

**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 виділятися 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.

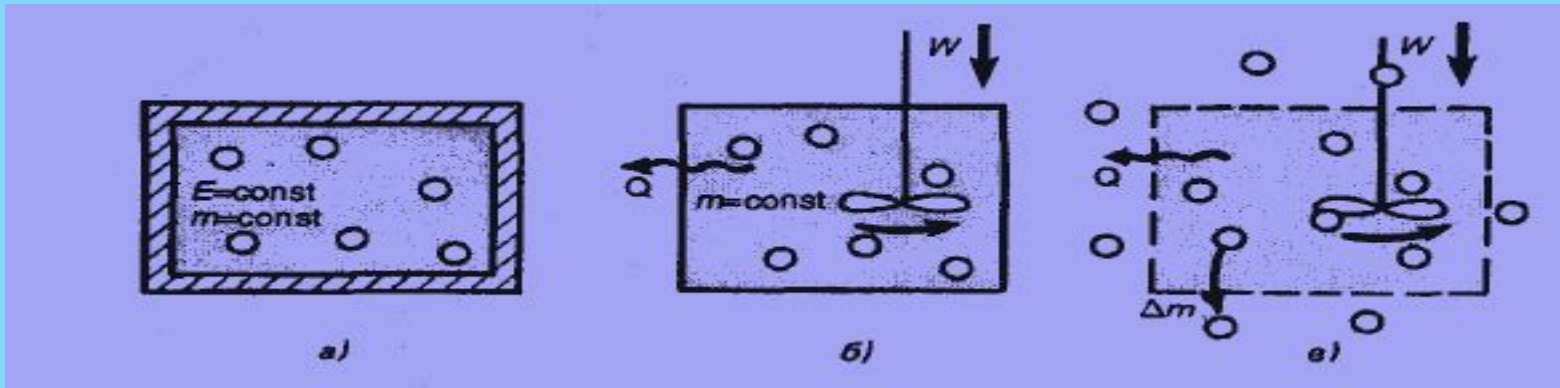
Закрытая ТД система – это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.

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, O₂, 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: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$).

Гетерогенная система – система, состоящая из нескольких фаз (например: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$).

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:* $T = \text{constant}$
- *Изобарные процессы:* $P = \text{constant}$
- *Изохорные процессы:* $V = \text{constant}$

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

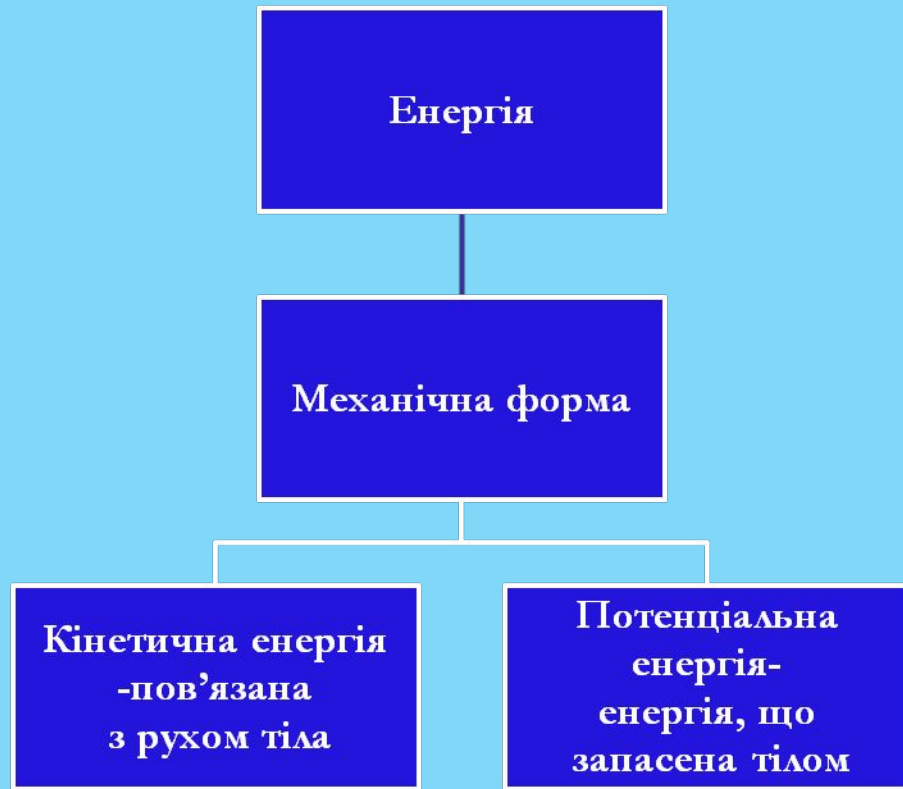
$\Delta U = U_2 - U_1$ изменение внутренней энергии

