ кПа} = 1 \text{ бар}$

$T = 298 \text{ К} (t^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C})$

Расчет энтальпии реакции.
Закон Гесса и следствия из него.

Стандартная энергия (или энтальпия) связи – энергия, которая выделяется при образовании 1 моль связей, или энергия, которая расходуется при разрыве 1 моль связей.

Если реакция протекает между несложными молекулами с ковалентными связями, то для определения изменения энтальпии реакции или теплового эффекта реакции необходимо из суммарной энергии связей в исходных веществах необходимо вычесть энергию, которая выделяется при образовании связей в продуктах реакции.

В ходе реакции (1) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ разрушаются связи H-H и Cl-Cl , образуются связи H-Cl

$\Delta\text{H}^0_{\text{H-H}}$	$\Delta\text{H}^0_{\text{Cl-Cl}}$	$\Delta\text{H}^0_{\text{H-Cl}}$
436 кДж/моль	240 кДж/моль	430 кДж/моль

$$\Delta\text{H}^0_{\text{реакции}} = (\Delta\text{H}^0_{\text{H-H}} \cdot 1 \text{ моль} + \Delta\text{H}^0_{\text{Cl-Cl}} \cdot 1 \text{ моль}) - \Delta\text{H}^0_{\text{H-Cl}} \cdot 2 \text{ моль}$$

$$\Delta\text{H}^0_{\text{реакции}} = (436 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль} + 240 \text{ кДж/моль} \cdot 1 \text{ моль}) - (430 \text{ кДж/моль} \cdot 2 \text{ моль}) = -184 \text{ кДж} \Leftrightarrow$$

