



Лекция 5

Основы химической термодинамики и термохимии



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химическая термодинамика изучает взаимные переходы различных видов энергии при химических процессах (растворении, испарении, кристаллизации и др.) в виде теплоты и работы.



Первый закон термодинамики

Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.

Формулировка Первого закона термодинамики для изолированной системы:

В изолированной системе внутренняя энергия системы постоянна: $\Delta U = 0$





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Интенсивные параметры – это параметры, которые не зависят от массы и размеров системы.

Это температура, плотность, мольная доля, магнитная индукция, давление и т.п.

Экстенсивные параметры обладают свойством аддитивности (слагаемости), то есть зависящие от массы или числа частиц системы.

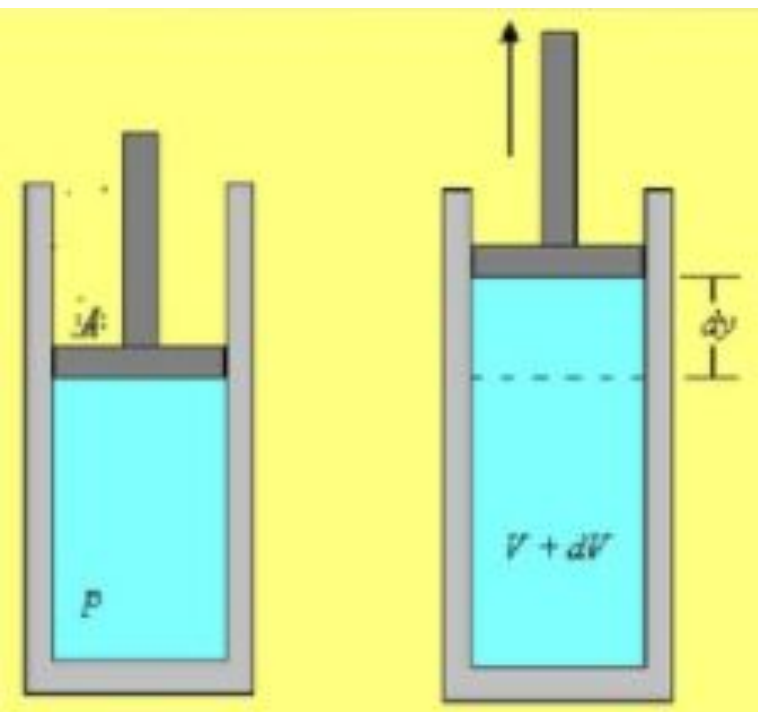
К экстенсивным параметрам относятся объем, масса, энергия, теплоемкость, энтальпия, энтропия.





Первый закон ТД для закрытой системы:

Если к закрытой системе подвести теплоту (Q), то эта энергия расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение системой работы (W) против внешних сил окружающей среды: $Q = \Delta U + W$.



В изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, совершаемая работа определяется изменением объема: $W = p\Delta V$

Тогда

$$Q = \Delta U + p\Delta V = (U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}) + (pV_{\text{кон}} - pV_{\text{нач}}) =$$
$$= (U_{\text{кон}} + pV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + pV_{\text{нач}})$$

Сумма внутренней энергии системы и произведения объема на давление называют энтальпией (H).



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Современные формулировки ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.

Теплота, сообщенная системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.

Изменение внутренней энергии изолированной системы равно разности между количеством теплоты, переданной системе, и работой, совершенной системой над внешними телами.



Энтальпия – это термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях.

Теплота, полученная системой при $P, T = const$, равна приращению ЭНТАЛЬПИИ СИСТЕМЫ:

$$Q = H_{кон} - H_{нач} = \Delta H$$





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется энтальпией реакции ΔH_p .

Химические реакции и физико-химические процессы подразделяются на экзотермические и эндотермические:

Экзотермические процессы сопровождаются выделением энергии из системы $(H_{кон} \boxtimes H_{нач})$ в окружающую среду, т.е. $\Delta H_{экзо} = (H_{кон} - H_{нач}) \boxtimes 0$.

