Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Термохімія. Другий закон термодинаміки. Спрямованість хімічних процесів

Хімічна термодинаміка вивчає перетворення енергії при хімічних реакціях та здатність хімічних систем виконувати корисну роботу.

Завдання хімічної термодинаміки:

-попереднє визначення того, чи можливе проходження хімічної реакції у результаті змішування двох різних речовин;

-розрахунки кількості енергії, яка теоретично необхідна для проведення хімічної реакції, або повинна виділятись при самовільному проведенні хімічної реакції;

-передбачення до якого ступеня пройде реакція, перш ніж вона досягне стану рівноваги.

Хімічна термодинаміка

Будь-які хімічні реакції завжди супроводжуються тими або іншими енергетичними ефектами:

- виділенням або поглинанням теплоти, світла,
- здійсненням електричної або механічної роботи.

Енергетичні ефекти у вигляді **теплоти і роботи**, які можуть бути легко виміряними, дозволяють кількісно охарактеризувати конкретну хімічну реакцію, поведінку в ній тієї або іншої сполуки – її реакційну здатність, термічну стійкість, кислотно-основні, окисно-відновні властивості.

Основные понятия и определения

- Термодинамическая система (ТД система) – это совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

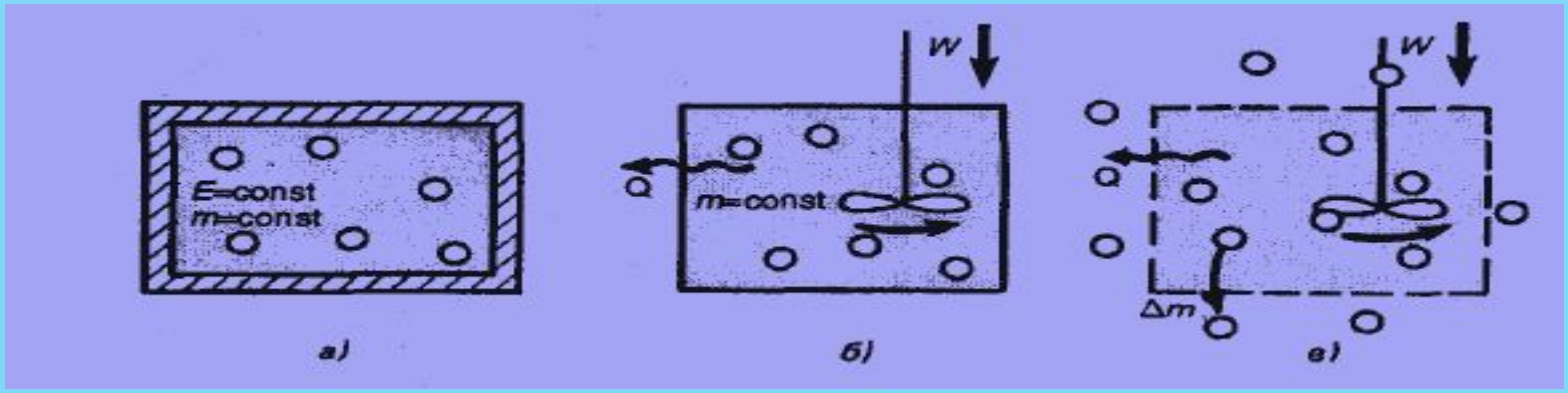
Основные понятия и определения

Открытая ТД система – это система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Закрытая ТД система – это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.

Изолированная ТД система – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

а)ізольована б)закрита в) відкрита



Обмін речовиною та енергією

Відкриті

Обмін лише енергією

Закриті

Не проходить обміну речовиною та енергією

Ізольовані

Основные понятия и определения

- Химический компонент – это химически индивидуальная часть ТД системы (например: Fe, O_2, C …).

Различают: одно-, двух, многокомпонентные системы.

Основные понятия и определения

- Фаза – это часть (совокупность частей) ТД системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Гомогенная система – система, состоящая из одной фазы (например: $2CO+O_2=2CO_2$).

