Лекция 2

Основы химической термодинамики
и
термохимии

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: $\Delta U = 0$

Р. Майер (1818 – 1878), немецкий врач и естествоиспытатель.	В 1842 году одним из первых сформулировал закон сохранения и превращения энергии.
Дж. Джоуль (1818 – 1889), английский физик	В 1843 году первый вычислил механический эквивалент теплоты и пришел к закону сохранения энергии.
Г. Гельмгольц (1821 – 1894), немецкий физик и естествоиспытатель	В 1847 году дополнив идеи Майера и опыты Джоуля, сформулировал и математически обосновал закон сохранения и превращения энергии.
Р. Клаузиус (1822 – 1888), немецкий физик-теоретик.	В 1850 году сформулировал второе начало термодинамики, а в 1854 г. дал математическую формулировку первого начала.
У. Томсон (Кельвин) (1824 – 1907), английский физик.	В 1848 году ввел понятие абсолютной температуры, в 1851 году сформулировал второе начало термодинамики.

Интенсивные

Имеют смысл в точке; не зависят от размеров системы:

$$f(\lambda n_1, \ldots, \lambda n_k) = f(n_1, \ldots, n_k)$$

Примеры: температура, плотность, мольная доля, магнитная индукция, давление, тензор напряжений

Экстенсивные

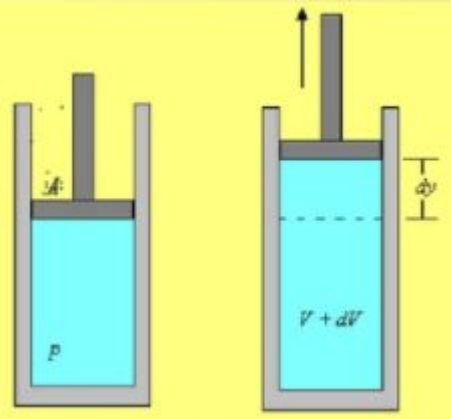
Характеризуют конечную область пространства; для строго однородных систем пропорциональны количеству вещества:

$$f(\lambda n_1, \ldots, \lambda n_k) = \lambda f(n_1, \ldots, n_k)$$

Примеры: 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 $W = p\Delta V$, тогда

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

Сумму внутренней энергии системы и произведения объема на давление $(U + pV)$ называют *энтальпией* (H).

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

Теплота, полученная системой при $p, T = \text{const}$, равна приращению энтальпии системы ΔH:

$$Q = H_{кон} - H_{нач} = \Delta H$$

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

Химические реакции и физико-химические процессы подразделяются на *экзотермические* и *эндотермические*.

***Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду.*

В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($H_{кон} < H_{нач}$), следовательно, для экзотермических процессов:

$$\Delta H = (H_{кон} - H_{нач}) < 0 \qquad \Delta H_{экзо} < 0$$

***Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды.*

В результате этих процессов энтальпия системы увеличивается ($H_{кон} > H_{нач}$), следовательно, для эндотермических процессов:

$$\Delta H = (H_{кон} - H_{нач}) > 0 \qquad \Delta H_{эндо} > 0$$

Стандартные условия: *количество вещества – 1 моль; давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па; температура – 298 К ≈ 25 °С.* $\Delta H^\circ_р$, кДж/моль

$$C_2H_2(г) + 2{,}5O_2(г) = 2CO_2(г) + H_2O(г); \qquad \Delta H^\circ_р = -1256 \text{ кДж/моль}$$

ΔH°(вещество (агрегатное состояние)), кДж/моль

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

Например, для кислорода $\Delta H^\circ(O_2) = 0$, для графита $\Delta H^\circ(C_{графит}) = 0$. Однако стандартная энтальпия образования озона $\Delta H^\circ(O_3) = 142{,}2$ кДж/моль, алмаза $\Delta H^\circ(C_{алмаз}) = 1{,}8$ кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования 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:

$$2C_{графит} + 3H_2(г) + 0{,}5O_2(г) = C_2H_5OH(ж)$$

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

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:

1. Позволяет, не прибегая к эксперименту, определить тепловой эффект реакции, если известны тепловые эффекты промежуточных стадий
2. Позволяет рассчитать тепловой эффект любого процесса

