

Химическая термодинамика

Основные понятия и определения

- **Химическая термодинамика** – это раздел химии, изучающий взаимные превращения различных форм энергии при протекании химических процессов.
- **Термодинамическая система** (ТД система) – это тело или группа тел, отделённых от окружающей среды границей раздела.

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

- **Фаза** – это часть ТД системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами
- **Химический компонент** – это химически индивидуальная часть ТД системы (например, Fe, O₂, C).
Различают: **одно-, двух-, многокомпонентные системы.**
- **Гомогенная система** – система, состоящая из одной фазы (например: сахар растворённый в воде)
- **Гетерогенная система** – система, состоящая из нескольких фаз (песок + вода)

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

Изотермические процессы: $T = \text{const}$

Изобарные процессы: $P = \text{const}$

Изохорные процессы: $V = \text{const}$

Термодинамические функции – это характеристики состояния ТД системы, которые зависят от простых параметров:

U – внутренняя энергия;

H – энтальпия;

S – энтропия;

G – энергия Гиббса.

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

Внутренняя энергия

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

ΔU – изменение внутренней энергии

Абсолютное значение U измерить невозможно

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.

Энтальпия

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

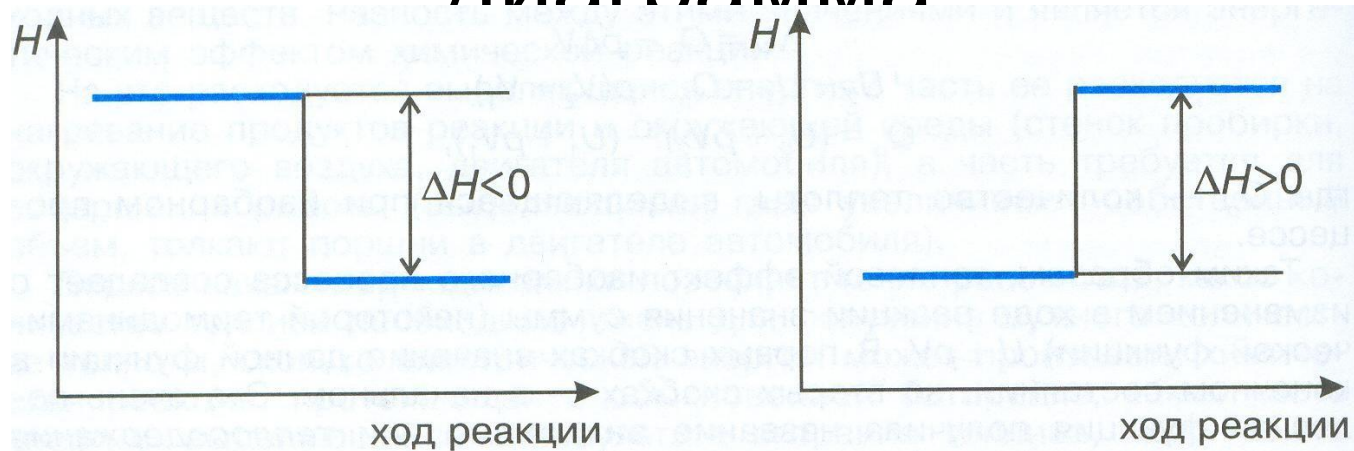
$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

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

$$Q_p = |\Delta H|$$

Тепловой эффект при постоянном давлении равен изменению энтальпии.

Энтальпийная диаграмма



$$Q = - \Delta H$$

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

Энтальпия – функция состояния ТД системы, характеризующая её теплосодержание

Стандартная энтальпия

Стандартная энтальпия (ΔH°) – изменение энтальпии реакции в стандартных условиях.

Стандартные условия

- Давление $1,013 \cdot 10^5$ Па
- Температура 298 К

Различают

```
graph TD; A[Различают] --> B[Стандартную энтальпию образования вещества]; A --> C[Стандартную энтальпию химической реакции];
```

Стандартную
энтальпию
образования
вещества

ΔH°

Стандартную
энтальпию
химической реакции

ΔH_r°

Стандартная энтальпия образования

вещества

ΔH_f° – количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании **одного**

моля

сложного вещества **из простых веществ** при стандартных условиях.

$[\Delta H_f^\circ] = \text{кДж/моль}$

ΔH_f° – справочная величина.