Гетерогенная система – система, состоящая из нескольких фаз (например: $C+O_2=CO_2$).

Основные понятия и определения

Параметры состояния ТД системы – это характеристики ТД системы, которые можно измерить (V, T, P, m …).

Термодинамические функции – это характеристики состояния ТД системы:

- U – внутренняя энергия;
- H – энтальпия;
- S – энтропия;
- G – энергия Гиббса.

ΔU, ΔH, ΔS, ΔG – функции состояния, их изменение не зависит от пути протекания процесса.

Основные понятия и определения

- *Изотермические процессы:* T = constant
- *Изобарные процессы:* P = constant
- *Изохорные процессы:* V = constant

Внутренняя энергия (U) - это общий запас энергии колебательного, вращательного, поступательного и т.д. движения частиц системы, кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом.

$\Delta U = U_2 - U_1$ изменение внутренней энергии

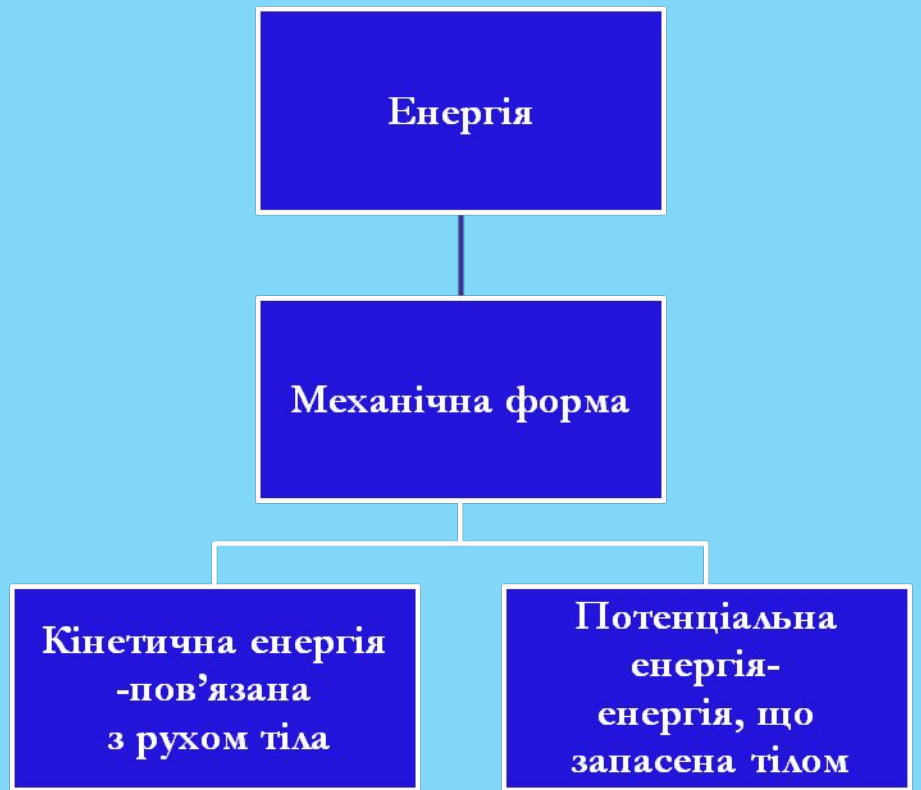
Внутрішня енергія

Якщо $U_{кінц}$ менше за $U_{поч}$, то ΔU має негативне значення, тобто система втрачає енергію, її енергія передається навколишньому середовищу.

