ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

- **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.

ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

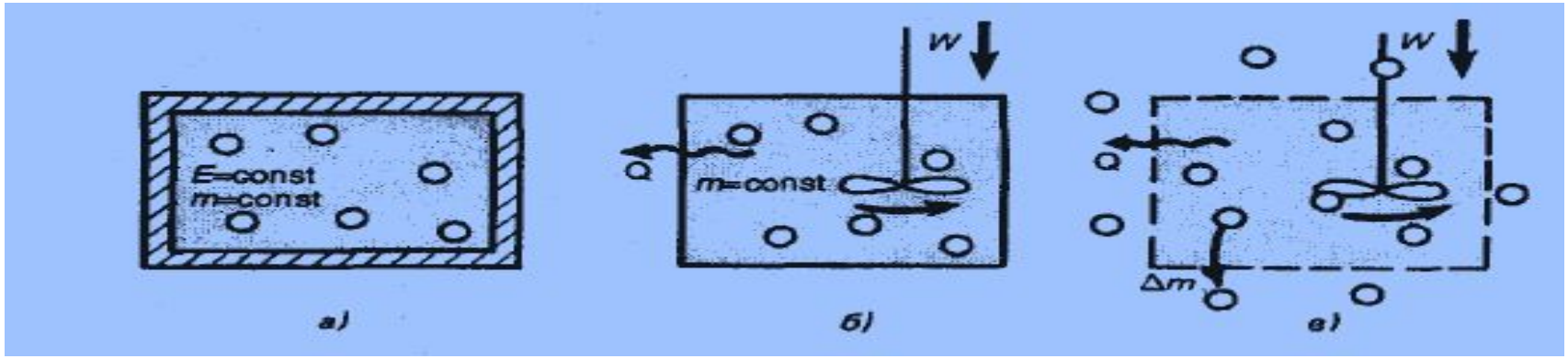
- **Система** – *це сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища*.
- **Фаза** – *це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей*.

- Термодинамічні системи (або просто системи) прийнято класифікувати за різними ознаками.

ЗА ХАРАКТЕРОМ ВЗАЄМОДІЇ З НАВКОЛИШНІМ СЕРЕДОВИЩЕМ

- **Відкрита** термодинамічна система - це система, яка обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.
- **Закрита ТС-** це система, яка обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією.
- **Ізольована ТС** - це система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією.

А)ІЗОЛЬОВАНА Б)ЗАКРИТА В)ВІДКРИТА



За фазовим складом системи поділяються на:
гомогенна система, що містить тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин
гетерогенна система, яка складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.

Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються *термодинамічними параметрами.*

Термодинамічні параметри – це *певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин приводить до зміни стану всієї системи.*
Термодинамічні параметри, можуть бути інтенсивними чи екстенсивними.
Інтенсивні параметри – це характеристики, значення яких не залежить від розміру системи, наприклад, температура, густина, концентрація, тиск.
Екстенсивні параметри – це ті термодинамічні параметри, що залежать від розміру системи. Їх значення складаються з відповідних значень окремих підсистем, наприклад: маса, об’єм, кількість речовини, потужність.

Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

ізобаричні (**P** = const);

ізохоричні (**V** = const);

ізотермічні (**T** = const);

адіабатичні (**Q**=const).

При сталості двох параметрів процес належить до *комбінованих*; наприклад:

і*зобарно-ізотермічний* процес, якщо **P,T** = const.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану**

Застосовуються такі термодинамічні функції:

внутрішня енергія U,

ентальпія H,

ентропія S

енергія Гіббса G

ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

- **Внутрішня енергія** – *це функція стану, яка складається з усіх видів енергії системи*.
- Внутрішня енергія залежить тільки від стану системи, тому *неможливо виміряти її абсолютне значення*, однак можна встановити її змінення ΔU
- при переході системи з одного стану в інший:
- $\Delta U = U_2 - U_1$
- де $\mathbf{U_2}$ і $\mathbf{U_1}$ – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у [кДж/моль].