Энтальпии образования **простых веществ** в термодинамически устойчивом состоянии равны нулю.

Термохимические уравнения



Особенности термохимических уравнений:

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



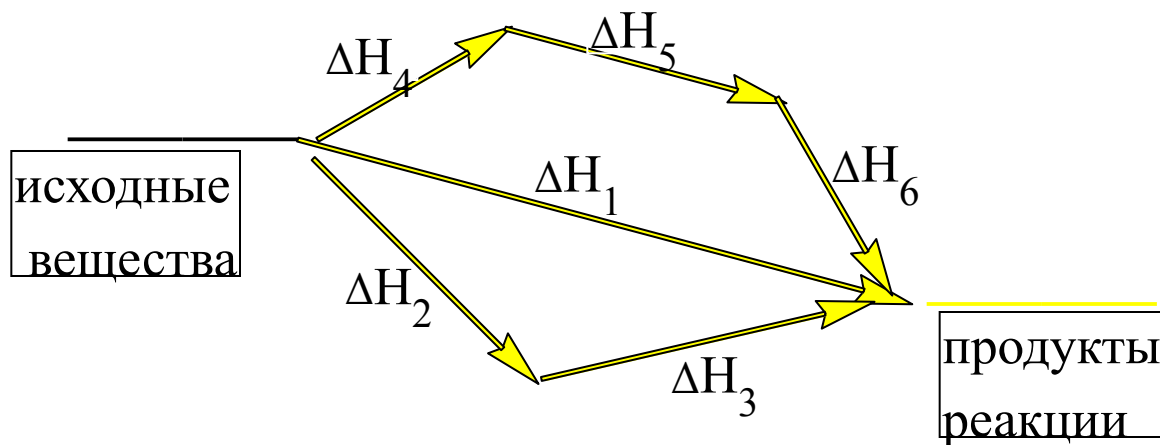
- возможны дробные коэффициенты.

Закон Гесса.

Энтальпия химической реакции.

•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.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Следствия из закона Гесса

1. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{прод.}) - \sum \Delta H_f^{\circ} (\text{исх. веществ})$$

Пример расчета

$$\begin{array}{cccccc} \Delta H_f^{\circ} & 266,7 & 0 & -393,5 & -241,8 & \text{кДж/моль} \\ & 2\text{C} & \text{H}_2 & + 5\text{O}_2 & = 4\text{CO} & + 2\text{H}_2\text{O} \\ \Delta H_r^{\circ} & = 2(-241,8) & + 4(-393,5) & - 2(266,7) & = & -2591 \text{ кДж} \end{array}$$

Энтропия. Второй закон термодинамики

Энтропия S – это мера беспорядка ТД системы.

В изолированной системе энтропия является критерием самопроизвольности процесса.

Процессы протекают самопроизвольно в направлении увеличения энтропии.

$\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно...

$\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно

$\Delta S = 0$ система находится в состоянии равновесия



S° – стандартная энтропия, Дж/моль·К
(в справочнике!)



Энтропия (S) есть логарифмическое выражение термодинамической вероятности существования системы.

$$S = k \cdot \ln W,$$

где k - постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К·моль.

$$[S] = \text{Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Термодинамическая вероятность (W) – это число способов реализации данного состояние системы.

