

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ПЛАН

1. Введение. Основные понятия.
2. 1 закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия.
3. Второй закон термодинамики. Энтропия.
4. Изобарно-изотермический потенциал, его связь с константой химического равновесия.
5. Применение термодинамических функций в термохимических расчетах.

1807г. Томас Юнг: «энергия \equiv внутренняя работа»,

Юлиус Майер и Джеймс Прескот Джоуль: теплота \longleftrightarrow работа

1840г. Герман Иванович Гесс: энергетические эффекты химических реакций

XIX ВЕК, ТЕРМОДИНАМИКА
сформировалась как
фундаментальная наука,
изучающая законы превращения
энергии, которым сопровождаются

ВСЕ ВСЕ ВСЕ!!!! Физические и
химические процессы.

Математическая оценка
возможности
самопроизвольного
протекания процесса и
изменения
термодинамических
параметров системы

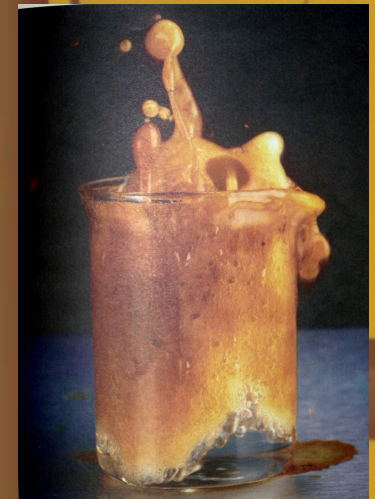
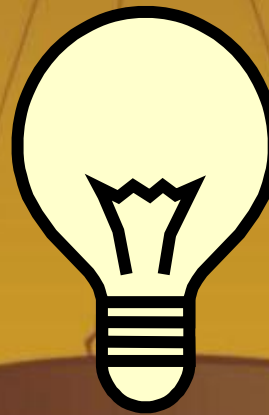
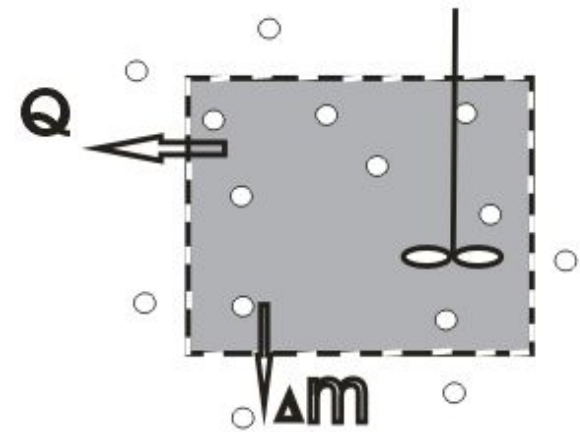
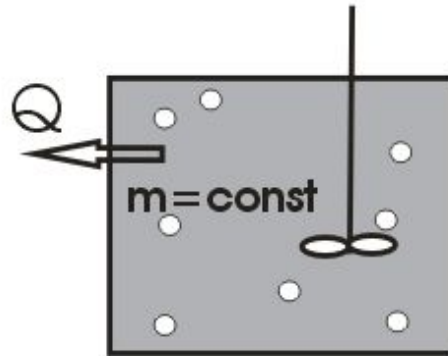
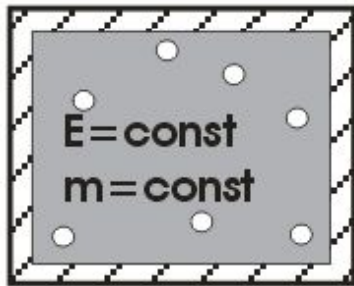
И.Судакова, СамГТУ

СИСТЕМА – совокупность материальных объектов, отделенных от окружающей среды границей:

изолированные

закрытые

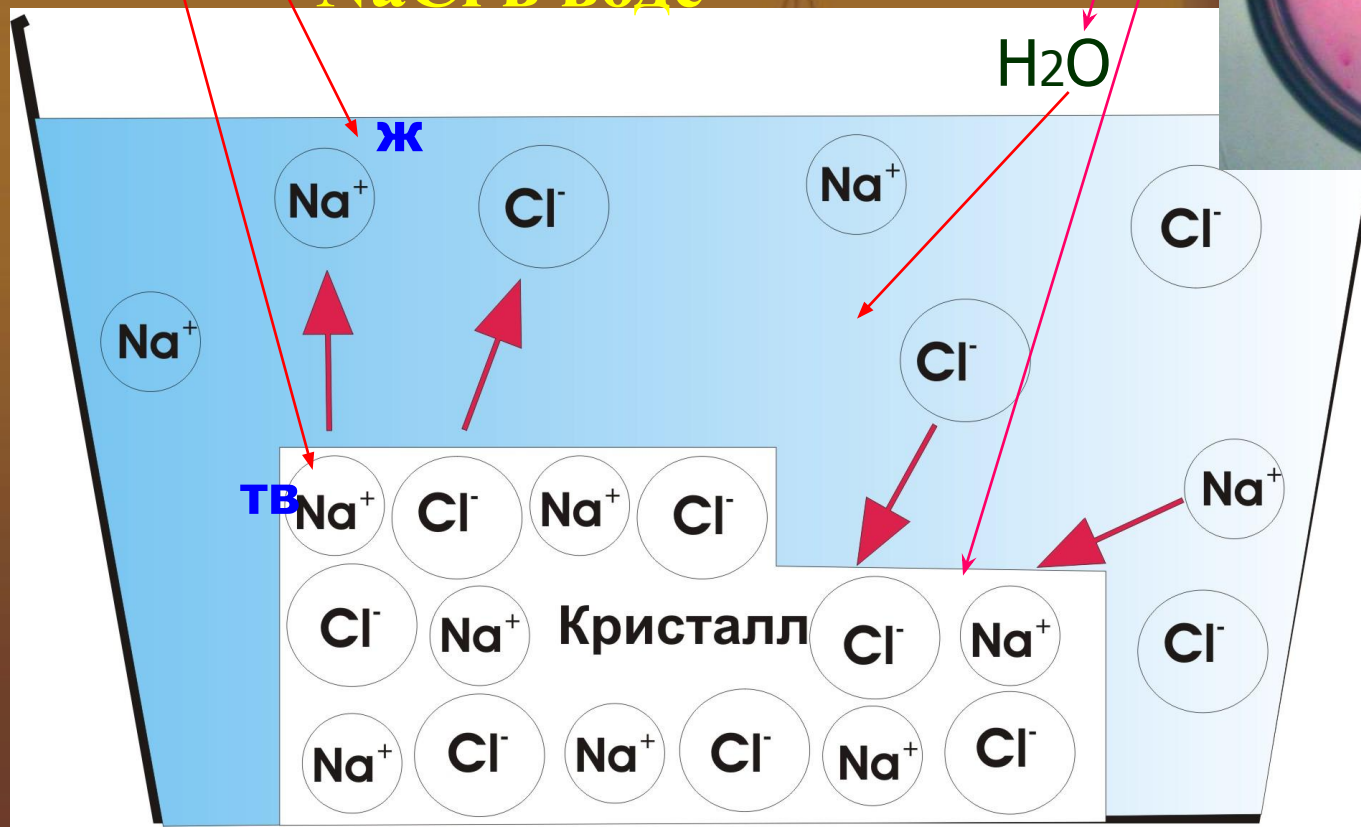
открытые



ФАЗА – часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от окружающей среды границей.

КОМПОНЕНТ – часть системы, которая может быть удалена из нее и существовать отдельно от системы

Система гетерогенная – насыщенный раствор NaCl в воде



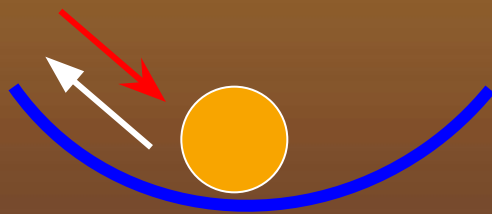
Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы; может быть описано количественно с помощью параметров состояния.

Пример: уравнение состояния идеального газа (Менделеева-Клапейрона)

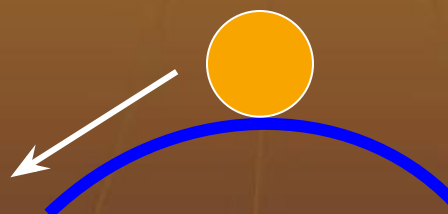
$$pV = RT$$

СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ – состояние, которое остается неизменным во времени при отсутствии каких-либо изменений окружающей среды; параметры состояния одинаковы во всех точках системы.

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ – состояние, которое остается неизменным во времени только за счет некоторых изменений в окружающей среде.



УСТОЙЧИВОЕ
РАВНОВЕСИЕ



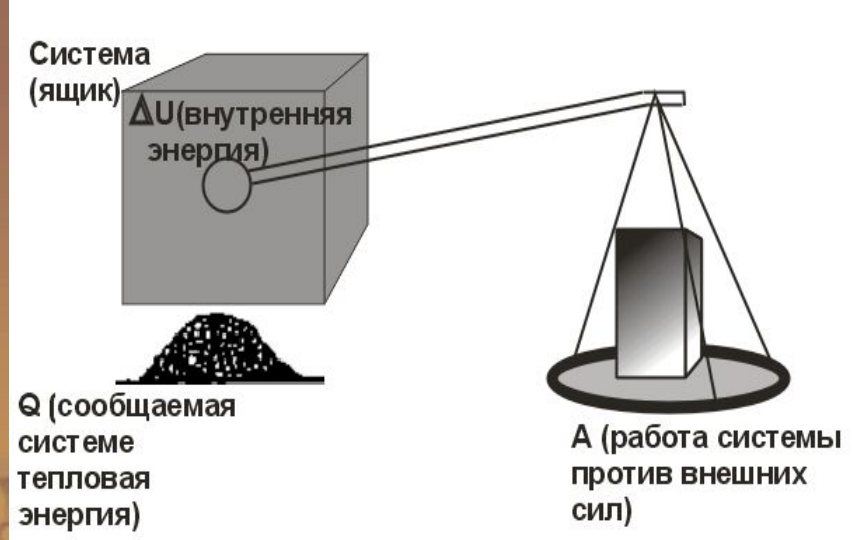
НЕУСТОЙЧИВОЕ
РАВНОВЕСИЕ



БЕЗРАЗЛИЧНОЕ
РАВНОВЕСИЕ

I закон термодинамики $Q = \Delta U + A$:

в общем случае поступившая в систему извне тепловая энергия (Q) может быть частично израсходована на изменение внутренней энергии системы (ΔU), а частично – на выполнение работы (A).



Работа – направленное упорядоченное движение молекул и ионов (движение молекул расширяющегося газа, движение ионов в батарее) .

Теплота (теплопередача, теплоперенос) – хаотическое движение молекул и ионов.

Работу выполняет система $\longrightarrow A > 0$

Работа осуществляется над системой $\longrightarrow A < 0$

Q не может самопроизвольно переходить в

A может самопроизвольно переходить в

Q

Внутренняя энергия – энергия химических связей внутри молекул, энергия межмолекулярного взаимодействия, кинетическая энергия поступательного, колебательного и вращательного движения молекул.

Пример: в закрытом сосуде



499 кал – на ΔU :

На преодоление водородных связей и сил межмолекулярного притяжения

Только 41 кал – на совершение A против атмосферного давления

Для $P = \text{const}$ (изобарный процесс) : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - A = Q_P - P(V_2 - V_1)$



$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$, Q_P – тепло, поступившее в систему при постоянном давлении,

$U + PV \equiv H$ – энтальпия системы.

Таким образом, при изменении состояния системы в изобарном процессе происходит изменение энтальпии системы: $Q_P = H_2 - H_1$, причем если $H_2 < H_1$, то $\Delta H < 0$, т.е. тепло выделяется, реакция экзотермическая если $H_2 > H_1$, то $\Delta H > 0$, тепло поглощается, реакция эндотермическая.

Изменение энтальпии системы в процессе образования 1 моля сложного вещества из простых веществ - **энтальпия образования** данного вещества (кДж/моль, $\Delta_f H$). Для простых веществ $\Delta_f H$ принята равной 0. Например, выражение «энтальпия образования жидкой воды равна -285,8 кДж/моль» означает, что при образовании 1 моля жидкой воды (18 г) по уравнению



из 2 г H_2 и 8 г O_2 выделяется 285,8 кДж тепловой энергии.

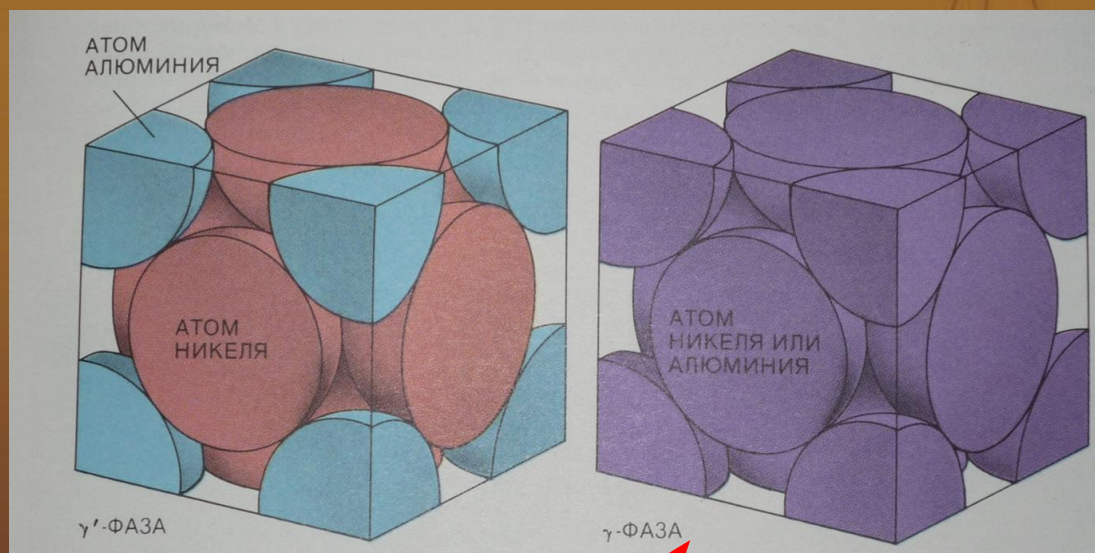
Стандартное состояние: 298К и 101325Па стандартная энтальпия образования

$\Delta_f H^0$. Так энтальпия образования водяного пара из водорода и кислорода равна -241,8 кДж/моль. Разность между значениями энтальпий образования жидкой и парообразной воды представляет собой энтальпию процесса испарения жидкой воды.