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Теплота Q, що поглинається системою, йде на зміну її внутрішньої енергії (ΔU) і на виконання системою роботи (A).

$$Q = \Delta U + A$$

$$A = p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V; \qquad Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

U + pV позначається H. H – ентальпія.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ТЕРМОХІМІЯ

- **Термохімія** – *це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень*.
- Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.
- **Термохімічні рівняння** – *це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини*.
- Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений.
- В термохімічних рівняннях дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися для однієї з вихідних або кінцевих речовин.

- Стандартні умови в термохімії: **P = 101325 Па, T = 25°C = 298 K** , звідси позначають стандартний тепловий ефект - ΔH^0_{298}.

$[\Delta H^0_{298}]$ = [кДж/моль]

Термохімічне рівняння

$H_{2(г.)} + ½O_{2(г.)} = H_2O_{(р)}$, ΔH^0_{298}=-285,83 кДж/моль

- $H_2 + ½ O_2 = H_2O_{(г)}$, $\Delta H^0 298$ = –241,8кДж,
- **Закон Гесса**

<u>Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від проміжних стадій процесу, а лише від початкового і кінцевого стану реагуючих речовин.</u>

- Наприклад. Одержання CO_2
- I спосіб: 1)$C_{(тв.)} + O_{2(г.)} = CO_{2\ (г.)}$ $\Delta H_{1\ утв}(CO_2) = -393{,}6$ кДж/моль
- II спосіб: 2) $½O_{2(г.)} + C_{(тв.)} = CO_{(г.)}$ $\Delta H_2 = ?$

  3) $CO_{(г.)} + ½O_{2\ (г.)} = CO_{2\ (г.)}$ $\Delta H_3 = -283{,}1$ кДж

Рішення:

(1) – (3) = (2); $C_{(тв.)} + O_{2(г.)} - CO_{(г.)} - ½O_{2(г.)} = CO_{2(г.)} - CO_{2(г.)}$

$C_{(тв.)} - CO_{(г.)} + ½O_{2\ (г.)} = 0$

$C_{(тв.)} + ½O_{2(г.)} = CO_{(г.)}$

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

Наслідок із закону Гесса.

- **<u>Тепловий ефект хімічного рівняння дорівнює сумі теплот утворення одержаних речовин (продуктів реакції) за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин.</u>**

$$\Delta H_{х.р.} = \sum \Delta H^{прод}_{утв} - \sum \Delta H^{вих}_{утв}$$

- ΔH^0_{298} (простої реч.) = 0 кДж/моль

- Наприклад для реакції:

$2NaOH_{(р.)} + CO_{2(г.)} = Na_2CO_{3(тв.)} + H_2O_{(р.)}$

$\Delta H^0_{298} = ?$

$\Delta H^0_{298хр} = ((\Delta H^0_{298}(Na_2CO_3) + \Delta H^0_{298}(H_2O)) - ((\Delta H^0_{298}(CO_2) + 2\Delta H^0_{298}(NaOH)) = -1129 - 285,8 + 2 \cdot 426,8 + 393,6 = -165$ Кдж/моль

- **Закон Лавуазьє Лапласа**

<u>Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу на прості речовини із зворотнім знаком.</u>

$H_{2(г.)} + ½O_{2(г.)} = H_2O_{(р.)}$, $\Delta H^0_{298} = -285,6$ кДж/моль

- ΔH^0_{298} (розкл.) = +285,6 кДж/моль

- Задача. Складіть термохімічне рівняння і обчисліть стандартну ентальпію утворення SO_2 , якщо при горінні 8 г сірки виділилось -74,225 кДж тепла.
- Рішення: $S_{(т)} + O_{2\ (г)} = SO_{2(г)} - \Delta H^0_{298}$
- $\Delta H^0_{298(х.р.)} = \Delta H^0_{f298}(SO_{2(г)})$

