

Лекция 8

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

План лекции

1. Предмет изучения химической термодинамики. Основные понятия.
2. Первый закон термодинамики.
3. Термохимия.
4. Закон Гесса и его следствия.
5. Температурная зависимость энтальпии реакции.

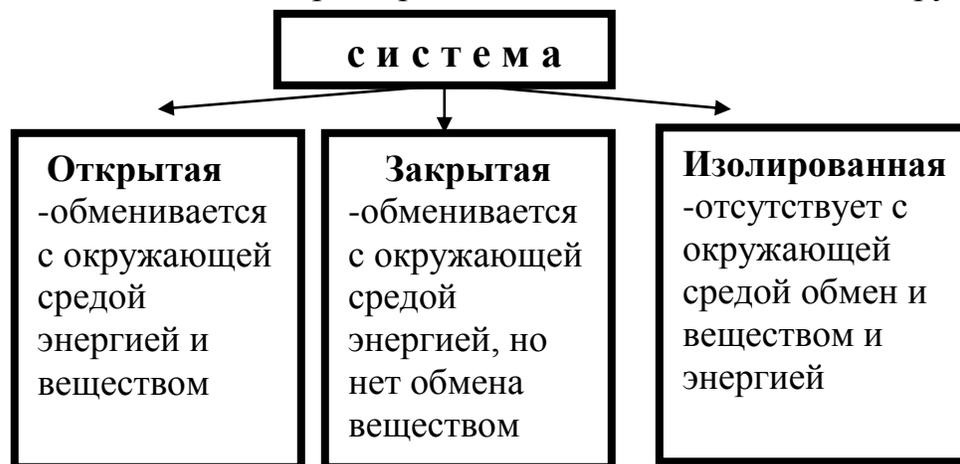
Химическая термодинамика - изучает энергетические эффекты химических реакций, устанавливает возможность и пределы самопроизвольного (без затраты работы) их протекания, определяет выход продуктов реакции и влияние внешних условий на выход продуктов.

Основные понятия термодинамики

Объект изучения - **система**:

совокупность тел мысленно или фактически обособленных из окружающей среды

В зависимости от характера взаимодействия систем с окружающей средой:



Гомогенная система:

система, состоящая из одной фазы

Гетерогенная система: система, состоящая из двух и более фаз

Фаза: часть системы однородная по составу и свойствам и отделенная от других частей поверхностью раздела

Параметры системы :

совокупность физических и химических величин, характеризующих состояние системы: (температура (T), давление (P), объем (V), концентрация (c), плотность (ρ) и т.д.)

Равновесное состояние системы:

состояние, когда все параметры состояния постоянны во времени и во всех точках системы

Функции состояния:

- это такие термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе системы из одного состояния в другое определяется исходным и конечным ее состоянием и не зависит от пути перехода

Термодинамический процесс:

- переход системы из одного состояния в другое, характеризующийся изменением во времени хотя бы одним термодинамическим параметром

Процессы:

изотермические - $T = const$

изобарические - $p = const$

изохорические - $v = const$

адиабатические - нет обмена теплом с окружающей средой

Химические реакции наиболее часто протекают:

1) в *изобарно-изотермических условиях*

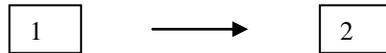
$p = const, T = const$ - открытые системы;

2) в *изохорно-изотермических условиях*

$V = \text{const}, T = \text{const}$ - закрытые сосуды.

Первое начало термодинамики

Рассмотрим переход системы из состояния 1 в состояние 2:



Система - 1) производит работу (или над нею совершается работа) – W ; 2) принимает участие в теплообмене с окружающей средой (выделяет или поглощает теплоту) - Q .

По закону сохранения энергии:

$$Q = \Delta U + W, \quad (1)$$

(«энергия» - понятие впервые введенное Клаузиусом, 1864г.)

Q – количество сообщенной системе теплоты;

$\Delta U = U_2 - U_1$ – приращение внутренней энергии;

W – суммарная работа, совершенная системой.

Внутренняя энергия:

- Совокупность всех видов энергии частиц в системе (энергия движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерная и другие виды энергии), кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения.

Важно!

U - функция состояния системы Q – не функция состояния системы .

Пусть - только $P\Delta V$ - работа, совершаемая системой против сил внешнего давления

Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение принимает вид:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (2)$$

Уравнения (1 и 2)- **первый закон термодинамики.**

А) изохорный процесс – $V = \text{const}, dV = 0$.

работа расширения системы $\delta W = PdV = 0$.

первый закон термодинамики :

$$\delta Q_V = dU \quad \text{и} \quad Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

при данных условиях - Q_V - функция состояния, т.е. не зависит от пути процесса.

Б) изобарный процесс - $P = \text{const}$

$$PdV = d(PV)$$

$$dQ_p = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

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

$H = U + pV$ - **энтальпия** – функция состояния
«энтальпия» - 1909г. Оннес

Энтальпия H – функция состояния (теплосодержание, энергосодержание, включает внутреннюю энергию); 1909г. - Оннес.

$$H = U + pV \text{ - по определению}$$

! Абсолютное значение H определить нельзя!

Первое начало (закон) термодинамики:

$$Q = \Delta U + W, \tag{1}$$

Q – количество сообщенной системе теплоты;
 $\Delta U = U_2 - U_1$ – приращение внутренней энергии;
 W – суммарная работа, совершенная системой.

! U - функция состояния системы

! W и Q – не функции состояния системы, то есть их

изменения в общем случае *зависят от пути процесса*

То есть (1) означает, что подводимая к системе теплота расходуется на приращение ее внутренней энергии и совершение работы системой.

Уравнение (1) есть форма выражения закона сохранения энергии: **энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.**

Предположим, что система совершает только работу против сил внешнего давления (работу расширения): $W = p\Delta V$.

Тогда
$$Q = \Delta U + p\Delta V \tag{1'}$$

Для бесконечно малых изменений уравнение (1') принимает вид:

$$\delta Q = dU + pdV \tag{2}$$

Рассмотрим 2 случая:

а) изохорно-изотермический процесс: $T = const, V = const$; тогда ΔV и $dV = 0$, работа расширения системы равна 0.

Из уравнений (1') и (2) следует:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \text{ и } \delta Q_V = dU \tag{3}$$

Таким образом, при **данных** условиях - Q_V численно равна изменению функции состояния, т.е. *не зависит от пути процесса.*

б) изобарно-изотермический процесс – $T = const, p = const$

Так как $\Delta V = V_2 - V_1$ и $\Delta U = U_2 - U_1$ имеем из (1):

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

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \text{ и } \delta Q_p = dH \quad (4)$$

Таким образом, при *данных* условиях - Q_p тоже численно равна изменению функции состояния, т.е. *не зависит от пути процесса*.

Для идеальных газов ур-е состояния: $p\Delta V = \Delta\nu RT$,
где $\Delta\nu$ – разница между числом молей газообразных продуктов и исходных веществ. Отсюда - *связь между Q_p и Q_v* :

$$Q_p = Q_v + \Delta\nu RT \quad (5)$$

Термохимические расчеты

Термохимия - часть термодинамики, изучающая тепловые эффекты химических и физико-химических процессов.

В общем случае *тепловой эффект химической реакции или фазового перехода* - это *теплота, выделяемая или поглощаемая системой при протекании процесса при $T = \text{const}$* .

Основной закон термохимии (закон Гесса)

(1841 г. русский ученый Г.И.Гесс)

Тепловой эффект реакции, протекающей в *изобарно-изотермических* или *изохорно-изотермических* условиях, не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и состояния исходных и конечных веществ:

$$Q_p = \Delta H \quad Q_v = \Delta U \quad \Delta_r H_T (1) = \Delta_r H_T (2) + \Delta_r H_T (3)$$

ПРИМЕР



Эту же реакцию можно провести через 2 стадии:



Согласно закону Гесса:

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 = (-519,33) + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж}$$

=

Термохимические уравнения - химические уравнения реакций, в которых указаны *агрегатные состояния* веществ и *тепловые эффекты*.

В термохимических уравнениях допустимы *дробные стехиометрические коэффициенты*.

Если $\Delta_r H < 0$ - экзотермическая реакция, теплота выделяется.

Если $\Delta_r H > 0$ - эндотермическая реакция, теплота поглощается.

$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta_r H$ - энтальпия реакции (тепловой эффект в изобарно-изотермических условиях, если система не совершает работы, кроме работы расширения).

Если все вещества находятся в *стандартном состоянии* имеем *стандартную энтальпию реакции* $\Delta_r H^0$.

Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Идеальный кристалл при атм. давлении 100 кПа
Простое жидкое вещество	Идеальная жидкость при давлении 100 кПа
Газообразное	Идеальный газ с парциальным давлением 100 кПа
Растворенное	Идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л

Стандартное состояние может быть при любой температуре.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры

⇒ указывают температуру $\Delta_r H_T$ или $\Delta_r H^0_T$, например $\Delta_r H_{298}$ или $\Delta_r H^0_{298}$

Так как нельзя определить абсолютное значение H или U вещества, для расчетов введено понятие **энтальпии образования вещества** $\Delta_f H$.

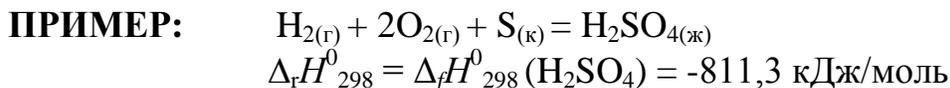
$\Delta_f H$ **простых веществ**, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа принимают равной 0. (*O₂-газ, Br₂-жидкость, P-белый, Sn_{белое}, S_{ромб}, C_{графит}*)

Энтальпия (теплота) образования сложного вещества $\Delta_f H_{298}$ - это тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа.