Існує два способи передачі енергії від або до системи:

1.передача теплоти

2. виконання роботи



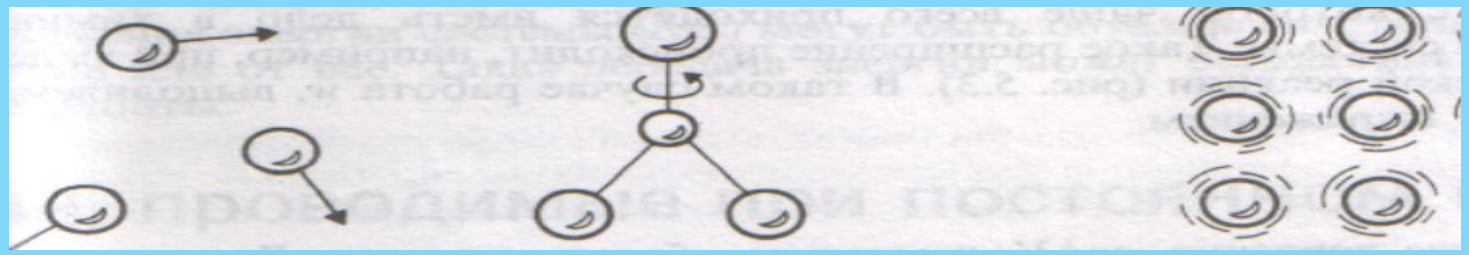
Види енергії

Кінетична + потенціальна енергія частинок становить **внутрішню енергію** системи.

Кінетична енергія обумовлена рухом частинок. Рухи м.б. **поступальними (а), обертальними (б) та коливальними (в).**

Потенціальна енергія обумовлена електростатичними силами притягання між частинками та у середині частинок. Наприклад, електрони мають потенціальну енергію до інших електронів та до ядра атома

Види механічного руху



а б в

Основные понятия и определения

Теплота (Q) - количественная мера хаотического движения частиц данной системы.

Работа (A или W) – энергия, передаваемая от одной системы к другой под действием различных сил.

Теплота и работа являются функциями пути системы (зависят от способа проведения процесса).

Первый закон термодинамики

- Теплота (Q), полученная ТД системой, расходуется на изменение её внутренней энергии (ΔU) и совершение работы (A).

$$Q = \Delta U + A$$

A – суммарная работа, совершаемая системой.

В термодинамике различают механическую работу (работа расширения) и полезную, при совершении которой протекают химические реакции (например, работа тока при электролизе).

Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки – одна із форм закону збереження енергії

1. Енергія не створюється і не зникає
2. Вічний двигун (perpetum mobile) першого роду неможливий
3. В будь-якій ізольованій системі загальна кількість енергії постійна:

$$Q = \Delta U + A \qquad A = p\,\Delta V$$

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

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

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

Стандартная энтальпия химической реакции (ΔH^o) – изменение энтальпии реакции в стандартных условиях.

Стандартные условия

- Давление $1{,}013 \cdot 10^5$ Па
- Температура 298 К
- Концентрация 1 моль/л

Стандартная энтальпия образования вещества ΔH^o_f – количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

$[\Delta H^o_f]$ = кДж/моль

ΔH^o_f – справочная величина.

Энтальпии образования простых веществ в термодинамически устойчивом состоянии равны нулю.

ΔH^o_f (O_2, $C_{графит}$, $S_{ромбическая}$, $Sn_{белое}$ …) = 0 кДж/моль

Термохимические уравнения

Химическое уравнение реакции:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Термохимическое уравнение реакции:

H_2(г) + 1/2O_2(г) = H_2O(г); $\Delta H^o_f(H_2O)$ = - 241,8 кДж/моль

Особенности термохимических уравнений:

- указывается агрегатное состояние веществ (г, ж, к);
- указывается знак и значение ΔH^o или Q;

  H_2(г) + 1/2O_2(г) = H_2O(ж); $\Delta H^o_f(H_2O)$ = - 285,3 кДж/моль
- возможны дробные коэффициенты.

Термохимия

Тепловий ефект відносять або до всієї реакції (одиниця – кДж), або до 1 моль одного з реагентів або продуктів реакції (одиниця – кДж/моль), а значення Q записують зі знаком мінус для *екзотермічної реакції* та зі знаком плюс для *ендотермічної реакції.*

Наприклад:

$C\,(к) + O_2\,(г) \rightarrow CO_2\,(г)$ Q = –394 кДж або 394 кДж/моль CO_2

$3O_2\,(г) \rightarrow 2O_3\,(г)$ Q = +288 кДж або + 144 кДж/моль O_3

Тепловий ефект залежить від агрегатного стану сполуки, тому його позначають нижніми індексами праворуч від хімічних формул.