Эндотермические процессы сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды $(H_{кон} \boxtimes H_{нач})$, т.е. $\Delta H_{эндо} = (H_{кон} - H_{нач}) \boxtimes 0$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Стандартные условия:

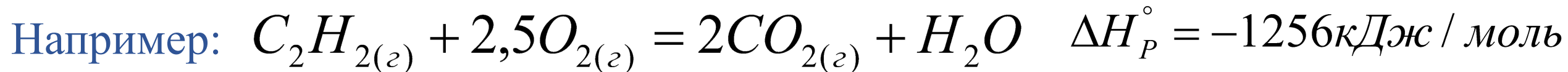
n -количество вещества – 1 моль;

P -давление – 760 мм рт.ст.=101325 Па;

T -температура – 25°C = 298 К

Энтальпию химической реакции при стандартных условиях обозначают:

$$\Delta H_{x.p.}^{\circ}, \text{кДж} / \text{моль}$$



Стандартная энтальпия образования простых веществ в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Например:

$$\Delta H_{(O_2)}^{\circ} = 0 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{(графит)}^{\circ} = 0 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{(O_3)}^{\circ} = 142,2 \text{ кДж / моль}$$

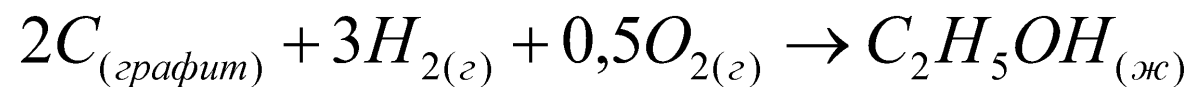
$$\Delta H_{(алмаз)}^{\circ} = 1,8 \text{ кДж / моль}$$

$$H_2(\text{г}) = 2\text{H}; \quad \Delta H^{\circ} = +436 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{H}(\text{г})) = +436 \text{ кДж} \div 2 \text{ моль} = 218 \text{ кДж/моль}$$

Стандартная энтальпия сложного вещества равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Например: стандартная энтальпия образования этанола равна стандартной энтальпии гипотетической реакции:



$$\Delta H_{(C_2H_5OH)}^{\circ} = -277 \text{ кДж / моль}$$



Герман Иванович Гесс
Hermann Heinrich Hess
(1802-1850)

Учился в Дерптском университете (Тарту)
Академик Петербургской Академии наук

Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути, по которому протекает реакция, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Практическое значение закона Гесса:

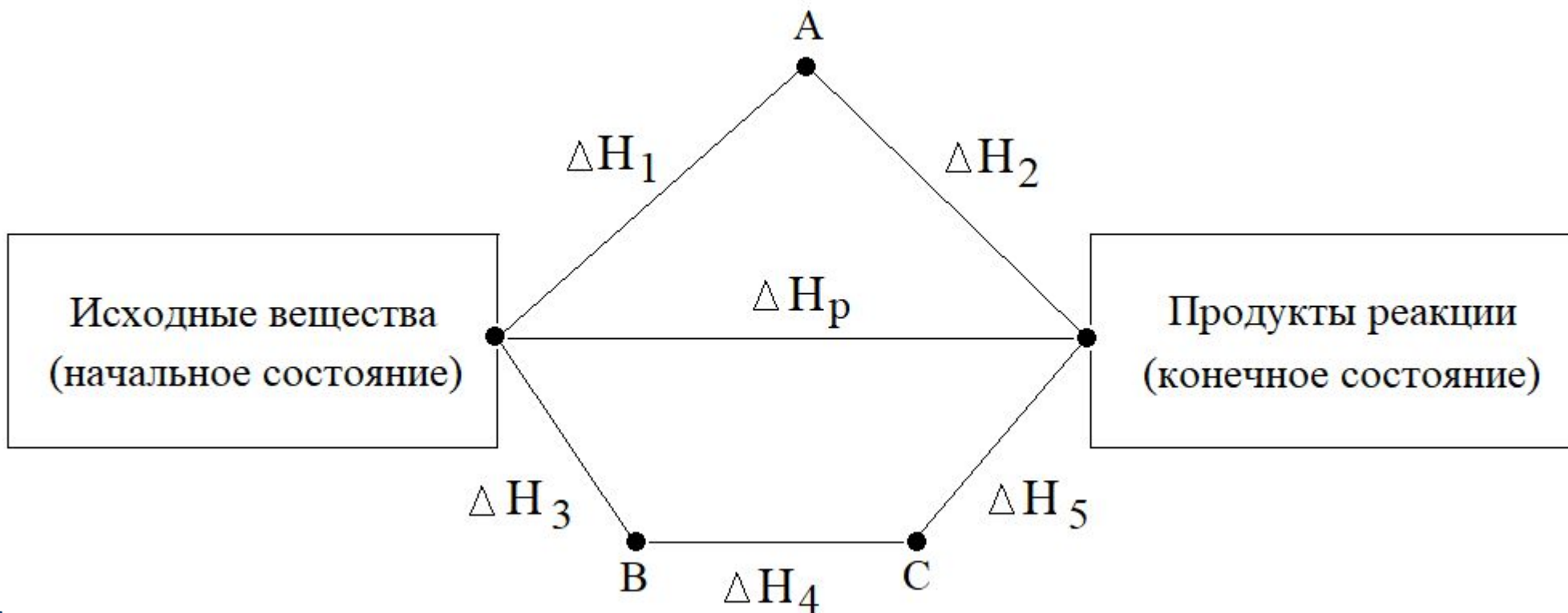
1. Позволяет, не прибегая к эксперименту, определить тепловой эффект реакции, при известных тепловых эффектах промежуточных стадий;
2. Позволяет определить тепловой эффект любого процесса.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Закон Гесса можно проиллюстрировать следующей схемой:





Следствия из закона Гесса

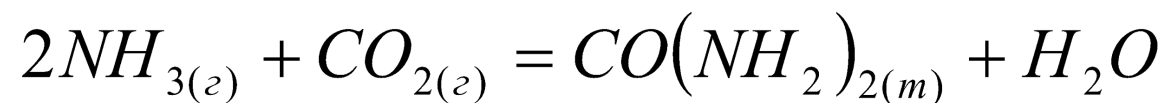
Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равен разности стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_T^0 = \sum n \Delta H_{f, 298}^{\circ \text{обр.}} \text{прод. реакции} - \sum n \Delta H_{f, 298}^{\circ \text{обр.}} \text{исх. веществ}$$

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю.



Например, рассчитаем энтальпию реакции получения мочевины в организме из аммиака и оксида углерода(IV):



$$\begin{aligned}\Delta H_p^\circ &= [\Delta H_{f298}^\circ(CO(NH_2)_2) + \Delta H_{f298}^\circ(H_2O)] - [2\Delta H_{f298}^\circ(NH_3) + \Delta H_{f298}^\circ(CO_2)] = \\ &= (-333 - 242) - (-2 \cdot 46 - 394) = -89 \text{ кДж / моль}\end{aligned}$$





Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равна разности стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta H_T^0 = \sum n \Delta H_{f, 298}^{\circ \text{сгор.}} \text{исх. веществ} - \sum n \Delta H_{f, 298}^{\circ \text{сгор.}} \text{прод. реакции}$$

Данное следствие используется для расчета тепловых эффектов органических реакций.



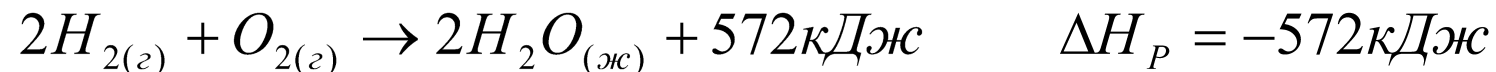
Закон Лавуазье-Лапласа

(является следствием закона сохранения энергии)

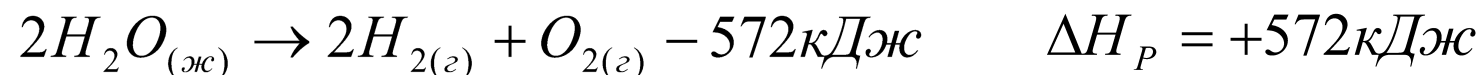
Тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.

Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества.

Например: горение водорода в кислороде



Разложение воды электрическим током:





Самопроизвольным (спонтанным) является процесс, который совершается без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы, называется энтропией (S).



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Изменение стандартной энтропии химической реакции определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum n S_{\text{прод.}p}^{\ominus} - \sum n S_{\text{исх.в.}}^{\ominus}$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

$$\Delta G = \sum n\Delta G_{\text{прод.р.}}^{\ominus} - \sum n\Delta G_{\text{исх.в.}}^{\ominus}$$

$\Delta G_{\text{исх.в.}}^{\ominus}$, $\Delta G_{\text{прод.р.}}^{\ominus}$ - стандартные энергии Гиббса
исходных веществ и продуктов реакции;

n - стехиометрические коэффициенты в
уравнении химической реакции.



