

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Хімічна термодинаміка.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

Частина I

Вступ

1 Визначення

- 2 підходи до опису властивостей об'єкта
 - *мікроскопічний* – оснований на властивостях окремих складових (атомів, молекул)
 - *макроскопічний* – оперує поняттями, що властиві великій кількості частинок
- Термодинаміка вивчає загальні властивості *макросистем*
 - можливість перебігу процесу
 - наслідки перебігу процесу
- *Система* – сукупність взаємодіючих між собою речовин, яка віділена для розгляду:
 - розчин = розчинник + розчинена речовина
 - людина: сукупність поєднаних органів (спрощено)
- Складність системи визначається поставленою проблемою!

Поняття фази

- *Фаза* – частина системи з однаковим складом та властивостями, яка відділена від інших частин поверхнями розділу
- Класифікація систем за кількістю фаз:
 - гомогенна система – одна фаза
 - гетерогенна – дві та більше фази
- Перетворення гетерогенної системи у гомогенну:



$\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$



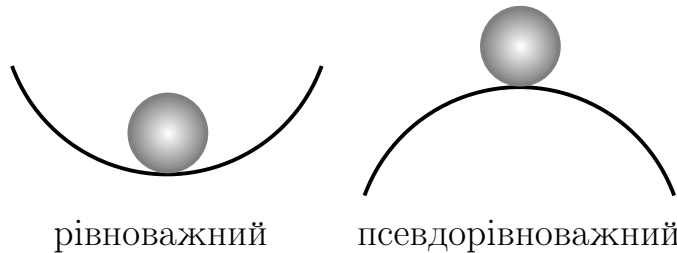
2 фази



1 фаза

2 Стан системи

- Стан характеризується термодинамічними параметрами: T, P, V, U
- Рівноважний стан: стійкість до зовнішнього впливу



рівноважний

псевдорівноважний

- *Параметри стану* не залежать від шляху переходу системи в даний стан
- Типи систем
 - *ізолювана* – немає обміну масою та енергією
 - *закрита* – немає обміну масою
 - *відкрита* – можливий обмін і масою, і енергією

3 Процеси у системі

- Характеристики процесу: $A, Q, \Delta U$
- Форми енергії
 - *робота* (A) – впорядкований рух частинок
 - *теплота* (Q) – хаотичний рух частинок
 - внутрішня енергія U складається з:
 - * енергії міжмолекулярної взаємодії;

- * енергії хімічних зв'язків;
- * енергії взаємодії електронів і ядер;

- Типи процесів

- *ізохорний*: $V = \text{const}$
- *ізотермічний*: $T = \text{const}$
- *ізобарний*: $P = \text{const}$
- *адіабатичний*: $Q = 0$

- Позначення типу - нижнім індексом:

- ΔU_V – зміна U при $V = \text{const}$
- Q_p – теплота процесу при $P = \text{const}$

Частина II

Закони термодинаміки

4 1-й закон термодинаміки

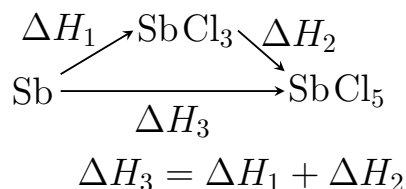
- $\Delta U = Q - A$, Q – передана системі теплота;
 A – робота системи
- Якщо система виконує лише роботу розширення ($p = \text{const}$):
 $A = F \cdot x = \frac{F \cdot x \cdot S}{S} \xrightarrow{\Delta V = xS, p = \frac{F}{S}} p\Delta V, \quad A = p\Delta V$
- Тоді 1-й закон термодинаміки запишеться так:
 $Q_p = \Delta U + p\Delta V, (p = \text{const})$
- Введемо нову функцію – *ентальпію* $H = U + pV$
 $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$
- Важливі співвідношення:

$Q_p = \Delta H, (p = \text{const})$ $Q_v = \Delta U, (V = \text{const}, \Delta V = 0)$
--
- Результати вимірювань (Q) не залежать від способу проведення реакції, адже U і H – функції стану!
- Запис рівнянь у термохімії та термодинаміці