8 г S --- -74,225 кДж

32 г/моль S --- -***X*** кДж/ моль, ***X*** = $\Delta H^0_{f298}(SO_{2(г)})$

$$X = \frac{32 \cdot (-74.225)}{8} = -296.9 кДж / моль$$

- Задача. Визначити стандартну ентальпію утворення PH_3, виходячи з рівняння:

$2PH_{3(Г)} + 4O_{2(Г)} = P_2O_{5(к)} + 3H_2O_{(р)}$;

$\Delta H^0_{298(х.р.)} = -2360$ кДж

Рішення:

$\Delta H^0_{298(х.р.)} = ((\Delta H^0_{298}(P_2O_5) + 3 \cdot \Delta H^0_{298}(H_2O)) - (2 \cdot (\Delta H^0_{298}(PH_3) + 0))$;

$-2360 = (-1492 + 3 \cdot (-285{,}8)) - 2 \cdot \boldsymbol{X}$

$$X = \frac{-1492 - 857{,}4 + 2360}{2} = 5{,}3 кДж / моль$$

ЗАДАЧА

- Скласти термохімічне рівняння реакції згоряння етанолу, якщо відомо, що при спалюванні 4,6г C_2H_5OH виділяється 136,7 кДж теплоти.
- ***Розв'язок***. Для складання термохімічного рівняння необхідно обчислити тепловий ефект реакції у розрахунку на 1моль C_2H_5OH. Знайдемо кількість речовини етанолу:
- $n(C_2H_5OH) = m/M = 4{,}6г/46\ г/моль = 0{,}1моль$.
- Відповідно до умови задачі кількість теплоти $\Delta H_x = 136{,}7кДж$ виділяється, коли згорає 0,1 моль спирту, тоді тепловий ефект реакції
- $\Delta H = -\Delta H_x / n = -137/0{,}1 = -1370$ кДж/моль.
- Термохімічне рівняння реакції має вигляд:
- $C_2H_5OH(р)+3O_2(г)=2CO_2(г)+3H_2O(р)$ - $\Delta H^0_{х.р} = -1370кДж$

ЕНТРОПІЯ (S)

- **Самочинні процеси** – *це такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні. Рушійними силами самочинного перебігу* процесів є два фактори:
- прагнення системи до мінімуму енергії;
- прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану.
- Для оцінки ступеня невпорядкованості системи введено спеціальну термодинамічну функцію – *ентропію* ***S***.
- **Ентропія** – *це термодинамічна функція, яка є мірою невпорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи*. Основною властивістю ентропії є її збільшення

ЯКІСНА ОЦІНКА ЗМІНИ ЕНТРОПІЇ

- *Ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах,* $S_{газ} > S_{рід} > S_{тв}$
- *Ентропія зростає, якщо внаслідок процесу збільшується кількість молей газу.*
- З поняттям *ентропія* пов'язаний другий закон термодинаміки
- **Другий закон термодинаміки**: *в ізольованих системах самочинно перебігають тільки ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.*

НЕ ЗДІЙСНЮЮЧИ РОЗРАХУНКІВ, УСТАНОВІТЬ ЗНАК ΔS°_{298} НАСТУПНИХ ПРОЦЕСІВ:

- 1) $2NH_3$ (г.) = N_2 (г.) + $3H_2$ (г.)
- 2) CO_2 (к.) = CO_2 (г.)
- 3) 2NO (г.) + O_2 (г.) = $2NO_2$ (г.)
- 4) $2H_2S$ (г.) + $3O_2$ (г.) = $2H_2O$ (р.) + $2SO_2$ (г.)
- 5) $2CH_3OH$ (г.) + $3O_2$ (г.) = $4H_2O$ (г.) + $2CO_2$ (г.)
- 6) кристалізація рідкої сталі
- 7)танення льоду;
- 8) кипіння води;
- 9)фільтрація мутного розчину.

