

Основы химической термодинамики

Лекция 1

Лекция 2. Закономерности протекания химических процессов

Основы химической термодинамики

П Л А Н

1. Основные понятия и определения
2. Первый закон термодинамики и его приложение к различным процессам
3. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса и следствия из него. Термохимические расчеты.
4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Теплоемкости. Закон Кирхгофа
5. Направление химической реакции. Второй закон термодинамики.
6. Изменение энтропии при различных процессах
7. Условия самопроизвольного протекания процессов
8. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия

Предмет химической термодинамики

Термодинамика (от греч. «термос» - теплота, «динамос» - сила, движение) – наука о теплоте, работе и температуре.

Термодинамика (ТД) – наука о взаимопревращениях различных видов энергии в химических и физикохимических процессах и законах этих превращений.

ТД рассматривает только макроскопические (состоящие из большого числа частиц) объекты, т.е. изучает коллективные свойства большого числа молекул.

P V t

**Термодинамическая
система-**

**Совокупность макротел,
которые *взаимодействуют и*
обмениваются энергией как
между собой, так и с другими
телами.**

Основные понятия термодинамики

Изолированные системы – системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни массой.

Закрытые системы - системы, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются массой.

Термодинамические системы

Открытые системы – системы, которые обмениваются с внешней средой и энергией, и массой.

Адиабатные (адиабатические) системы - системы, которые не обмениваются с окружающей средой энергией.

Термодинамические параметры

Температура – T

Давление – P

Плотность – ρ

Концентрация - C

Теплоемкость –

Изменение хотя бы одного параметра приводит к изменению состояния системы в целом

Что такое термодинамический параметр?

Термодинамический параметр - это величина, которая описывает состояние термодинамической системы (температура, давление, объем).

Термодинамический параметр

Интенсивный

Не зависит от количества вещества в системе

Экстенсивный

зависит от количества вещества в системе

К термодинамическим функциям системы относятся:

1. Внутренняя энергия (U).

2. Энтальпия (H).

3. Энтропия (S).

4. Энергия Гельмгольца (F).

5. Энергия Гиббса (свободная энергия) (G).

6. Химический потенциал (μ).



ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СОСТОИТ ИЗ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА МИКРОЧАСТИЦ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТЕПЛОВОМ ДВИЖЕНИИ И ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕЖДУ СОБОЙ.

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ТЕЛО НАЗЫВАЕТСЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИЕЙ ТЕЛА.

ПРИ ЛЮБЫХ ПРОЦЕССАХ В ИЗОЛИРОВАННОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ОСТАЕТСЯ НЕИЗМЕННОЙ:

$$U = \text{const} \text{ или } \Delta U = 0$$

Энтальпия - – функция состояния ТД системы, характеризующая её теплосодержание.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H (p=\text{const})$$

Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии.

Изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии ТД системы и совершению работы расширения.

$$Q_p = |\Delta H|$$

Экзотермические реакции: $Q > 0$, $\Delta H < 0$

Эндотермические реакции: $Q < 0$, $\Delta H > 0$

Энтропия

- **Энтропия S** – это физическая величина, полный дифференциал которой равен отношению полученной или отданной теплоты в некотором процессе к температуре, при которой происходил этот процесс.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Энтропия

Энтропия – мера количества связанной энергии, которая становится недоступной для использования.

Энтропия – мера изменения упорядоченности, которая происходит при дегградации энергии.



Закономерности изменения энтропии

1. Энтропия возрастает при переходе вещества из твёрдого состояния в жидкое и далее в газообразное.

Вещество	H ₂ O (к)	H ₂ O (ж)	H ₂ O (г)
S°, Дж/К·моль	39,0	70,8	188,7

1. Энтропия тем больше, чем сложнее химический состав вещества.

Вещество	WCl ₂	WCl ₄	WCl ₆
S°, Дж/К·моль	130	207	254

1. Энтропия уменьшается с увеличением твердости вещества.

Вещество	С (алмаз)	С (графит)
S°, Дж/К·моль	2,44	5,7

Энергия Гиббса

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

ΔG – энергия Гиббса - функция состояния ТД системы, характеризующая возможность самопроизвольного протекания химического процесса.

В закрытых системах при постоянных температуре и давлении могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса.

$\Delta G < 0$ - самопроизвольный процесс возможен

$\Delta G > 0$ реакция не протекает в прямом направлении.

$\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия.

Расчет свободной энергии Гиббса при стандартных условиях (ΔG^0) в химических реакциях.

$\Delta G^0_{298 \text{ обр.}}$ - стандартная из справочника

1) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр.исх. в-в.}}$
с учетом стехиометрических коэффициентов.

2) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} - T\Delta S^0_{\text{реакции}}$

$\Delta G < 0$, самопроизвольные (экзергонические)
реакции

$\Delta G > 0$, не самопроизвольные (эндергонические)
реакции.