II закон термодинамики (аксиома):

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, в которых система переходит из менее вероятного состояния (с большей внутренней энергией) в более вероятное (с меньшей внутренней энергией)

Процесс самопроизвольный, если он осуществляется без каких-либо воздействий со стороны окружающей среды. Например, газ может самопроизвольно расширяться, но не может самопроизвольно сжиматься в локальном объеме пространства. Направленное и упорядоченное движение молекул может самопроизвольно перейти в хаотическое движение, но обратный процесс не может происходить самопроизвольно, а только при воздействии на систему извне.



1 микросостояние

2 микросостояние

Одно макросостояние – твердый сплав

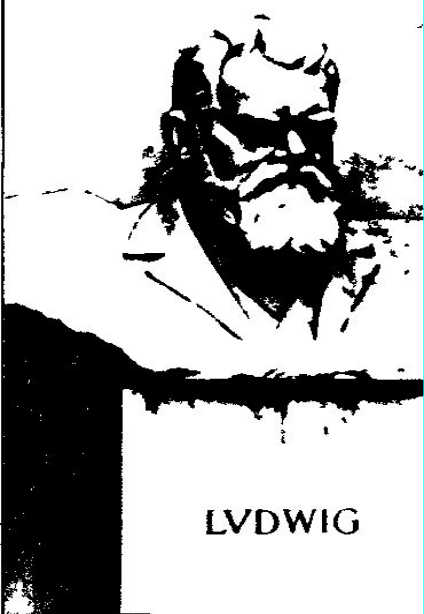
Количественная мера термодинамической вероятности состояния (w) – число микросостояний, которыми можно реализовать данное макросостояние.

Для N молекул в системе

$$w = X^N$$

X – количество микросостояний

$$S = k \cdot \log W$$



LVDWIG

Л. Больцман
(1844 – 1906)

$$\ln(w) = \ln(X^N) \rightarrow X \equiv S = k \cdot \ln w, S - \text{энтропия}$$

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только такие процессы, в результате которых энтропия увеличивается и $\Delta S > 0$.

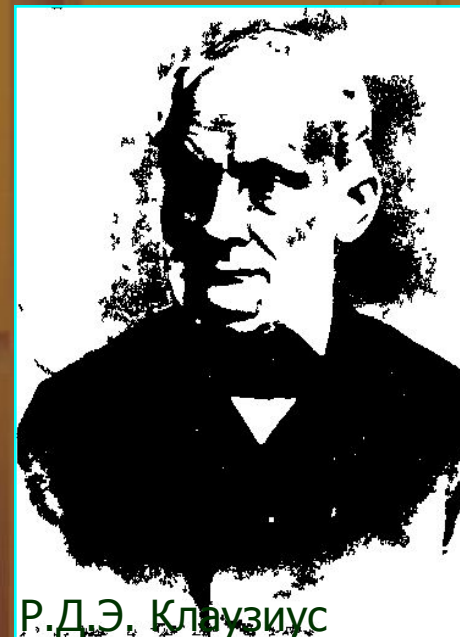
1850г., Клаузиус, энтропия – для характеристики потерянной тепловой энергии при работе теплового двигателя.

$\Delta S = \Delta Q / T$ – для равновесного обратимого изотермического процесса ($\Delta Q / T$ – приведенная теплота, кДж/(моль·К))

Для неравновесного и необратимого процесса: $\Delta S > \Delta Q / T$

Для индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле (0 К) $S = 0$.

Энтропия как мера связанной энергии характеризует ту часть энергии, которая не превращается в работу. Чем выше энтропия, тем выше теплота $Q = ST$ и тем больше хаотическое движение молекул и рассеивание энергии и ниже работоспособность системы.



Р.Д.Э. Клаузиус
(1822 – 1888)

Энтропия как мера неупорядоченности в системе. Увеличение энтропии связано с усилением хаотического движения молекул, атомов и ионов. Это и понятно, ведь чтобы молекулы двигались быстрее и дальше, они должны обладать большим запасом энергии, а энтропия – это тоже энергия! Следовательно, рост энтропии связан с увеличением неупорядоченности (хаотичности) в системе. Например, в кристалле льда молекулы более упорядочены, чем в жидкой воде; две жидкости, отделенные одна от другой (т.е. несмешивающиеся), более упорядочены, чем их гомогенная смесь.



$S_{\text{ТВ}} < S_{\text{Ж}} < S_{\text{Г}}$

ЭНТРОПИЯ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ!!! И $\Delta S > 0!!!$

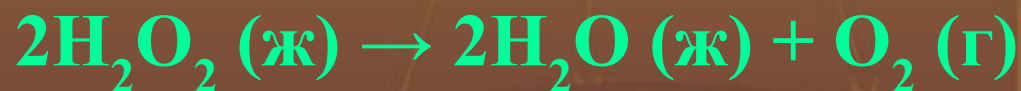
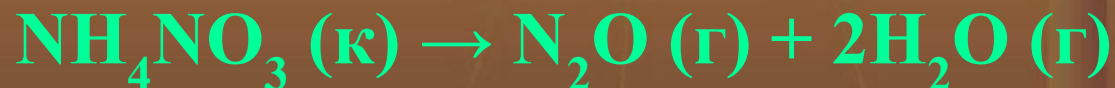
Стандартная энтропия образования вещества S^0 (Дж/(моль·К)) – изменение энтропии в реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях.
Для простых веществ $S^0 > 0$.