Герман Иванович Гесс

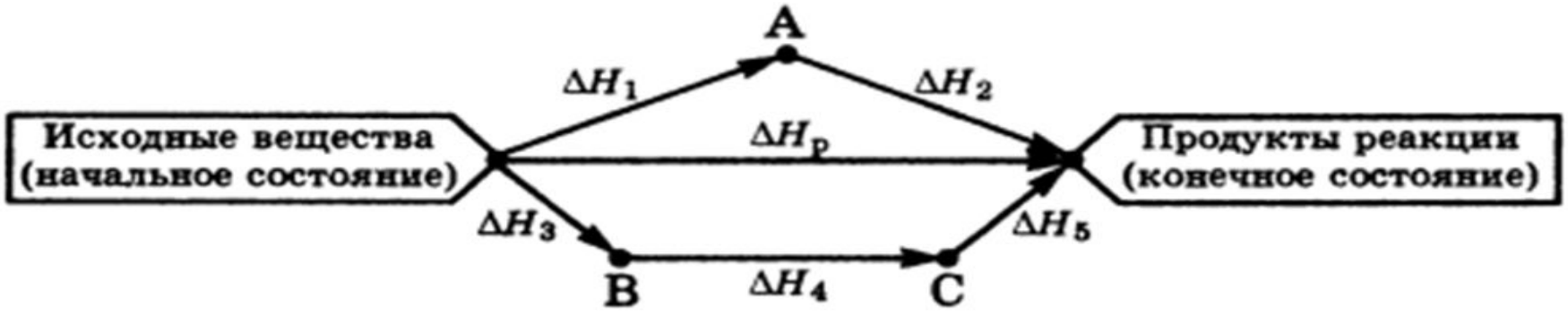
Hermann Heinrich Hess

(1802-1850)

Учился в Дерптском университете (Тарту)

Академик Петербургской Академии наук

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)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{f\,\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{f\,\text{исх}}^o$$

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю

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

$$2NH_3(г) + CO_2(г) = CO(NH_2)_2(т) + H_2O(г)$$

$$\Delta H^\circ_р = [\Delta H^\circ(CO(NH_2)_2(т) + \Delta H^\circ(H_2O(г))] - [2\Delta H^\circ(NH_3(г)) + \Delta H^\circ(CO_2)(г))] = (-333 - 242) - (-2 \cdot 46 - 394) = -89 \text{ кДж/моль}$$

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

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{исх}} \Delta H^o_{\text{с исх}} - \sum n_{\text{пр}} \Delta H^o_{\text{с пр}}$$

Применяется 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

$2\ H_2(г) + O_2(г) \rightarrow 2\ H_2O(ж) + 572$ кДж ($\Delta H = -572$ кДж)

разложение воды электрическим током

$2\ H_2O(ж) + 572$ кДж $\rightarrow 2\ H_2(г) + O_2(г)$ или

$2\ H_2O(ж) \rightarrow 2\ H_2(г) + O_2(г) - 572$ кДж ($\Delta H = 572$ кДж)

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов.

> ***Самопроизвольным**, или **спонтанным**, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.*

Существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы, называемая ***энтропией S***.

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

$$\Delta S_{х.р.} = \sum nS^{\circ}_{прод.р} - \sum nS^{\circ}_{исх.в.}$$

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

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

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях.

$$\Delta G = G_{кон} - G_{нач}$$

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G = \sum n\Delta G^{\circ}_{прод.р.} - \sum n\Delta G^{\circ}_{исх.в.}$$

где $\Delta G^{\circ}_{прод.р}$, $\Delta G^{\circ}_{исх.в.}$ – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ;

n – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Формулировки второго закона термодинамики:

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

Формулировка Томсона: (1851): 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.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

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

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G_{кон} < \Delta G_{нач}$, или $\Delta G < 0$.

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:

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

Для газообразных веществ: $aA_{(г)} + вB_{(г)} \leftrightarrow cC_{(г)} + dD_{(г)}$

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

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

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

$$\Delta G_{хим.р.} = \Delta G^{\circ}_{хим.р.} + RT \ln K_p$$

Для процесса, протекающего в растворе:

$$aA_{(ж)} + вB_{(ж)} \leftrightarrow cC_{(ж)} + dD_{(ж)}$$

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

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

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

$$\Delta G_{хим.р.} = \Delta G^{\circ}_{хим.р.} + RT \ln K_C$$

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:

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

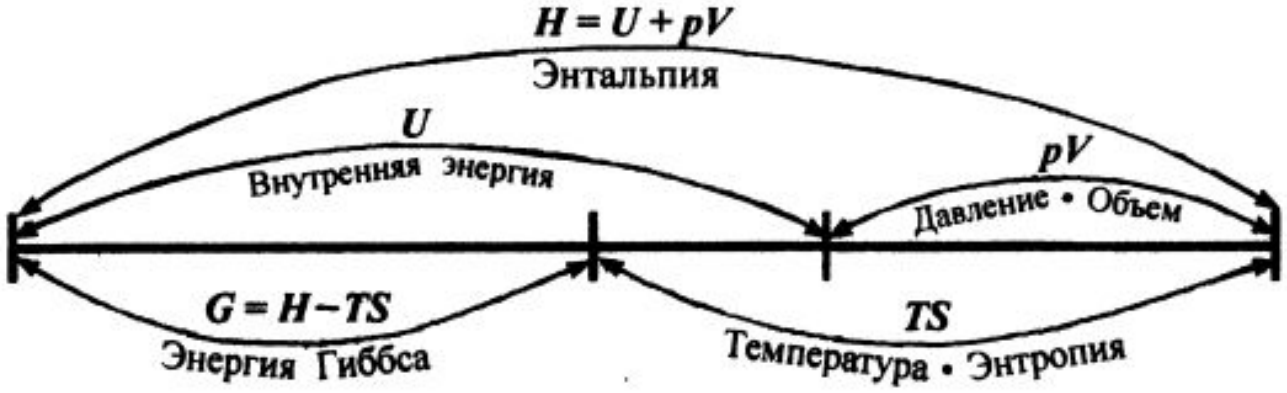
где $K_C = \dfrac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$.