Закон Гесса.

- 1840 г. Г.И. Гесс

Тепловой эффект химической реакции (энтальпия реакции) не зависит от пути её протекания, а определяется только начальным и конечным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Следствия из закона Гесса

1. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H^o_r = \Sigma\Delta H^o_f \text{(прод.)} - \Sigma\Delta H^o_f \text{(исх. веществ)}$$

2. Энтальпия образования вещества равна, но противоположна по знаку энтальпии его разложения.

Застосування законів Гесса для реакцій електролітичної дисоціації

$$NaCl + aq = Na^{+}_{aq} + Cl^{-}_{aq}$$

$\Delta H^{f\circ}_{298}$ -410,9 -239,7 -167,5 (табличні дані)

ΔH^{f}_{298}= -239,7-167,5 +410,9 = 3,8 кДж (слабо ендотермічний)

$$NaOH + aq = Na^{+}aq + OH^{-}aq$$

ΔH^{f}_{298} -426,8 -239,7 -228,4 (табличні дані)

ΔH^{f}_{298}= -239,7-228,4 +426,8 = -41,3 кДж (слабо екзотермічний)

Тепловий ефект розчинення

характеризує хімічну взаємодію молекул розчинника з розчиненою речовиною і залежить від **:**

кількості і природи розчинника

1 моль H_2SO_4+1 моль H_2O $\Delta H_{розч,289}$ =-28,07 кДж;

1 моль H_2SO_4+100 моль H_2O $\Delta H_{розч,298}$ =-73,39 кДж;

1 моль H_2SO_4+1000 моль H_2O $\Delta H_{розч,298}$ =-86,32 кДж;

Закон Гесса

Утворення CO_2 при безпосередній взаємодії простих речовин:

$$C_{(графіт)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}\ \Delta H_1 = -393,6\ кДж,$$

Утворення CO_2 через проміжну стадію утворення CO і подальшого його згоряння:

$$C_{(графіт)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)}\ \Delta H_2,$$

$$CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{2\,(г)}\ \Delta H_3 = -283,1\ кДж,$$

З закону Гесса: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$,

$$C_{(графіт)} + 1/2O_{2(г)} + CO_{(г)} + 1/2O_2 = CO_{(г)} + CO_{2\,(г)}$$

Звідси $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6-(-283,1) = -110,5$ кДж ,

З закону Гесса $\Delta H_{прод} = -\ \Delta H_{оберн}$

Самопроизвольные процессы

Существует две движущие силы самопроизвольного протекания процесса:

- Стремление уменьшить энергосодержание системы и выделить теплоту ($\Delta H < 0$).
- Стремление частиц к хаотичному движению, а системы – к переходу в менее упорядоченное состояние.

Термодинамическая вероятность

Беспорядок системы – количество различных возможных перемещений (конфигураций, микросостояний) ее частей, не изменяющих состояние системы в целом.

Термодинамическая вероятность W – число микросостояний системы

Энтропия S – термодинамическая функция, мера беспорядка системы.

Людвиг Больцман (1844-1906)

Статистическаое определение энтропии

В изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, то есть к росту энтропии.

Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы:

$$S = k_b \ln W$$

где k – постоянная Больцмана, W – термодинамическая вероятность системы, определяемая числом микросостояний, которыми может осуществляться рассматриваемое состояние

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)

$$\Delta S = \Sigma S^o_{\text{продуктов}} - \Sigma S^o_{\text{исходных веществ}}$$

Закономерности изменения энтропии

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

Вещество	H_2O (к)	H_2O (ж)	H_2O (г)
S^o, Дж/К·моль	39,0	70,8	188,7

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

Вещество	WCl_2	WCl_4	WCl_6
S^o, Дж/К·моль	130	207	254

3. Энтропия уменьшается с увеличением твердости вещества.

Вещество	C (алмаз)	C (графит)	
S^o, Дж/К·моль	2,44	5,7	

Второй закон термодинамики

первая формулировка:

В изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S>0$.