Изменения энтропии:

1) $S \uparrow$ всегда, когда жидкость или твердое вещество превращаются в химической реакции в газ.

Пример:

Вещество:	Na(т)	Br ₂ (ж)	H ₂ O(ж)
S^0 (т, ж), Дж/(моль·К)	51,0	152,3	69,9
S^0 (г), Дж/(моль·К)	153,6	245	188,7



2) $S \uparrow$ при увеличении массы частиц вещества, если другие условия неизменны.

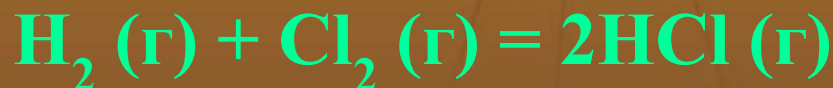
Пример:

Вещество:	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	O	O_2	O_3
S^0 , Дж/(моль·К)	203	223	245	261	161	205	238

3) S тем больше, чем сложнее химический состав вещества.

Пример:

Вещество:	NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
S^0 (т), Дж/(моль·К)	72,4	89,5	167



$$130,5 + 222,9 = 353,4 < 2 \cdot 186,8 = 373,6 \text{ Дж/(моль·К)}$$

4) $S \uparrow$ при растворении жидкости или твердого вещества в воде или другом растворителе.

Вещество:	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	$\text{NaCl}(\text{т})$
$S^0(\text{т, ж}), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	127,0	72,4
$S^0(\text{р-р в воде}), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	132,3	115,4

5) Энтропия увеличивается по мере увеличения мягкости вещества и ослабления связей между атомами.

Вещество:	$\text{C}(\text{алмаз})$	$\text{Be}(\text{тв})$	$\text{Pb}(\text{тв})$	$\text{Hg}(\text{ж})$	$\text{Hg}(\text{г})$
$S^0(\text{т, ж}), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	2,44	9,54	64,9	77,4	174,9
Состояние	прочный кристалл	твердый металл	мягкий металл	жид.	газ

Упорядоченность ↓

6) $S \downarrow$ при растворении газов в жидком растворителе.

Вещество:	CH_3OH (г)	HCl (г)
S^0 (г), Дж/(моль·К)	236	186,7
S^0 (р-р в воде), Дж/(моль·К)	132,3	55,2

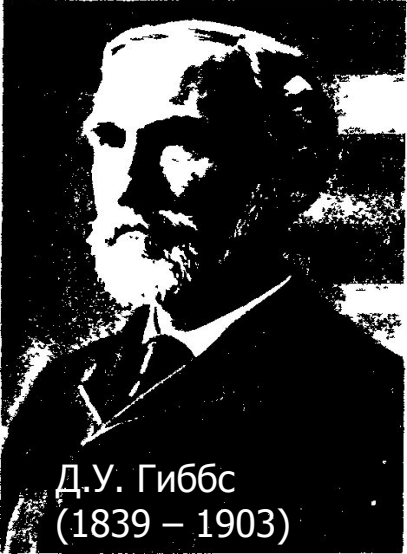
7) S ниже в твердых веществах с ковалентными связями.

Вещество:	C (алмаз)	Sn серое, алмазоподобное	C (графит)	Sn белое, металлическое
S^0 (т), Дж/(моль·К)	2,44	44,8	5,7	51,5

8) $S \downarrow$ при:

- конденсации;
- кристаллизации;
- полимеризации.

Фазовые переходы



ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ (биологические, живые организмы): $\Delta S < 0!!!$

ПРОТИВОРЕЧИЕ II закону?

Свободная энергия, энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал:

$G = H - TS$ или $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ -
только для состояний при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

ЕСЛИ В ПРОЦЕССЕ:

$\Delta G = 0$, СИСТЕМА НАХОДИТСЯ В РАВНОВЕСИИ

$\Delta G < 0$ (ЭНЕРГИЯ УМЕНЬШАЕТСЯ), ПРОЦЕСС МОЖЕТ ПРОТЕКАТЬ САМОПРОИЗВОЛЬНО

$\Delta G > 0$ (ЭНЕРГИЯ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ), ПРОЦЕСС НЕ МОЖЕТ ПРОТЕКАТЬ САМОПРОИЗВОЛЬНО

$\Delta_f G^0$ - энергия Гиббса образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях, кДж\моль