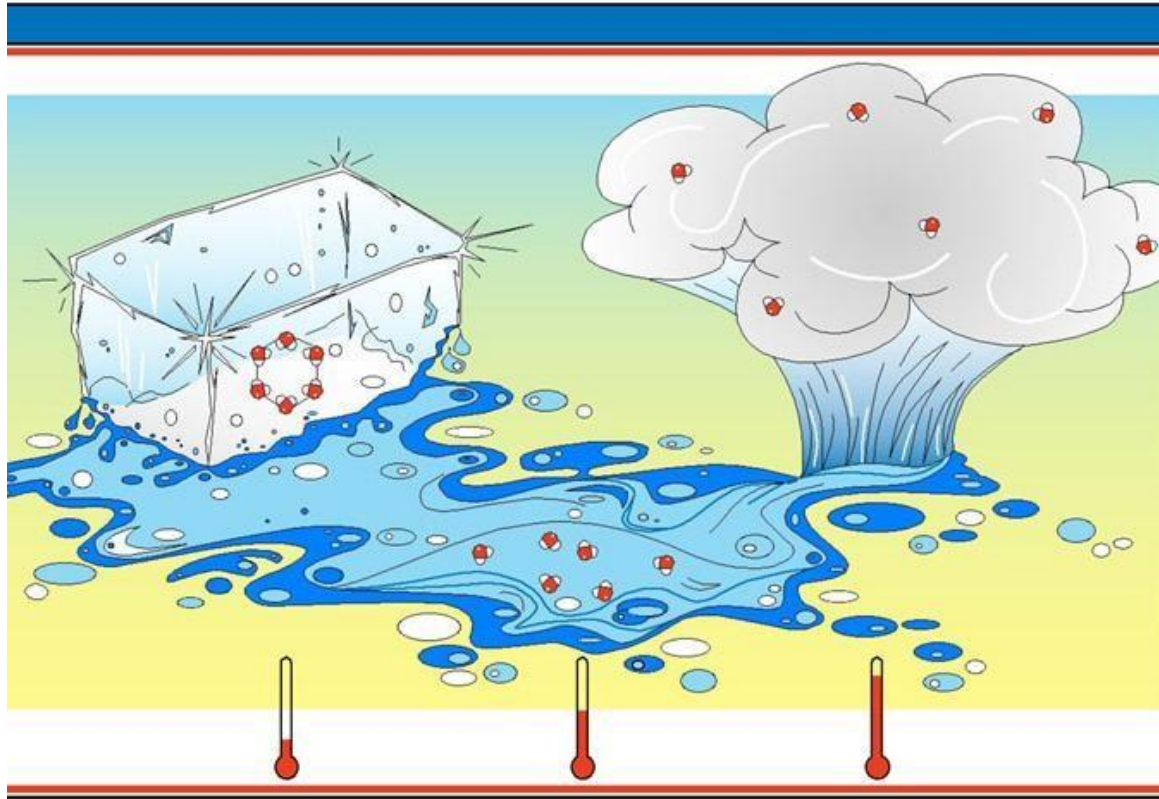
Термодинамическую вероятность можно рассчитать по формуле:

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}$$

N – общее число частиц;

n – число частиц в данном состоянии;

! – факториал



AGF

Третий закон термодинамики

Энтропия правильного кристалла стремится к 0 по мере приближения температуры к абсолютному 0

$$S^{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$$

- энтропия не может быть отрицательной величиной;
- можно определить абсолютные значения энтропии для различных веществ.

Энтропия является функцией состояния.

Изменение энтропии при протекании химической реакции рассчитывается также как изменение энтальпии, по закону Гесса:

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma S^\circ (\text{продуктов}) - \Sigma S^\circ (\text{исходных})$$

Закономерности изменения энтропии

Вещество	H ₂ O (к)	H ₂ O (ж)	H ₂ O (г)
S°, Дж/К·моль	39	70,1	188,7

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

Вещество	C (алмаз)	C (графит)	W
S°, Дж/К·моль	2,44	5,7	64,9

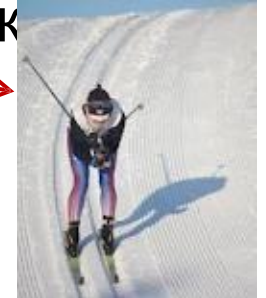
Направление протекания химических процессов.

Энергия Гиббса

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

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

$\Delta G < 0$ самопроизвольный процесс возможен, реакция протекает в прямом направлении



$\Delta G > 0$ **самопроизвольный процесс невозможен**, реакция не протекает в прямом направлении, но может протекать в обратном (если реакция обратимая).

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

$\Delta G > 0$ самопроизвольный процесс невозможен, реакция не протекает в прямом направлении, но может протекать в обратном (если реакция обратимая).

несамопроизвольный процесс



$\Delta G = 0$ система находится в состоянии

равновесия



Температурная зависимость энергии Гиббса

- Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$ реакции возможны при любых T
- Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ реакции невозможны при любых T
- Во всех других случаях знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

ΔG_r° – стандартная энергия Гиббса реакции.

ΔG_f° – стандартная энергия Гиббса образования вещества.

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

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

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 $\Delta G_f^\circ > 0$, то вещество термодинамически неустойчиво, его можно получить только косвенным путём.

Например: $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{Se}) = 19,7 \text{ кДж/моль}$

1) H_2Se - термодинамически неустойчиво.

2) Прямой синтез невозможен.