Для изолированной системы:

$$\Delta H=0$$

движущая сила процесса- рост энтропии:

$\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно

$\Delta S = 0$ – самопроизвольное протекание процесса возможно только при убыли энтальпии $\Delta H<0$

Направление протекания химических процессов.

При самопроизвольном протекании химического процесса одновременно действуют две движущие силы:

- стремление частиц системы к объединению, к образованию более прочных частиц, к переходу в состояние с наименьшей энергией, то есть, к уменьшению энтальпии.

- стремление частиц к увеличению беспорядка, разъединению, то есть, к увеличению энтропии.

Первая движущая сила характеризуется энтальпийным фактором (ΔH), а вторая – энтропийным ($T \cdot \Delta S$). Суммарный эффект двух движущих сил при стандартных условиях отражает энергия Гиббса.

Другий закон термодинаміки

Для обрахунків ентропії системи користуються наступним рівнянням: $\Delta S_{х.р.} = \Sigma S^f_{прод.р} - \Sigma S^f_{вих.р}$

Для реакції $aA + вB = cC + dD$

$\Delta S = (c\Delta S_{298}C + d\Delta S_{298}D) - (a\Delta S_{298}A + в\Delta S_{298}B)$

Наприклад, $C(графіт)+CO_2(г) = 2CO(г)$

ΔS_{298} 5,7 213,7 197,5 (табличні дані)

$\Delta S = 2\cdot197,5 – (5.7+213,7) = 175,6$ *кДж/град··моль,*

Якщо $\Delta S > 0$, то процес відбувається самочинно

В результаті цієї реакції збільшується об'єм ($\Delta V>0$)

Наприклад, $3/2H_{2(г)} + 1/2N_{2(г)} = NH_{3\ (Г)}$

ΔS реакції = -90,1*кДж/град·моль*

Якщо $\Delta S < 0$, то об'єм системи зменшується $\Delta V<0$

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.

Физический смысл энергии Гиббса

Из первого закона термодинамики следует:

$$\Delta U = Q - A, \quad \text{где} \qquad (1)$$

$$A = A_{\text{полезная}} + p\Delta V \qquad (2)$$

$$(2) \rightarrow (1)$$

$$\Delta U = Q - A_{\text{полезная}} - p\Delta V \qquad (3)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (4)$$

$$(4) \rightarrow (3)$$

$$\Delta H = Q - A_{\text{полезная}} \qquad (5)$$

Из второго закона термодинамики следует:

$$\Delta S = Q/T \qquad (6)$$

$$(6) \rightarrow (5)$$

$$A_{\text{полезная}} = -(\Delta H - T\Delta S) \qquad (7)$$

Т.о., в системе может совершаться работа химического процесса ($A_{\text{пол.}} > 0$), если $(\Delta H - T\Delta S) < 0$.

Физический смысл энергии Гиббса

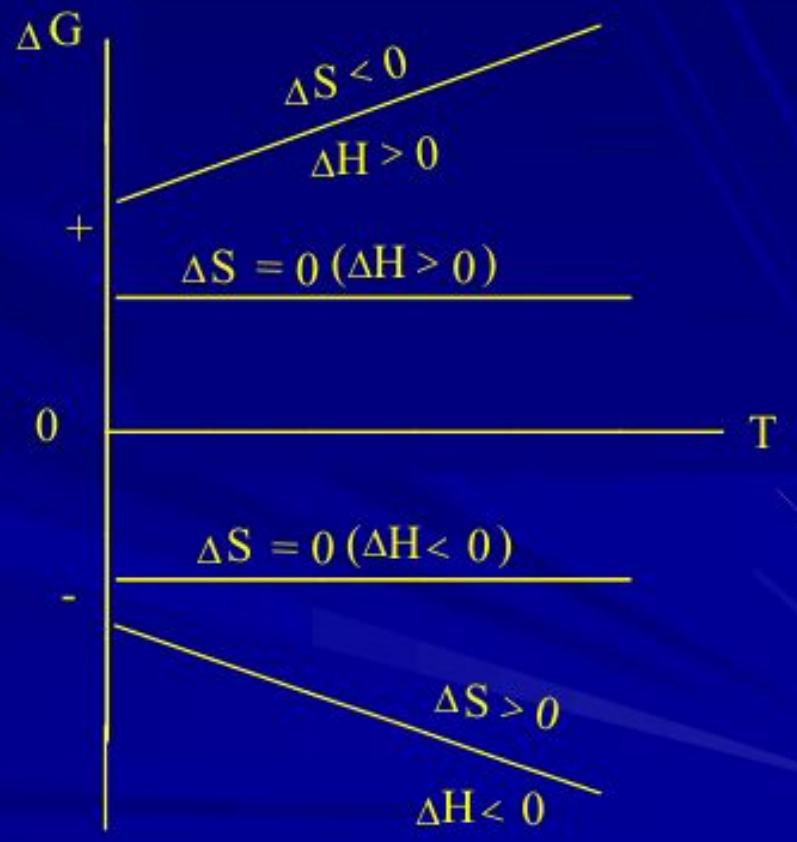
$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (8)$$

ΔG - энергия Гиббса – это максимальная полезная работа, которая может быть совершена ТД системой.

Уравнение (8) связывает возможность протекания химической реакции в системе с происходящими при этом изменениями.

Температурная зависимость энергии Гиббса

1) Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ и такие реакции возможны при любых температурах.
1) Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ и такие реакции невозможны ни при каких условиях.
2) Во всех других случаях знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.



Стандартная энергия Гиббса

ΔG^o_r – стандартная энергия Гиббса реакции.

ΔG^o_f – стандартная энергия Гиббса образования вещества.

Если $\Delta G^o_f < 0$, то индивидуальное вещество термодинамически устойчиво, кроме того, такое соединение можно получить из простых веществ (прямым синтезом).

Стандартная энергия Гиббса

Например: $\Delta G^o_f(H_2S) = -33,8$ кДж/моль

1) H_2S - термодинамически устойчиво.
2) Возможен синтез: H_2(г) + S(к) = H_2S(г)

Если $\Delta G^o_f > 0$, то вещество термодинамически неустойчиво, его можно получить только косвенным путём.

Например: $\Delta G^o_f(H_2Se) = 19,7$ кДж/моль

1) H_2Se - термодинамически неустойчиво.
2) Прямой синтез невозможен.

Енергія Гіббса – критерій напрямку хімічних реакцій в закритих системах

Енергія Гіббса є критерієм самочинного протікання хімічних реакцій та термодинамічної стійкості хімічних сполук.

Будь-яка система прагне до: **зменшення ентальпії та збільшення ентропії.** Тобто проявляються два протидіючих фактора: ентальпійний (ΔH) та ентропійний ($T\Delta S$).

Сумарний процес виражає енергія Гіббса G або вільна енергія Гіббса:

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

Якщо $\Delta G<0$, то процес можливий, тобто може відбутись **самовільно**. Тобто енергія Гіббса у вихідному стані більша ніж у кінцевому.

Якщо $\Delta G>0$, тобто відбувається збільшення енергії Гіббса, то процес самовільно **неможливо здійснити** в даних умовах.

Якщо $\Delta G=0$, то система знаходиться у **стані рівноваги**.

Розрахунки ΔG при T ≠298 К і C≠1M

Для процесу в загальному вигляді: **aA + bB→ xX + yY**

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{(X)}^{x} C_{(Y)}^{y}}{C_{(A)}^{a} C_{(B)}^{b}}$$

В положенні рівноваги ΔG = 0

$$\Delta G_0 = -RT\ln K_p$$

де K_p- константа рівноваги

$$K_p = \frac{C_{(X)}^{x}{}_{равн.} C_{(Y)}^{y}{}_{равн.}}{C_{(A)}^{a}{}_{равн.} C_{(B)}^{b}{}_{равн.}}$$

СПАСИБО

ЗА ВНИМАНИЕ!!!