- $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 476 \text{ кДж}$
- $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \Delta H = -476 \text{ кДж}$
- ΔH – тепловий ефект реакції визначає її тип:
 - $\Delta H > 0$ – *ендотермічна* (теплота поглинається)
 - $\Delta H < 0$ – *екзотермічна* (теплота виділяється)
- Стандартна ентальпія утворення $\Delta H_{f,298}^\circ$
 - ΔH реакції одержання 1 моль речовини
 $1/2\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{I}_{2(\text{г})} = \text{HI}_{(\text{г})}, \Delta H_f^\circ(\text{HI}) = -5,19 \text{ кДж}$
 - стійких за стандартних умов (ст.у.)
 $T = 298 \text{ К}, P = 101,3 \text{ кПа}$
 - $\Delta H_{f,298}^\circ$ простих речовин при ст.у. дорівнюють 0
 - $\Delta H_{f,298}^\circ, \text{кДж/моль}$ – міра стійкості сполуки

5 Закон Гесса

- ΔH реакції не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи та стану її учасників



Два можливих шляхи:

1. $\text{Sb} \rightarrow \text{SbCl}_5$
2. $\text{Sb} \rightarrow \text{SbCl}_3 \rightarrow \text{SbCl}_5$

Результат (ΔH) не залежить від вибору!

- Для реакції $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ справедливо
 - $\Delta H_{\text{р-ції}} = c\Delta H_f^\circ(\text{C}) + d\Delta H_f^\circ(\text{D}) - a\Delta H_f^\circ(\text{A}) - b\Delta H_f^\circ(\text{B})$
 - $\Delta H_{\text{р-ції}} = a\Delta H_{\text{сн}}^\circ(\text{A}) + b\Delta H_{\text{сн}}^\circ(\text{B}) - c\Delta H_{\text{сн}}^\circ(\text{C}) - d\Delta H_{\text{сн}}^\circ(\text{D})$
- $\Delta H_{\text{сн}}^\circ(\text{A})$ – тепловий ефект реакції окиснення 1 моля речовини А газоподібним O_2 при ст. у. (ентальпія сгорання).
- Рівняння реакцій можна додавати та віднімати!
- Припустимо, що відомо наступне:
 - $\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}, \Delta H_1 = \Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = -635,5$
 - $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \Delta H_2 = \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -296,9$
 - $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3, \Delta H_3 = -99,2$
 - $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4, \Delta H_4 = -402,9$

- Треба знайти $\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$, $\Delta H_5 = \Delta H_f^\circ(\text{CaSO}_4)$
- Складемо 4 рівняння: ліву частину з лівою, а праву – з правою:
- $\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 + \text{S} + \text{O}_2 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CaO} + \text{SO}_3 =$
 $= \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{CaSO}_4$
- Після скорочення отримали шукане рівняння!
- Повторюємо операції для теплового ефекту:
 $\Delta H_5 = \sum \Delta H_i = -635,5 - 296,9 - 99,2 - 402,9 = -1434,5$

6 Другий закон термодинаміки



Неможливий процес, єдиним результатом якого була б передача теплоти від більш холодного тіла до гарячого.

Другий закон термодинаміки тісно пов'язаний з роботами Больцмана; саме в цих роботах з'явилася константа, що носить його ім'я.

- Другий закон термодинаміки містить інформацію про напрямок можливого перебігу процесу
- Математично ця інформація пов'язана з новою функцією стану *ентропією* S . Існує два визначення ентропії:
 - $dS = \delta Q/T$ – макроскопічне визначення
 - $S = k_B \ln W$ – мікроскопічне визначення (Больцман!)
- Фізичний зміст ентропії:
 - *міра невпорядкованості системи*, адже з нею пов'язана теплота Q