Формулировки второго закона термодинамики

Формулировка Клаузиуса (1850 г): теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более тепловому, тогда как передача теплоты от теплого тела к холодному может быть единственным результатом процесса.

Формулировка Томсона (1851 г): никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса.

Формулировка Оствальда: невозможно создание вечного двигателя второго рода, т.е. такой машины, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды без передачи части теплоты холодильнику (невозможно всю внутреннюю энергию системы превратить в работу).

Формулировка Больцмана: изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В системе при изобарно-изотермических условиях могут самопроизвольно протекать только те процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т.е. $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$.

1. $\Delta G < 0, \Delta H < 0, \Delta S > 0$ процесс экзотермический; самопроизвольный;
2. $\Delta G > 0, \Delta H > 0, \Delta S < 0$ процесс эндотермический; несамопроизвольный;
3. $\Delta G = 0, \Delta H = T\Delta S$ равновесный процесс:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Для газообразных веществ:



$$K_p = \frac{\bar{P}_C^c \cdot \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b}$$

где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

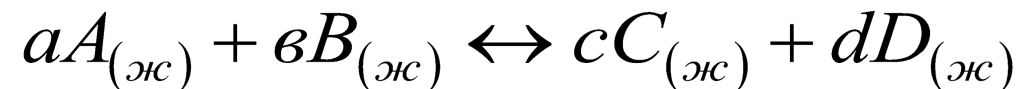
Тогда энергия Гиббса химической реакции для газообразных веществ при данной температуре:

$$\Delta G_{\text{хим.р.}} = \Delta G_{\text{хим.р.}}^{\boxtimes} + RT \ln K_p$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Для процесса, протекающего в растворе:



$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

где a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты.

Тогда энергия Гиббса химической реакции, для веществ находящихся в растворе при данной температуре:

$$\Delta G_{хим.р.} = \Delta G_{хим.р.}^{\boxtimes} + RT \ln K_C$$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Изохорный процесс

$$V = const$$

Функция
Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta G - \Delta F = P\Delta V$$

Если процесс протекает в растворе, то свободную энергию Гельмгольца
Можно определить по выражению:

$$\Delta F = -RT \ln K_C$$

где
$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетический критерий:

$$\vec{v} = \vec{v}$$

Термодинамический критерий:

$$\Delta \vec{G} = 0$$





Калориметрия

(лат. Color – тепло и metro – измеряю) – это совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой при протекании различных физических, химических или биологических процессов.

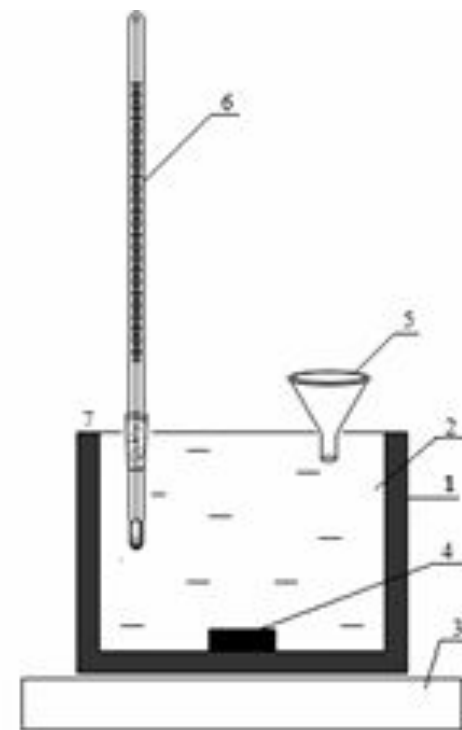


Рис. 1. Схема прибора для определения теплового эффекта химического процесса: 1 – калориметр; 2 – внутренний стакан для исследуемого раствора; 3 – электромагнитная мешалка; 4 – якорь магнитной мешалки; 5 – воронка; 6 – термометр; 7 – крышка с отверстиями



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Спасибо за внимание!
Вопросы?