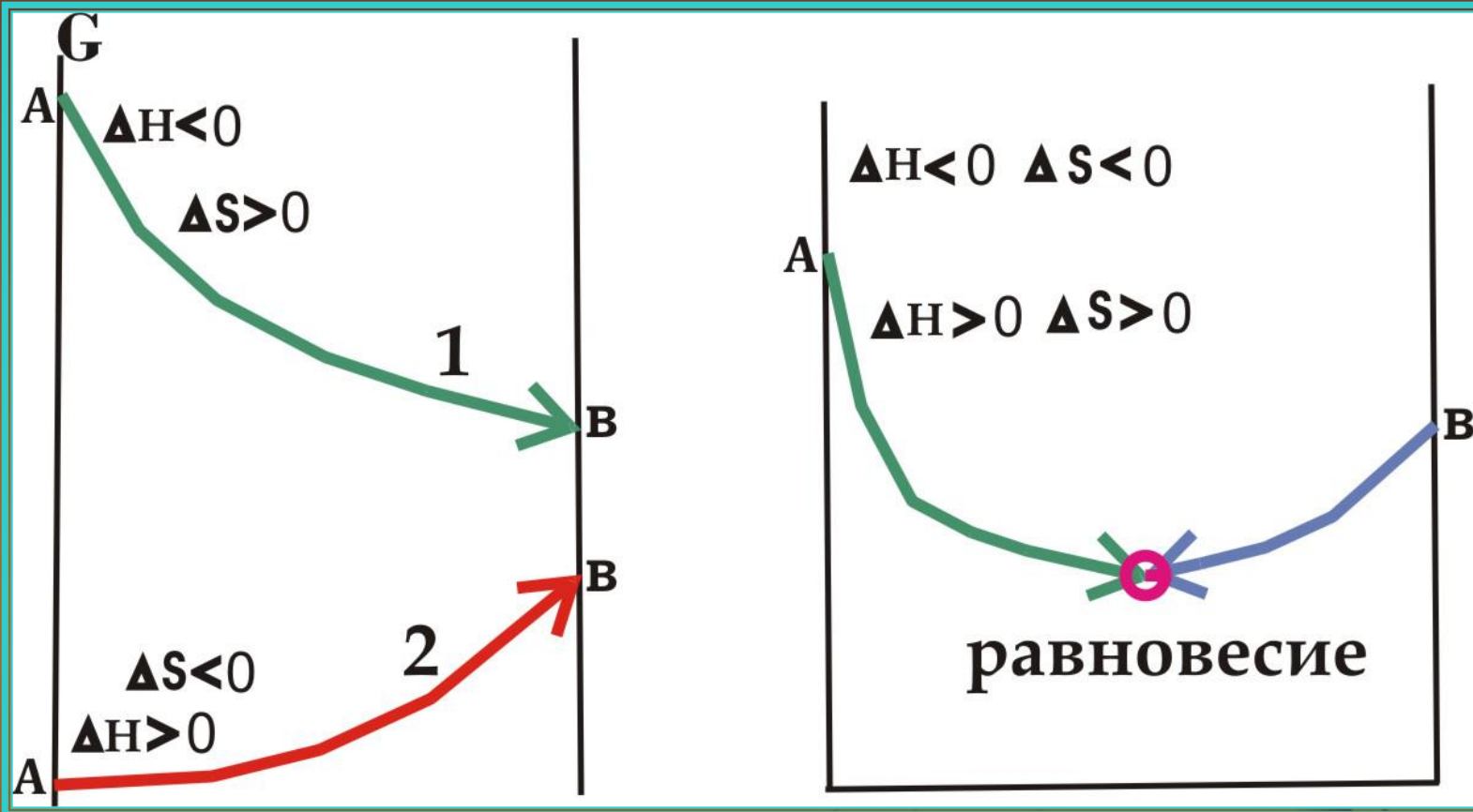
При $T=\text{const}$ и $P=\text{const}$ химические реакции могут протекать самопроизвольно только в направлении, при котором G системы \downarrow ($\Delta G < 0$).

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

Это возможно:

- 1) либо путем \downarrow энтальпии системы (тепловой энергии);
- 2) либо путем \uparrow энтропии системы.

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции:
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможно при любых температурах
+	-	+	Невозможно при любых температурах
-	-	\pm	Возможно при достаточно низких температурах
+	+	\pm	Возможно при достаточно высоких температурах



- 1 – процесс возможен
- 2 – процесс невозможен

Процесс возможно осуществить в обоих направлениях, т.е. он обратим и наступает равновесие

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА С КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ ОТСУТСТВИЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ ($\Delta G=0$) И ПОСТОЯННЫМ СОСТАВОМ СИСТЕМЫ ПРИ ДАННЫХ $T=\text{const}$ И $P=\text{const}$; количественно характеризуется константой равновесия K^0 :

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K^0$$

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K^0 = -2,3 RT \lg \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]$$

R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, K^0 – константа равновесия, p – давление.