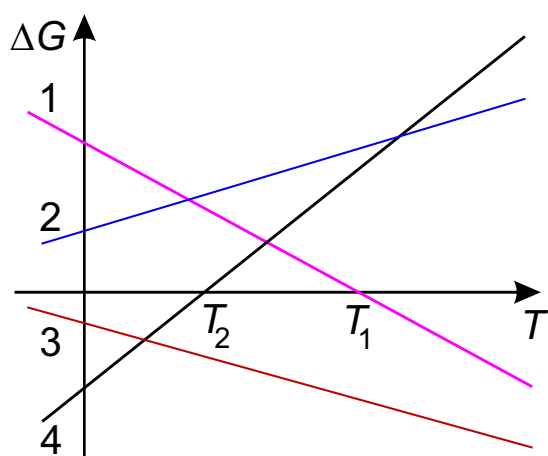
- збільшення ентропії може відбуватися без передачі теплоти за рахунок перемішування речовин (збільшення W !)
- Що треба знати про ентропію:
 - $[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – розмірність
 - $S_{\text{т}} < S_{\text{р}} \ll S_{\text{г}}$
 - S° – ентропія сполуки при стандартних умовах
 - для простих речовин $S^\circ \neq 0$ (на відміну від $\Delta H_{f,298}^\circ$)
 - $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$
 - для реакції $aA + bB = cC + dD$
 $\Delta S_{\text{р-ції}} = cS^\circ(\text{C}) + dS^\circ(\text{D}) - aS^\circ(\text{A}) - bS^\circ(\text{B})$
- Іноді знак $\Delta S_{\text{р-ції}}$ можна оцінити:
 $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$,
 3 моль газів $\rightarrow$ 2 моль
 Газів стає менше, отже $\Delta S_{\text{р-ції}} < 0$

7 Напрямок перебігу процесів

- Принцип мінімуму енергії: будь-яка система *самовільно* намагається мінімізувати свою енергію
- Критерій можливості самовільного перебігу процесу
 - В ізольованій системі: $\Delta S_{\text{р-ції}} > 0$
 - У закритій системі: $\Delta H_{\text{р-ції}} < 0$
 - У відкритій системі: $\Delta G_{\text{р-ції}} < 0$ – нова функція!
- Функція Гіббса G
 - $[G] = \text{кДж/моль}$
 - $G = H - TS$, $\Delta G_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{р-ції}} - T\Delta S_{\text{р-ції}}$
 - $\Delta G_f^\circ = 0$ для простих речовин
 - $\Delta G_{\text{р-ції}}$ – максимальна корисна робота процесу
 - для реакції $aA + bB = cC + dD$
 $\Delta G_{\text{р-ції}} = c\Delta G_f^\circ(\text{C}) + d\Delta G_f^\circ(\text{D}) - a\Delta G_f^\circ(\text{A}) - b\Delta G_f^\circ(\text{B})$

8 Вплив температури на перебіг процесу

- Відкриті системи найважливіші для хімії
- $\Delta G_{p-ції} = \Delta H_{p-ції} - T\Delta S_{p-ції}$ – лінійна залежність
- Для побудови графіка знайдемо 2 точки
 - $A(0, \Delta H_{p-ції})$
 - $B(T_p, 0)$, где $T_p = \Delta H_{p-ції} / \Delta S_{p-ції}$ T_p – рівноважна температура ($\Delta G_{p-ції}(T_p) = 0$)



- 4 варіанти розташування прямих
- 1 – реакція відбувається при $T > T_1$
 - 2 – реакція не відбувається при будь-яких T
 - 3 – реакція відбувається при будь-яких T
 - 4 – реакція відбувається при $T < T_2$

9 Приклади завдань

9.1 Задача 1

Задача 1

При спалюванні графіту утворився карбон (II) оксид масою 8,86 г. Визначте ентальпію утворення CO_2 з елементів, якщо $\Delta H_{p-ції} = -79,2$ кДж.

- Ентальпією утворення CO_2 є тепловий ефект такої реакції
 - $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Отже кількість теплоти, що виділяється при утворенні 1 моль CO_2 і буде величиною $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$.
- Через кількість теплоти, що пов'язана з певною масою продукту, можна визначити кількість теплоти для 1 моль продукту:

$$-\frac{8,86}{-79,2} = \frac{44}{\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = \frac{-79,2 \cdot 44}{8,86} = -393,3 \text{ кДж/моль.}$$
- Відповідь: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,3$ кДж/моль.

9.2 Задача 2

Задача 2. Термодинамічні розрахунки

Чи буде довільно відбуватися процес $\text{PbS} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$ за стандартних умов?