Внутрішня енергія

Якщо $U_{\text{кінц}}$ менше за $U_{\text{поч}}$, 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**



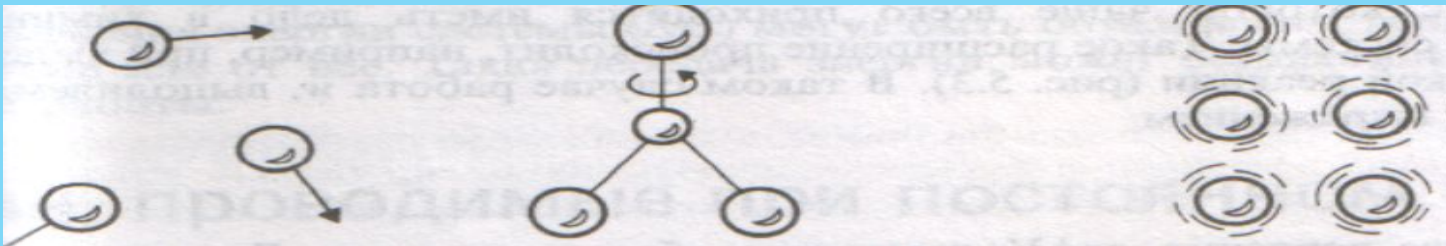
Види енергії

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 (perpetuum mobile) першого роду неможливий
3. В будь-якій ізольованій системі загальна кількість енергії постійна:

$$Q = \Delta U + A$$

$$A = p \Delta V$$

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

Стандартная энтальпия химической реакции (ΔH°) – 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°_f – количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

$$[\Delta H^\circ_f] = \text{кДж/моль}$$

ΔH°_f – справочная величина.

Энтальпии образования простых веществ в термодинамически устойчивом состоянии равны нулю.

$$\Delta H^\circ_f (\text{O}_2, \text{C}_{\text{графит}}, \text{S}_{\text{ромбическая}}, \text{Sn}_{\text{белое}} \dots) = 0$$

кДж/моль

Термохимические уравнения

Химическое уравнение реакции:



Термохимическое уравнение реакции:



Особенности термохимических уравнений:

■ указывается агрегатное состояние веществ (г, ж, к);

■ указывается знак и значение ΔH° или Q ;

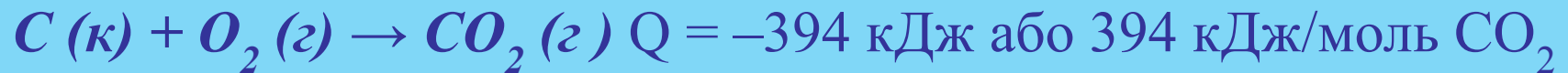


■ возможны дробные коэффициенты.

Термохимія

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:



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.

$$\Delta H^{\circ}_r = \Sigma \Delta H^{\circ}_f (\text{прод.}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_f (\text{исх. веществ})$$

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

Застосування законів Гесса для реакцій електролітичної дисоціації



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

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -239,7 - 167,5 + 410,9 = 3,8 \text{ кДж (слабо ендотермічний)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{298} \quad -426,8 \quad -239,7 \quad -228,4 \quad (\text{табличні дані})$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -239,7 - 228,4 + 426,8 = -41,3 \text{ кДж (слабо екзотермічний)}$$

Тепловий ефект розчинення

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

кількості і природи розчинника

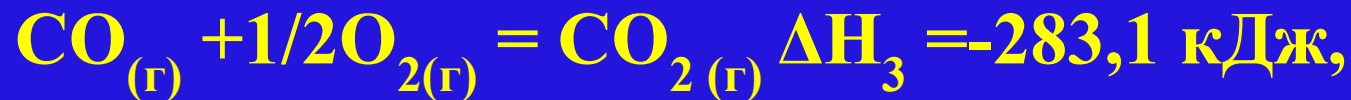


Закон Гесса

Утворення CO_2 при безпосередній взаємодії простих речовин:



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



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



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

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

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)



Статистическое 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)

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

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 |

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

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

3. Энтропия уменьшается с увеличением твердости вещества.

| | | | |
|---------------|-----------|------------|--|
| Вещество | С (алмаз) | С (графит) | |
| S°, 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 обчислень ентропії системи користуються наступним рівнянням: $\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод.р}}^{\text{f}} - \sum S_{\text{вих.р}}^{\text{f}}$

Для реакції $aA + bB = cC + dD$

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

Наприклад, $C(\text{графіт}) + CO_2(\text{г}) = 2CO(\text{г})$

$$\Delta S_{298} \quad 5,7 \quad 213,7 \quad 197,5 \quad (\text{табличні дані})$$

$$\Delta S = 2 \cdot 197,5 - (5,7 + 213,7) = 175,6 \text{ кДж/град} \cdot \text{моль},$$

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

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

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

$$\Delta S \text{ реакції} = -90,1 \text{ кДж/град} \cdot \text{моль}$$

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:

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

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

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

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

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

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

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

Из второго закона термодинамики следует:

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

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

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

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

Физический смысл энергии Гиббса

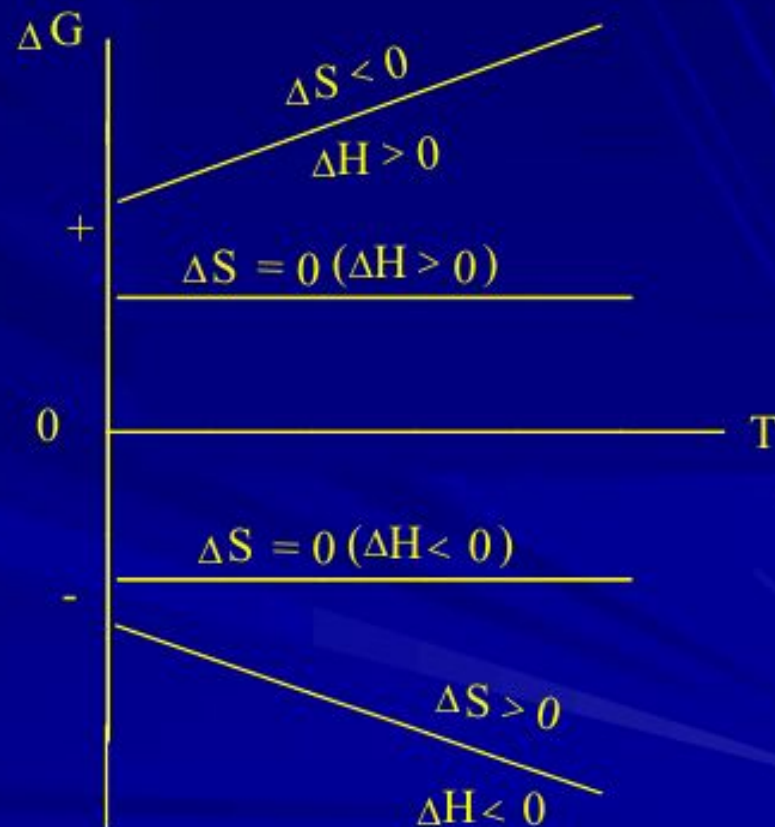
$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (8)$$

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°_r – стандартная энергия Гиббса реакции.

ΔG°_f – стандартная энергия Гиббса образования вещества.

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

Стандартная энергия Гиббса

Например: $\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{S}) = -33,8$ кДж/моль

- 1) H_2S - термодинамически устойчиво.
- 2) Возможен синтез: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{к}) = \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

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

Например: $\Delta G^{\circ}_f(\text{H}_2\text{Se}) = 19,7$ 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 $T \neq 298 \text{ K}$ і $C \neq 1 \text{ M}$

Для процесу в загальному вигляді: $aA + bB \rightarrow xX + yY$

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

В положенні рівноваги $\Delta G = 0$

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

де K_p - константа рівноваги

$$K_p = \frac{C_{(X)}^x_{\text{равн.}} C_{(Y)}^y_{\text{равн.}}}{C_{(A)}^a_{\text{равн.}} C_{(B)}^b_{\text{равн.}}}$$

СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!!!