Коротко о главном:

1. **Химическая термодинамика** – наука о химическом и фазовом равновесии и о направлении химических превращений. В основе термодинамики – три закона и два постулата.
2. **Постулат о равновесии**: изолированная система всегда приходит в равновесное состояние. Постулат о транзитивности вводит понятие **температуры** как параметра теплового равновесия.
3. **Уравнения состояния** связывают внутренние параметры с внешними и температурой. Пример – уравнение идеального газа.
4. **Первый закон** постулирует существование функции состояния – **внутренней энергии** – и показывает способы ее изменения путем совершения работы или теплообмена.
5. **Химические системы** описываются термодинамическими функциями состояния. Химические реакции приводят к изменению этих функций.
6. **Тепловой эффект** химической реакции при постоянном давлении (объеме) равен изменению энтальпии (внутренней энергии). При этих условиях тепловой эффект не зависит от пути реакции (**закон Гесса**). Тепловой эффект зависит от температуры.

ТЕРМОДИНАМИКА $p, T = const$

Взаимосвязь термодинамических величин



Система самопроизвольно стремится к минимуму энергии и максимуму энтропии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{кон} - G_{нач}$$

Термодинамический критерий самопроизвольности протекания процесса:

$\Delta G < 0$ – экзэргонические (самопроизвольные) процессы
$\Delta G > 0$ – эндэргонические процессы
$\Delta G = 0$ – химическое равновесие

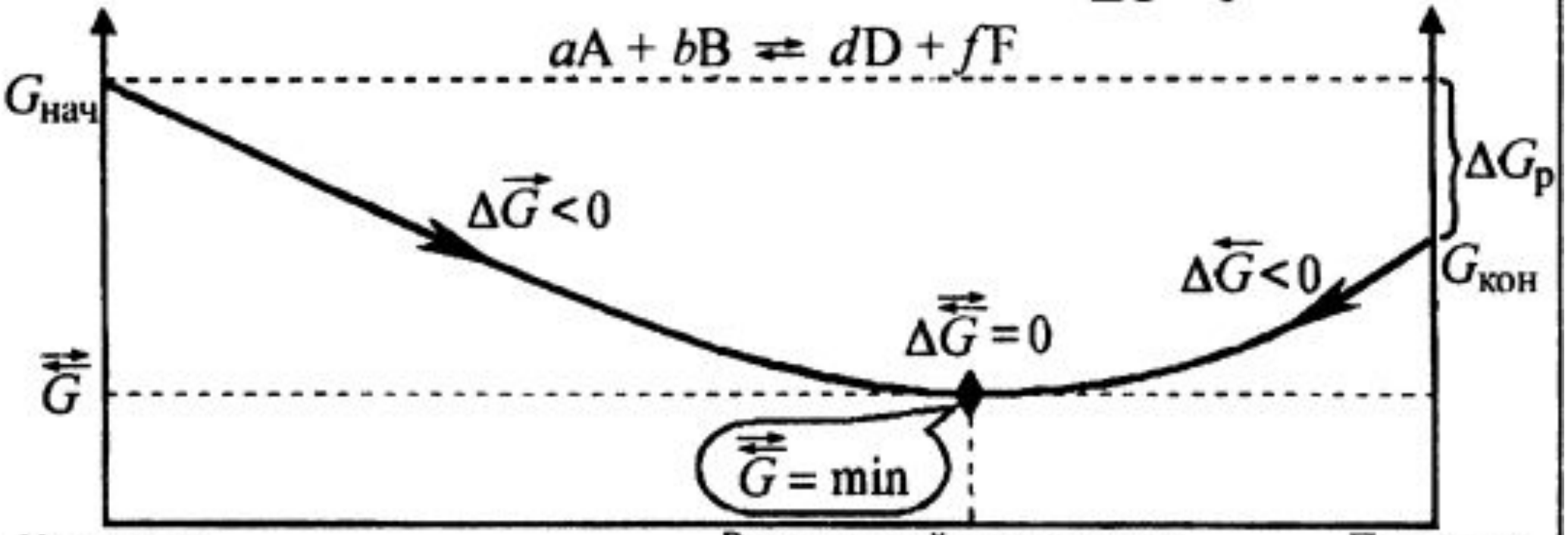
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетический критерий:

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

Термодинамический критерий:

$\Delta \overset{\rightleftarrows}{G} = 0$



Исходные вещества

Равновесный состав смеси исходных веществ и продуктов реакции

Продукты реакции

$\Delta \overset{\rightleftarrows}{c_i} = 0;\ \Delta \overset{\rightleftarrows}{H} = 0 \quad \Delta \overset{\rightleftarrows}{S} = 0$

Калориметрия

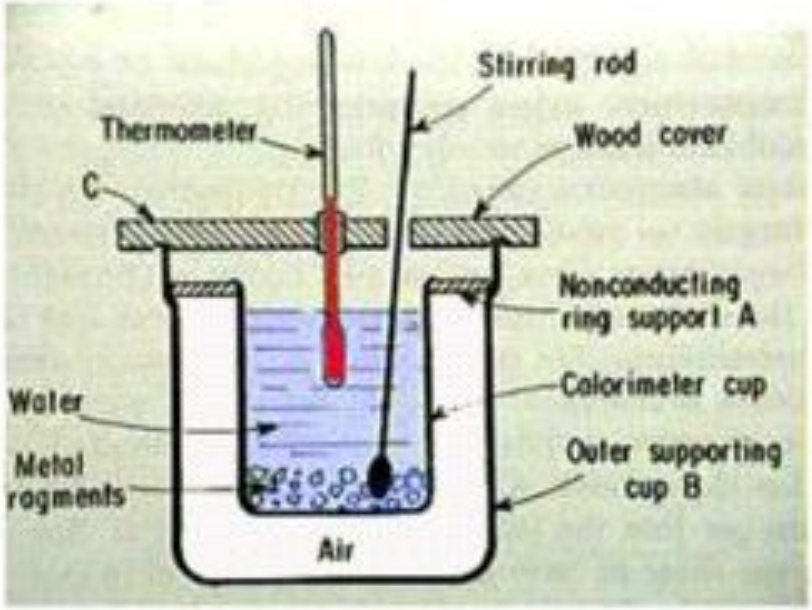
Калориметрия (лат. *calor* — тепло и *metro* — измеряю) — совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой при протекании различных физических, химических или биологических процессов.

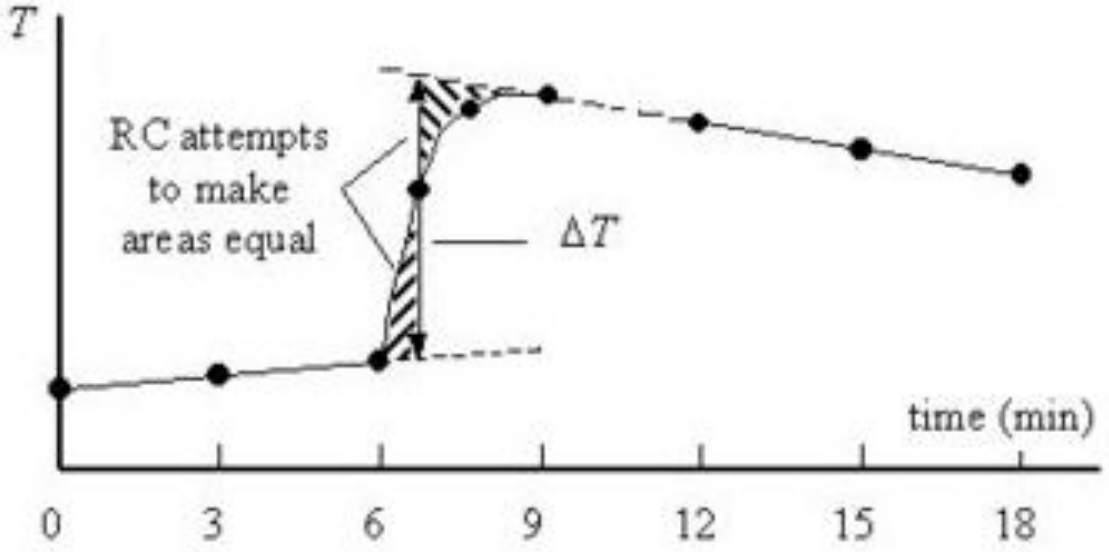
Методы калориметрии применяют при определении теплоемкости, тепловых эффектов химических реакций, процессов растворения, теплотворной способности топлива, а также тепловых эффектов, сопровождающих процессы жизнедеятельности

Прибор, используемый для калориметрических измерений, называется калориметром.

Прибор для определения теплотворной способности (теплоты сгорания) топлива называется калориметрической бомбой

Калориметр для определения теплоты растворения солей





Спасибо за внимание!

Вопросы?