$\Delta G^0 < 0$, когда $\lg K^0 > 0$, $K^0 > 1$, равновесие смещено в сторону продуктов реакции

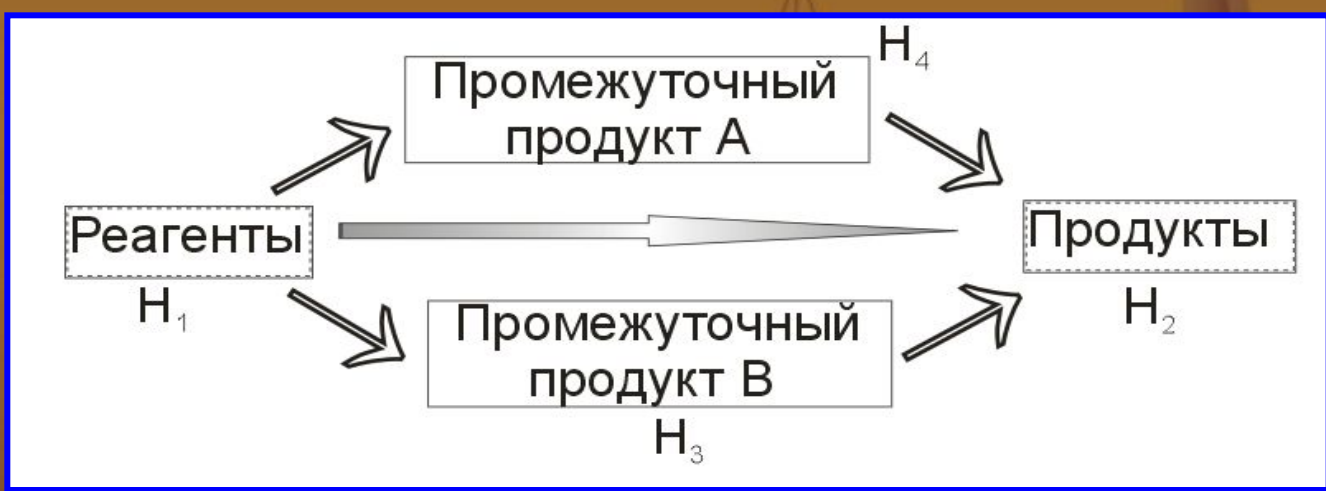
$\Delta G^0 > 0$, когда $\lg K^0 < 0$, $K^0 < 1$, равновесие смещено в сторону исходных реагентов

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОСНОВАНЫ НА ЗАКОНЕ ГЕССА:

Тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии и внутренней энергии системы) зависит только от начального и конечного состояния участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий.

$$\Delta H_p = -Q_p$$

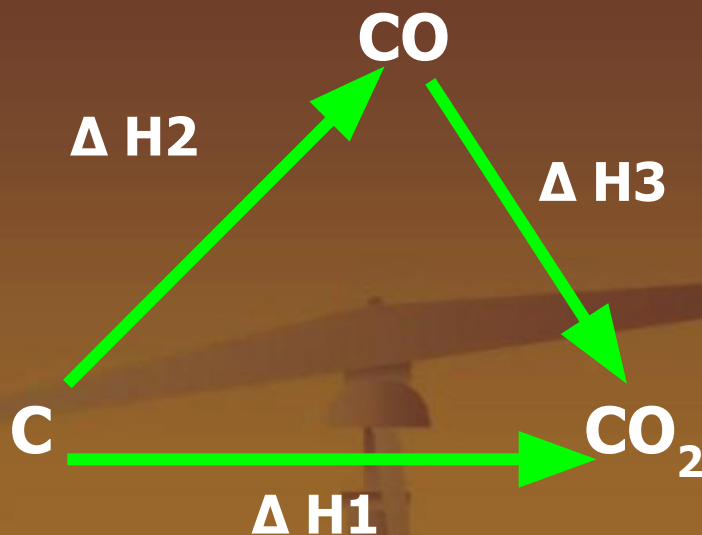
$$\Delta H^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{исх}}$$



Из состояния H_1 в состояние H_2 можно перейти разными путями:
 $H_2 - H_1 = (H_4 - H_1) + (H_2 - H_4) = (H_3 - H_1) + (H_2 - H_3)$. При этом результирующее изменение энтальпии системы все равно будет равно $H_2 - H_1$.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



Изменение энтропии и энергии Гиббса в реакциях также можно рассчитать по 3-му Гесса:

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}$$

$$\Delta G^0 = \sum \Delta_f G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta_f G^0_{\text{исх}}$$

Термохимические уравнения

сгорания:



кДж



кДж

Вычтем (2) из (1) и

получим:



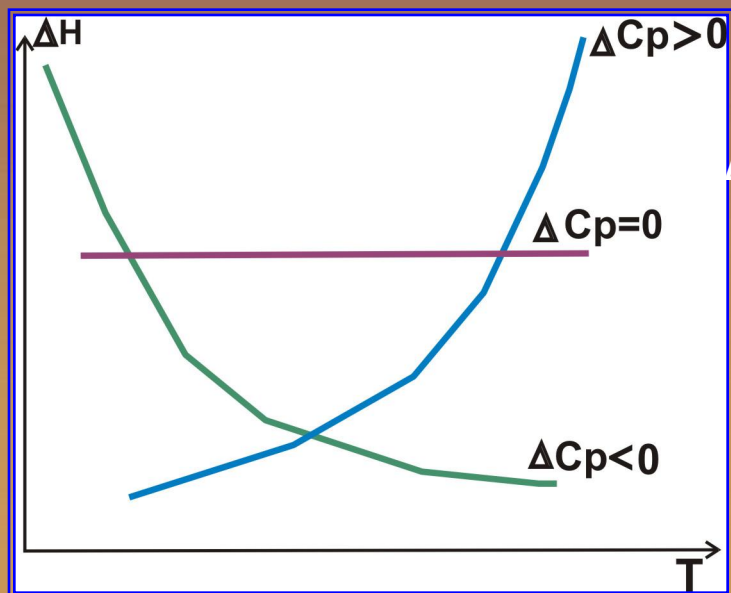
кДж

самопроизвольн

о



Энтальпия и энтропия зависят от температуры:



$$\Delta H_p = (cH_C + dH_D) - (bH_B + aH_A)$$

$(\partial H / \partial T) = C_p$ – теплоемкость при $P = \text{const}$, Дж/(моль·К)

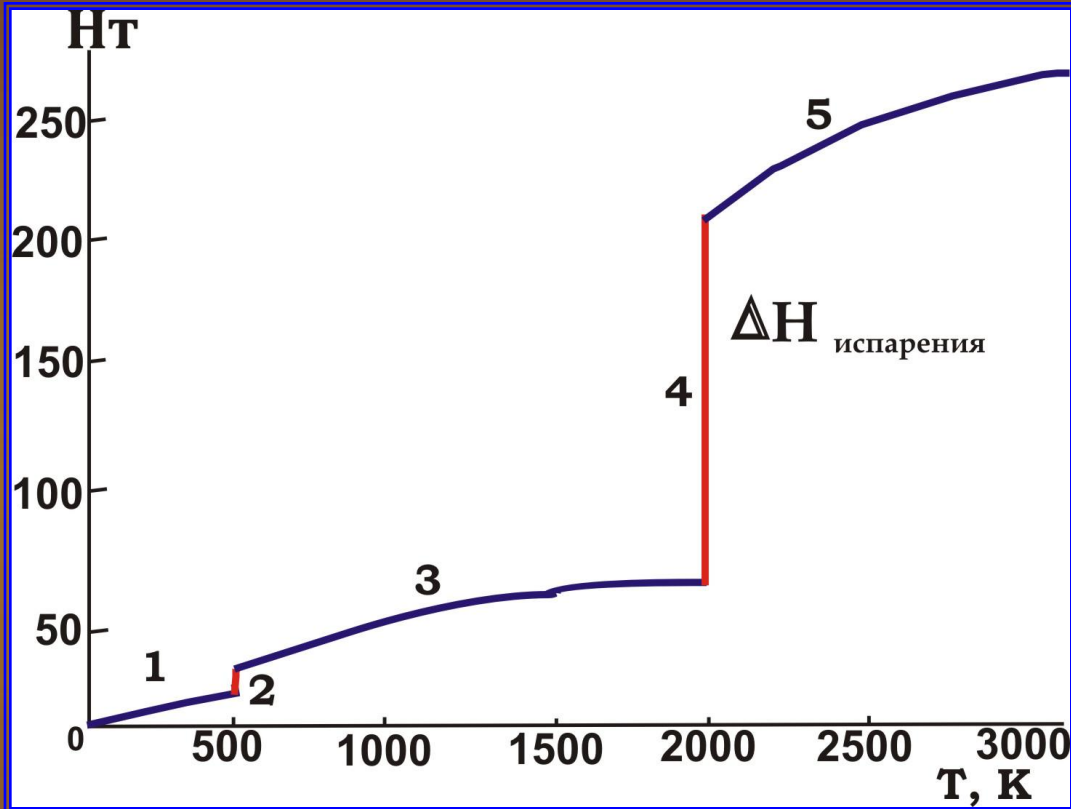
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = cC_{pC} + dC_{pD} - aC_{pA} - bC_{pB}$$

Для расчетов используют интегральную форму уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_p = \Delta H_{p298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

Энтальпия и энтропия фазовых переходов



Фазовые переходы:

- плавление
- испарение
- кристаллизация
- осаждение

1 – нагревание кристаллов, 2 – плавление, 3 – нагревание жидкости, 4 – испарение при кипении, 5 – нагревание пара.

ВЫВОД:

1. ЛЮБАЯ СИСТЕМА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УСЛОВИЙ ЕЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ (ВОЗДЕЙСТВИЕ ИЗ-ВНЕ) ПЕРЕСТРАИВАЕТСЯ (ИЗМЕНЯЕТСЯ) ТАКИМ ОБРАЗОМ, ЧТО УМЕНЬШАЕТСЯ ЕЕ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ G ($\Delta G < 0$)!!!!



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

2. ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ МОЖЕТ БЫТЬ УМЕНЬШЕНА:

- ЛИБО ЗА СЧЕТ УМЕНЬШЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ (ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ) СИСТЕМЫ

- ЛИБО ЗА СЧЕТ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭНТРОПИИ СИСТЕМЫ.