- Коефіцієнти у рівнянні реакції: $\text{PbS} + \text{PbO}_2 = 2\text{Pb} + \text{SO}_2$.
- Можливість перебігу процесу визначається умовою $\Delta G_{\text{р-ції}} < 0$. $\Delta G_{\text{р-ції}}$ визначається через $\Delta H_{\text{р-ції}}$ і $\Delta S_{\text{р-ції}}$:

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{р-ції}} - T\Delta S_{\text{р-ції}}$$
- Використаємо табличні значення ΔH_f° і S° для учасників реакції:

	PbS	PbO ₂	Pb	SO ₂
— ΔH_f° , кДж/моль	−100,4	−276,6	0	−296,9
S° , Дж/(моль·К)	91,2	74,9	64,8	248,1

- Визначення $\Delta H_{\text{р-ції}}$ і $\Delta S_{\text{р-ції}}$ відбувається за однаковою схемою:
 - $\Delta H_{\text{р-ції}} = 2\Delta H_f^\circ(\text{Pb}) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{PbS}) - \Delta H_f^\circ(\text{PbO}_2)$;
 $\Delta H_{\text{р-ції}} = 0 - 296,9 + 100,4 + 276,6 = 80,1$ кДж (виділення теплоти!).
 - $\Delta S_{\text{р-ції}} = 2S^\circ(\text{Pb}) + S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{PbS}) - S^\circ(\text{PbO}_2)$;
 $\Delta S_{\text{р-ції}} = 2 \cdot 64,8 + 248,1 - 91,2 - 74,9 = 211,6$ Дж/К.
- Далі можна визначити значення $\Delta G_{\text{р-ції}}$ і зробити висновок:
 $\Delta G_{\text{р-ції}} = 80,1 - 298 \cdot 211,6/1000 = 17$ кДж:
 $\Delta G_{\text{р-ції}} > 0$ – довільний перебіг реакції неможливий.

9.3 Задача 3

Задача 3. Термодинамічні розрахунки

Чи можливий довільний перебіг процесу $\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ за стандартних умов? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності $\Delta G_{\text{р-ції}}$ від температури і дайте відповідні пояснення.

- Коефіцієнти у рівнянні реакції: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Можливість перебігу процесу визначається умовою $\Delta G_{\text{р-ції}} < 0$. $\Delta G_{\text{р-ції}}$ визначається через $\Delta H_{\text{р-ції}}$ і $\Delta S_{\text{р-ції}}$: $\Delta G_{\text{р-ції}} = \Delta H_{\text{р-ції}} - T\Delta S_{\text{р-ції}}$
- Використаємо табличні значення ΔH_f° і S° для учасників реакції:

		HCl	O ₂	Cl ₂	H ₂ O
–	ΔH_f° , кДж/моль	–91,8	0	0	–241,8
	S° , Дж/(моль·К)	186,8	205,0	111,9	188,7

- Визначення $\Delta H_{p-цїї}$ і $\Delta S_{p-цїї}$ відбувається за однаковою схемою:

$$\begin{aligned} - \Delta H_{p-цїї} &= 2\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2); \\ \Delta H_{p-цїї} &= 0 - 483,6 + 367,2 - 0 = -116,4 \text{ кДж (теплота виділяється).} \\ - \Delta S_{p-цїї} &= 2S^\circ(\text{Cl}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4S^\circ(\text{HCl}) - S^\circ(\text{O}_2); \\ \Delta S_{p-цїї} &= 223,8 + 377,4 - 747,2 - 205,0 = -351,0 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

- Далі можна визначити значення $\Delta G_{p-цїї}$ і зробити висновок:
 $\Delta G_{p-цїї} = -116,4 - 298 \cdot (-351,0)/1000 = -11,8 \text{ кДж};$
 $\Delta G_{p-цїї} < 0$ – довільний перебіг реакції можливий.

Задача 3. Термодинамічні розрахунки

Чи можливий довільний перебіг процесу $\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ за стандартних умов? При якій температурі система могла б знаходитися у стані рівноваги? Наведіть графік залежності $\Delta G_{p-цїї}$ від температури і дайте відповідні пояснення.

- Встановлено, що $\Delta H_{p-цїї} = -116,4 \text{ кДж}$ і $\Delta S_{p-цїї} = -351,0 \text{ Дж/К}$.
- Рівноважна температура відповідає умові $\Delta G_{p-цїї} = 0$:
 $\Delta G_{p-цїї} = 0 \Rightarrow \Delta H_{p-цїї} - T\Delta S_{p-цїї} = 0; T_p = \frac{\Delta H_{p-цїї}}{\Delta S_{p-цїї}}.$
 $T_p = -116,4/(-0,351) = 331,6 \text{ К}.$
- Залежність $\Delta G_{p-цїї} = \Delta H_{p-цїї} - T\Delta S_{p-цїї}$ є прямолінійною у координатах $(T, \Delta G)$:

