

Лекция 1

Химическая термодинамика: основные понятия и определения. Энтальпия. Закон Гесса. Расчет энтальпий реакций. Самопроизвольные процессы. Энтропия.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

- 1) Изучает возможность протекания химического процесса
- 2) Определяет условия протекания химического процесса

Основные понятия

СИСТЕМА — часть вселенной, выделенная с помощью реальных или мысленных границ.

ВНЕШНЯЯ СРЕДА — все, что находится вне системы.

СИСТЕМА + ВНЕШНЯЯ СРЕДА = ВСЕЛЕННАЯ

Компоненты — вещества, образующие систему, количества которых можно менять независимо друг от друга.

Раствор NaCl

Компоненты H_2O и $NaCl$

Состоит из молекул H_2O , ионов Na^+ и Cl^-

СИСТЕМА

Гомогенная – состоит из одной фазы

Гетерогенная – состоит из нескольких фаз

ФАЗА — часть системы, которая отделена от других частей поверхностью раздела. Внутри фазы свойства изменяются непрерывно, на поверхности раздела между фазами — скачком.

Открытая - обменивается энергией и веществом с внешней средой

Закрытая - обменивается энергией, но не обменивается веществом

Изолированная - не обменивается ни энергией, ни веществом

СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

- **Экстенсивные** зависят от размера системы (m, V)
- **Интенсивные** не зависят от размера системы (p, T, ρ, C)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Энтальпия

U — внутренняя энергия системы

ΔU — изменение внутренней энергии системы в процессе

Q — тепловой эффект процесса

A — механическая работа расширения/сжатия ($A = p \cdot \Delta V$)

$$Q + A + \Delta U = 0$$

$const V$

$$A = 0$$

$$Q_v = -\Delta U$$

$const p$

$$Q_p = -\Delta U - p \cdot \Delta V = -\Delta (U + p \cdot V) \rightarrow \text{энтальпия } H$$

СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

- **Экстенсивные** зависят от размера системы (m, V)
- **Интенсивные** не зависят от размера системы (p, T, ρ, C)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Энтальпия

Энтальпия процесса ΔH – тепловой эффект процесса, измеренный **при постоянном давлении** ($p_{нач.} = p_{кон.}$)

Экзотермический процесс

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

Эндотермический процесс

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

const V

$$A = 0$$

$$Q_v = -\Delta U$$

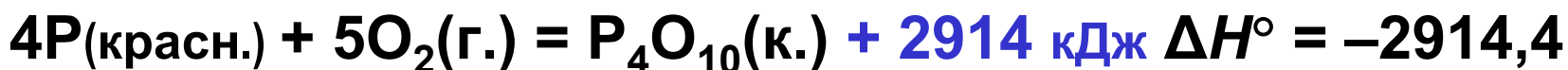
const p

$$Q_p = -\Delta U - p \cdot \Delta V = -\Delta H$$

Термохимические уравнения



кДж

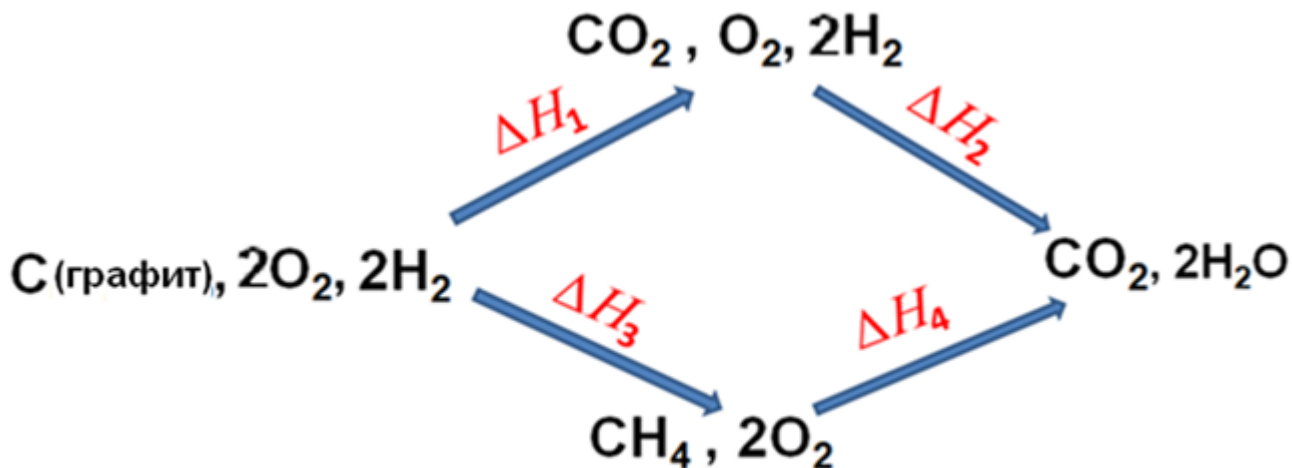
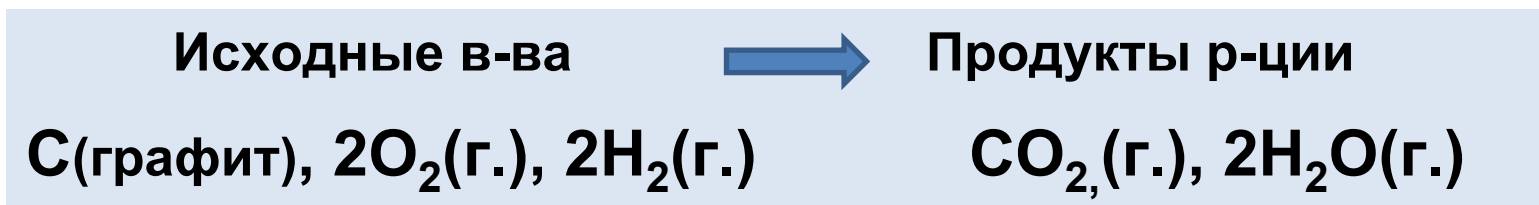


кДж

1. *Агрегатное состояние*
2. *Полиморфная модификация*
3. *Тепловой эффект или энтальпия*

ЗАКОН ГЕССА

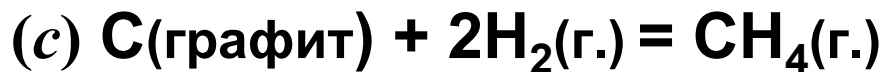
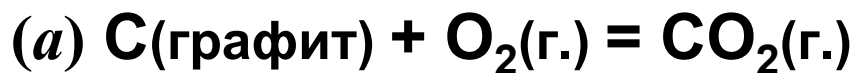
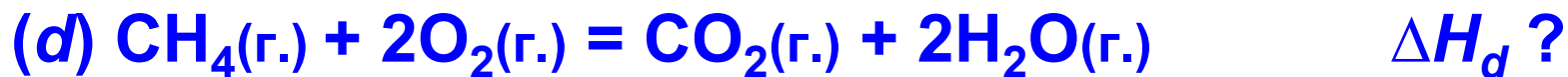
1. Энтальпия химического процесса не зависит от его пути, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции



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

ЗАКОН ГЕССА

2. Энтальпия химического процесса определяется энтальпиями тех реакций, комбинируя которые можно получить этот процесс



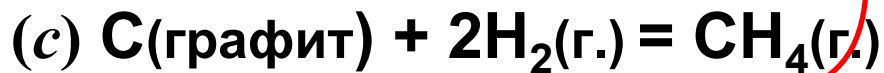
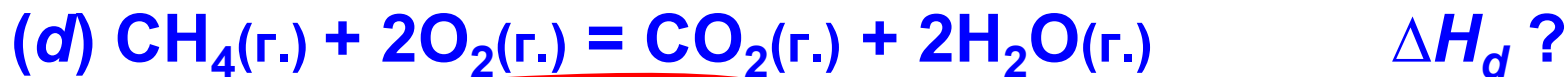
ΔH_a
 ΔH_b
 ΔH_c } определены

$$(d) = (a) + 2 \cdot (b) - (c)$$

$$\Delta H_d = \Delta H_a + 2 \cdot \Delta H_b - \Delta H_c$$

ЗАКОН ГЕССА

2. **Энтальпия химического процесса определяется энтальпиями тех реакций, комбинируя которые можно получить этот процесс**



Реакция образования вещества

из простых веществ образуется 1 моль сложного вещества

$$(d) = (a) + 2 \cdot (b) - (c)$$

$$\Delta H_d = \Delta H_a + 2 \cdot \Delta H_b - \Delta H_c$$

Стандартное состояние вещества

Стандартное состояние вещества – состояние данного вещества в чистом виде при заданной температуре и давлении 1 атм

25°C

H₂ – г, p = 1 атм

I₂ – к, p = 1 атм

H₂O – ж, p = 1 атм

150°C

H₂ – г, p = 1 атм

I₂ – ж, p = 1 атм

H₂O – г, p = 1 атм

Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^\circ$ — энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества в **стандартном состоянии** из соответствующих простых веществ, также взятых **в стандартном состоянии**.

$\Delta_f H^\circ_{298}$ — табулированы

KBrO₃(к.) $\Delta_f H^\circ_{298} = -376,1$ кДж/моль

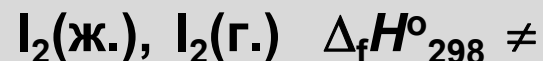
K(к.) + 1/2Br₂(ж.) + 3/2O₂(г.) = KBrO₃(к.)

Стандартное состояние вещества

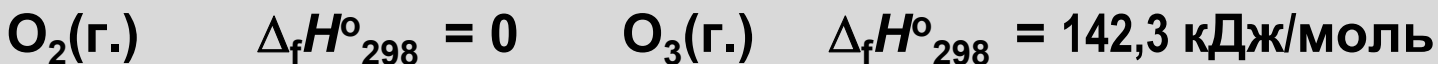
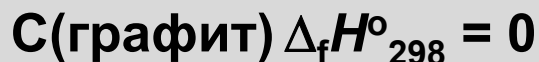
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ простого вещества **в стандартном состоянии** равна нулю.

Условились!

1. Равной нулю считать энтальпию образования простого вещества в стандартном состоянии при 25°C (298K)



2. Если элемент образует несколько простых веществ равной нулю считается стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ только одного из них (*наиболее распространенного при 298 K (25°C)*)



Исключение: Р(белый) (не является наиболее распространенной и устойчивой формой фосфора при 298 K) $\Delta_f H^\circ_{298} = 0$

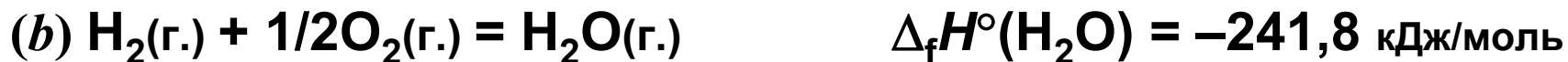
ЗАКОН ГЕССА

3. Энтальпия реакции определяется как разность энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta_r H = \sum j_{\text{прод.}} \Delta_f H_{\text{прод.}} - \sum i_{\text{исх.в-в.}} \Delta_f H_{\text{исх.в-в.}}$$



кДж/моль



$$(d) = (a) + 2 \cdot (b) - (c)$$

$$\Delta H^\circ_d = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) =$$

$$-393,5 + 2 \cdot (-241,8) - (-74,8) - 2 \cdot 0 = -901,3 \text{ кДж/моль}$$

Стандартное состояние вещества

Для растворенного вещества

Условились!

1. Стандартное состояние 1 М *идеальный раствор*

2. Для иона $\text{H}^+(\text{p.})$ $\Delta_f H^\circ = 0$



$$\Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{p.})) = -485,65 \text{ кДж/моль}$$

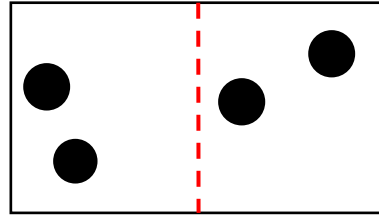
$$\Delta_f H^\circ (\text{HCOOH}(\text{p.})) = -485,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{дис.}} H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{p.})) + \Delta_f H^\circ (\text{H}^+(\text{p.})) - \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}(\text{p.}))$$

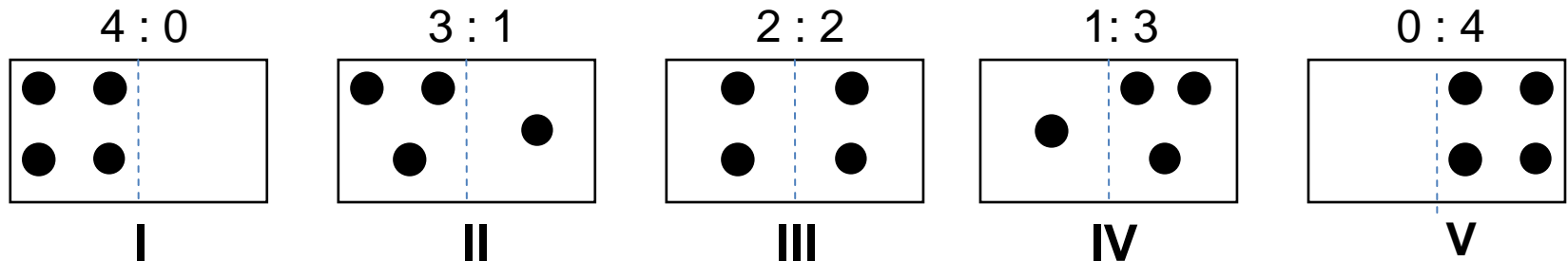
$$= -485,65 + 0 - (-485,2) = \underline{\underline{-0,45}} \text{ кДж/моль}$$

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА – ящик (изолированная система), в котором содержатся **4 молекулы газа** (одинаковые и неразличимые).



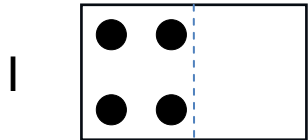
ВАРИАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА ПО ПОЛОВИНКАМ ЯЩИКА (МАКРОСОСТОЯНИЯ)



Макросостоянием называют состояние системы, которое можно охарактеризовать определенными, реально наблюдаемыми параметрами (T , p , *состав*).

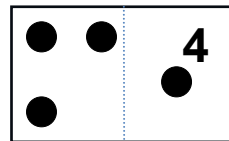
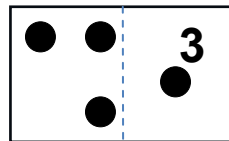
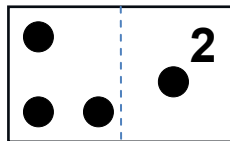
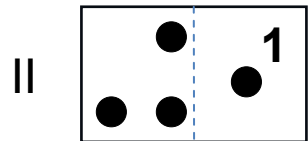
САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

СПОСОБЫ РЕАЛИЗАЦИИ МАКРОСОСТОЯНИЙ (МИКРОСОСТОЯНИЯ)

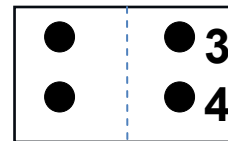
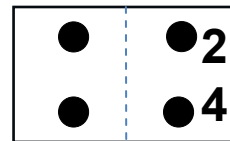
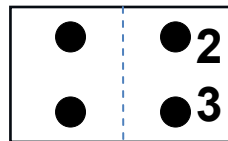
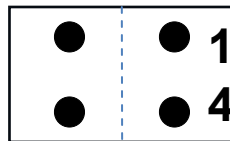
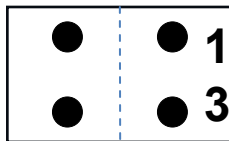
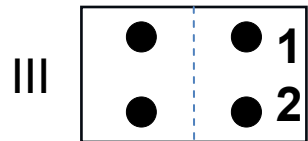