- **ΔS** – ентропія, кількісна міра безпорядуку в системі. [S] = [Дж/(моль ·К)]

$$\Delta S_{х.р.} = \sum \Delta S_{утв}^{прод} - \sum \Delta S_{утв}^{вих}$$

- **Задача.** На основі довідникових даних щодо значень ентропії відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.
- ***Розв'язок***. Реакція конверсії метану
- $CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$.
- $\Delta S^0_{298} = S^0_{298}(CO) + 3S^0_{298}(H_2) - S^0_{298}(CH_4) - S^0_{298}(H_2O) = 197{,}54 + 3 \cdot 130{,}58 - 186{,}19 - 188{,}70 = +214{,}39$ Дж/(моль ·К)

.

ЕНЕРГІЯ ГІББСА

- Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об’єднує функція, яка називається ***енергією Гіббса*** (ΔG) і дорівнює:
- $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
- Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].

НАПРЯМ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

- ΔG *є* ***критерій самочинного перебігу хімічної реакції****, тому знак перед чисельним значенням* ΔG *(«+» чи «–») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного протікання реакції.*
- **ΔG<0** свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є *принципово можливим*.
- **ΔG>0** є умовою *неможливості* самочинного протікання прямої реакції за даних умов.
- **ΔG=0** можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотному напрямку, тобто система перебуває у *стані рівноваги*.

ΔG^0_{298} (ПРОСТОЇ РЕЧ.) = 0

- *Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається* ***стандартна енергія Гіббса хімічної реакції***
- ***Енергія Гіббса хімічної реакції*** *обчислюється як сума енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:*

$$\Delta G_{х.р.} = \sum \Delta G^{прод}_{утв} - \sum \Delta G^{вих}_{утв}$$

ЗАДАЧА. ОБЧИСЛІТЬ, ЧИ МОЖЕ МАГНІЙ ГОРІТИ В АТМОСФЕРІ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ПРИ Т = 298 К. СТАНДАРТНІ ЕНЕРГІЇ ГІББСА УТВОРЕННЯ РЕЧОВИН, $\Delta_F G^0_{298}$, КДЖ/МОЛЬ: CO_2 = -394,4; MGO = -596,6; $C_{ТВ.}$ = 0.

- Зміна енергії Гіббса ΔG дозоляє зробити висновок про принципову можливість хімічної реакції
- зміна стандартної енергії Гіббса реакції дорівнює сумі стандартних енергій Гіббса утворення кінцевих речовин мінус сума стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:
- $\Delta G^{\circ}_{298} = \sum\Delta_f G^0_{298кін} - \sum\Delta_f G^0_{298вих}$;
- $\Delta G^{\circ}_{298} = 2\Delta_f G^0_{298}(MgO) - \Delta_f G^0_{298}(CO_2) =$
- $= -2\cdot569{,}6 - (-394{,}4) = -744.8$ кДж/моль
- $\Delta G < 0$, реакція принципово можлива.
- $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$

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

- Екзотермічні реакції($\Delta H<0$) завжди перебігають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія$\Delta S>0$. $\Delta G<0$
- Якщо у результаті екзотермічної реакції($\Delta H<0$) ентропія зменшується($\Delta S<0$), то за умов низьких температур ($|\Delta H|>|T\Delta S|$) і $\Delta G<0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку
- Ендотермічна реакція($\Delta H<0$), у результаті якої зменшується ентропія($\Delta S<0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G>0$
- Якщо внаслідок ендотермічної реакції($\Delta H>0$) збільшується ентропія системи($\Delta S>0$), то за низьких температур, коли ($|\Delta H|>|T\Delta S|$), самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G>0$), а за високих температур ($\mathbf{T>T_{рівн}}$) пряма реакція перебігає самочинно.

ВИЗНАЧИТИ, ЧИ ОТРИМАННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ І ПРИ ЯКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ВИСОКИХ ЧИ НИЗЬКИХ) МОЖУТЬ В СТАНДАРТНИХ УМОВАХ ПРОТІКАТИ САМОЧИННО:

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

- а) $2N_2$ (г.) + O_2 (г.) = $2N_2O$ (г.), $\Delta H^\circ_{298} > 0$
- б) N_2 (г.) + O_2 (г.) = 2NO (г.), $\Delta H^\circ_{298} > 0$
- в) 2NO (г.) + O_2 (г.) = $2NO_2$ (к.) $\Delta H^\circ_{298} < 0$
- г) NO (г.) + NO_2 (г.) = N_2O_3 (к.) $\Delta H^\circ_{298} < 0$
- д) N_2 (г.) + $2O_2$ (г.) = $2NO_2$ (г.) $\Delta H^\circ_{298} > 0$

Стандартна ентальпія утворення ΔH°(298), ентропія S°(298) і енергія Гиббса утворення ΔG°(298) деяких речовин

Речовина	ΔH^o_{298}, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль·К	ΔG^o_{298}, кДж/моль
1	2	3	4
Прості речовини			
$Ag_{(г)}$	0	42,55	0
$Al_{(т)}$	0	28,33	0
$Br_{(г)}$	0	152,21	0
$C_{(графіт)}$	0	5,74	0
$Cl_{(г)}$	0	222,95	0
$Cu_{(т)}$	0	33,14	0
$Fe_{(т)}$	0	27,15	0
$H_{2(г)}$	0	130,52	0
$Hg_{(р)}$	0	75,90	0
$Mg_{(т)}$	0	32,68	0
$N_{2(г)}$	0	191,50	0
$O_{2(г)}$	0	205,04	0
$S_{(т\ ромб.)}$	0	32,9	0
$Ti_{(т)}$	0	30,6	0
Хімічні сполуки			
$Ag_2O_{(т)}$	-31,1	121,0	-11,3
$AgNO_{3(т)}$	-124,5	140,9	-33,6
$Al_2O_{3(т)}$	-1676	49,9	-1582
$Al_2(SO_4)_{3(т)}$	-3442	239,2	-3101
$B_2H_{6(г)}$	38,5	232,0	+89,6
$BaCO_{3(т)}$	-1202	112,1	-1164,8
$BaO_{(т)}$	-553,54	70,29	-525,84

Речовина	ΔH^o_{298}, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль·К	ΔG^o_{298}, кДж/моль
$HCl_{(г)}$	-92,31	186,79	-95,30
$H_2O_{(т)}$	-291,85	(39,33)	-
$H_2O_{(р)}$	-285,83	69,95	-237,23
$H_2O_{(г)}$	-241,81	188,72	-228,61
$H_2O_{2(р)}$	-187,8	109,5	-120,4
$HCN_{(г)}$	135,0	113,1	125,5
$H_2SO_{4(р)}$	-813,99	156,9	-690,14
$HNO_{3(р)}$	-173,00	156,16	-79,90
$HgCl_{2(т)}$	-229,00	242,3	-197,4
$HgO_{(т)}$	-90,9	70,29	-58,6
$HgS_{(т)}$	-59,0	82,4	-51,4
$KCl_{(т)}$	-436,68	82,55	-408,93
$K_2Cr_2O_{7(т)}$	-2067,27	291,21	-1887,85
$KMnO_{4(т)}$	-828,89	+171,54	-729,14
$KNO_{3(т)}$	-493,2	132,93	-393,1
$K_2SO_{4(т)}$	-1433,69	175,56	-1316,04
$MnO_{2(т)}$	-521,49	53,14	-466,68
$MgC_{(т)}$	-601,49	27,07	-569,27
$MgSO_{4(т)}$	-3089,50	348,1	-2635,1
$NH_{3(г)}$	-46,2	192,5	-16,1
$NH_4Cl_{(т)}$	-314,2	94,5	-203,2
$N_2H_{4(г)}$	-50,50	12,1	149,2
$NaBr_{(т)}$	-151,86	62,1	-
$NO_{(г)}$	91,26	210,64	87,58
$NO_{2(г)}$	33	240,2	51,5