$\Delta G = 0$, равновесие.

Первый закон термодинамики

Изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе

Количество теплоты, переданное системе, идёт на изменение её внутренней энергии и на совершение системой работы над внешними телами

$$\Delta U = A + Q$$

$$Q = \Delta U + A'$$

Приложение первого закона ТД к различным процессам

- **Изохорный процесс** ($V=\text{const}$, $dV=0$, $p\Delta V=0$):

$$\delta Q_V = dU; \quad Q_V = \Delta U$$

В изохорном процессе теплота, сообщенная системе, полностью расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

- **Изотермический процесс** ($T=\text{const}$, $U=\text{const}$, $dU=0$):

$$\delta Q_T = \delta A = p \cdot \Delta V; \quad Q_T = A$$

В изотермическом процессе теплота, сообщенная системой, полностью расходуется на совершение работы расширения.

- **Адиабатный процесс** ($Q=0$): $A = -\Delta U$

В адиабатном процессе механическая работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии системы.

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

2.5.2. 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.

- Термодинамическая основа закона Гесса – независимость теплового эффекта химической реакции от способа её проведения.

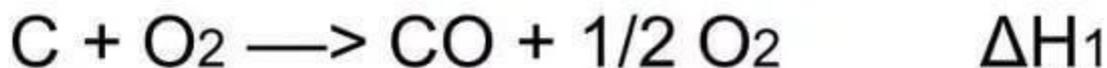
$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

- *Закон Гесса – следствие I начала термодинамики.*
- **При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути протекания процесса.**

Следствия из закона Гесса

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (**закон Лавуазье – Лапласа**).
2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



(1.18) $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$

Следствия из закона Гесса

№1. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и сумм теплот образования исходных веществ с учетом количества всех молей, участвующих в реакции

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ реакции} = \sum \text{тепл. обр. продуктов} H_{298}^{\circ} - \sum \text{тепл. обр. исходных вв} H_{298}^{\circ}$$

№2. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и сумм теплот сгорания продуктов реакции

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ реакции} = \sum \text{тепл. сгор. исходных вв} H_{298}^{\circ} - \sum \text{тепл. сгор. продуктов} H_{298}^{\circ}$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

$$\Delta H^\circ(\text{р-ции})$$



$$\Delta H^\circ_{298} \quad -410 \quad -1087,6 \quad -3290 \quad -241,84 \quad -92,3$$

кДж/моль

СОГЛАСНО СЛЕДСТВИЮ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА:

$$\Delta H(\text{р-ции}) = \sum \Delta H(\text{прод. р-ции}) - \sum \Delta H(\text{исх. в-в})$$

$$\Delta H^\circ(\text{р-ции}) = [(-3290) + (-241,84 \cdot 5) + (-92,3 \cdot 2)] - [(-1087,6 \cdot 4) + (-410 \cdot 2)] = 486,6 \text{ кДж.}$$

§§ Основное уравнение ТД

Согласно первому началу

$$\delta Q = dU + pdV$$

и для равновесного процесса получаем

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

основное
уравнение
термодинамики

Оно справедливо при химических реакциях и при фазовых переходах. В физике имеет множество следствий

Второе начало термодинамики (определение Гиббса)



В изотермических условиях в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых свободная энергия системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

В состоянии равновесия свободная энергия системы не меняется ($G = \text{const}, \Delta G = 0$).

Свободная энергия Гиббса –
мера самопроизвольности процесса

2 начало ТД

- Любая система, свойства которой изменяются во времени, стремится к равновесному состоянию, в котором энтропия системы принимает максимальное значение.
Второй закон называют законом возрастания энтропии, а рассматривают в качестве меры внутренней неупорядоченности физико-химической системы.

Изобарно-изотермический потенциал (Свободная энергия Гиббса)

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

где ΔH – изменение энтальпии,
 T – абсолютная температура,
 ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, процесс протекает самопроизвольно ,

если $\Delta G > 0$, то процесс невозможен.

Расчет свободной энергии Гиббса при стандартных условиях (ΔG^0) в химических реакциях.

$\Delta G^0_{298 \text{ обр.}}$ - стандартная из справочника

1) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр.исх. в-в.}}$
с учетом стехиометрических коэффициентов.

2) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} - T\Delta S^0_{\text{реакции}}$

$\Delta G < 0$, самопроизвольные (экзергонические)
реакции

$\Delta G > 0$, не самопроизвольные (эндергонические)
реакции.

$\Delta G = 0$, равновесие.

Энтропия

Стандартная энтропия S^0_{298} – энтропия вещества в стандартном состоянии (абсолютное значение)

ΔS - изменение энтропии при протекании химической реакции (рассчитывается также как изменение энтальпии)

$$\Delta S = \sum S^0_{\text{продуктов}} - \sum S^0_{\text{исходных веществ}}$$