$$W = 1$$

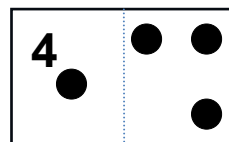
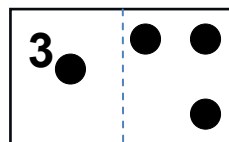
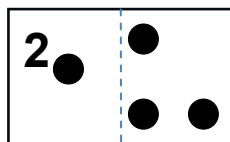
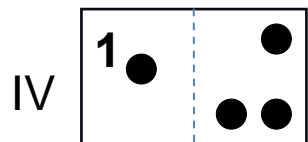
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ W – число способов (микросостояний), которым реализовано макросостояние



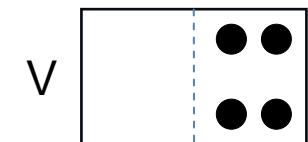
$$W = 4$$



$$W = 6$$



$$W = 4$$



$$W = 1$$

$$W(I) + W(II) + W(III) + W(IV) + W(V) = 16$$

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы от состояния с **низкой** термодинамической вероятностью к состоянию с **высокой** термодинамической вероятностью являются **самопроизвольными**.

Число шариков модели, N	Распределение N : 0	Распределение N/2 : N/2
4	1	6
8	1	70
12	1	924
16	1	12870

$$W(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

N - число частиц в системе, **n** - число частиц в одной из половинок ящика

ЭНТРОПИЯ

$$S = k \cdot \ln W \quad (\text{Дж/К})$$

k — константа Больцмана $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

Энтропия — экстенсивная величина (m , V)

В самопроизвольных процессах энтропия возрастает

- Энтропия ↑
1. При нагревании системы (p -const).
 2. При фазовых переходах $S_{\text{ТВ}} < S_{\text{Ж}} < S_{\text{Г}}$.
 3. При образовании газа или увеличении числа моль газообразных веществ.
 4. При растворении твердого вещества.

ЭНТРОПИЯ

В таблицах S° , Дж/(К·моль)

Энтропии веществ в ст. состоянии при 298 К

Вещество	S° , Дж/(К·моль)
C(алмаз)	2,4
C(графит)	5,7
O ₂ (г.)	205,0
O ₃ (г.)	238,8
CH ₄ (г.)	186,3
C ₂ H ₆ (г.)	229,4

Энтропии ионов в 1М растворе при 298 К

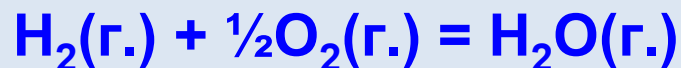
Ион	S° , Дж/(моль ·К)
H ⁺	0
CH ₃ COO ⁻	87,6
PO ₄ ³⁻	-221,4

ЭНТРОПИЯ

Энтропия химической реакции

$$\Delta_r S = \sum_j \text{прод.} S_{\text{прод.}} - \sum_i \text{исх. в-в} S_{\text{исх. в-в}}$$

Реакция образования H_2O_g



$$S^\circ, \text{ Дж/К}\cdot\text{моль} \quad 130,6 \quad 205 \quad 188,7 \quad > 0$$

$$\Delta_r S^\circ = 188,7 - 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -44,4 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль} < 0$$

Растворение NaCl:



$$S^\circ, \text{ Дж/К}\cdot\text{моль} \quad 72,1 \quad 58,9 \quad 56,5$$

$$\Delta_{\text{дис.}} S^\circ = S^\circ(\text{Cl}^-(\text{р.})) + S^\circ(\text{Na}^+(\text{р.})) - S^\circ(\text{NaCl}(\text{р.})) =$$

$$= 56,5 + 58,9 - 72,1 = 43,3 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$$