Если при этом все простые вещества находятся в стандартном состоянии, имеем:

$\Delta_f H^0_{298}$ – стандартную энтальпию образования вещества (табулированные величины)

Размерность: $[\Delta_f H^0] = [\text{кДж/моль}]$.



Следствие из закона Гесса:

энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \text{ продуктов} - \sum \nu_j \Delta_f H_j^0 \text{ исх. веществ} \quad (6)$$

Зависимость $\Delta_r H^0$ от температуры

Уравнение Кирхгофа – зависимость теплового эффекта от температуры:

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT \quad (7)$$

где $\Delta_r C_p^0 = \sum \nu_i C_{pi}^0 \text{ прод.} - \sum \nu_j C_{pj}^0 \text{ исх. веществ}$ - изменение стандартной теплоемкости системы в ходе реакции в изобарном процессе; C_{pi}^0 - стандартные мольные теплоемкости отдельных веществ (при 298К табулированы).

Приближения:

1. Если пренебречь зависимостью C_p вещества от T

$$(C_{pT}^0 = C_{p298}^0) \text{ и } \Delta_r C_p^0 = \text{const}$$

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_p^0 (T - 298)$$

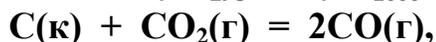
2. Если считать $\Delta_r C_p^0 = 0$ (теплоемкость системы не меняется при прохождении реакции):

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298}$$

– тепловой эффект *не зависит* от температуры в самом грубом приближении.

Примеры решения задач

1. Рассчитать $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r H^0_{1000}$ реакции



считая постоянными теплоемкости реагентов в данном температурном интервале.

Решение

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta_r C_p^0 (T - 298)$$

По табличным данным находим:

Вещество: $\Delta_f H^0_{298}, \text{кДж/моль}$ $C^0_{p298}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$

С(графит)	0	8,54
CO ₂ (г)	-393,5	37,41
СО (г)	-110,5	29,14

$$\Delta_r H^0_{298} = 2\Delta_f H^0_{298 \text{ COг}} - \Delta_f H^0_{298 \text{ Ск}} - \Delta_f H^0_{298 \text{ CO2г}} = \\ = 2(-110,5) - 0 - (-393,5) = 172,5 \text{ кДж.}$$

$\Delta_r H^0_{298} > 0$ - реакция **эндотермическая**.

Изменение теплоемкости системы ($\Delta_r C^0_p = \text{const}$):

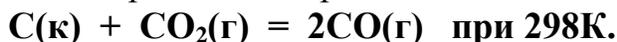
$$\Delta_r C^0_p = 2C^0_{p298 \text{ COг}} - C^0_{p298 \text{ Ск}} - C^0_{p298 \text{ CO2г}} = \\ = 2 \cdot (29,14) - 8,54 - 37,41 = 12,33 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r H^0_{1000} = 172,5 + 12,33 \cdot 10^{-3} \cdot (1000 - 298) = 181,16 \text{ кДж.}$$

(При расчетах соблюдайте размерность!)

Вывод: При изменении температуры на 702К увеличение теплового эффекта составляет $\approx 5\%$ \rightarrow влияние температуры на тепловой эффект *небольшое*.

2. Рассчитать изменение внутренней энергии системы при изохорно-изотермическом протекании реакции



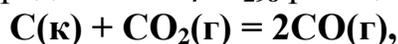
Решение.

$$Q_p = Q_V + \Delta \nu RT, \quad Q_V = \Delta U, \quad Q_p = \Delta H, \quad \Delta \nu = 2 - 1 = 1$$

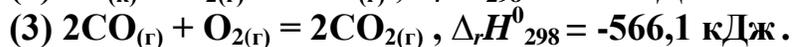
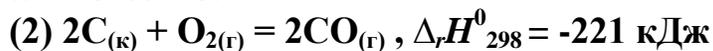
$$\Delta_r U^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - \Delta \nu RT =$$

$$172,5 - 1 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 170,0 \text{ кДж. (размерность!)}$$

3. Определить $\Delta_r H^0_{298}$ реакции (1)



если известно:



Решение.

С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия.

$$\text{ур.1} = \frac{1}{2}\text{ур.2} - \frac{1}{2}\text{ур.3}$$

$$\frac{1}{2}(2\text{С(к)} + \text{О}_2(\text{г})) - \frac{1}{2}(2\text{СО}(\text{г}) + \text{О}_2(\text{г})) = \frac{1}{2} \cdot 2\text{СО}(\text{г}) - \frac{1}{2} \cdot 2\text{СО}_2(\text{г})$$

$$\Delta_r H^0_1 = \frac{1}{2} (\Delta_r H^0_2 - \Delta_r H^0_3) = \frac{1}{2} [-221 - (-566,1)] = 172,5 \text{ кДж.}$$