

1 Определения

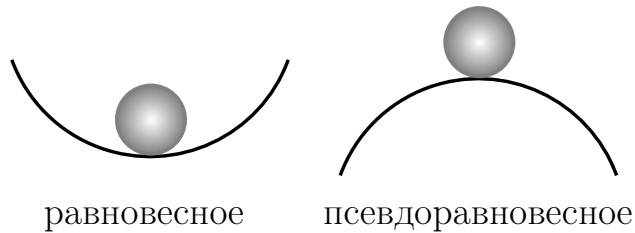
- Существует 2 подхода к описанию свойств объекта
 - *микроскопический* – основан на свойствах отдельных составляющих (атомов, молекул)
 - *макроскопический* – оперирует понятиями, применимыми к большой группе частиц
- Термодинамика изучает общие свойства *макросистем*
 - возможность протекания процесса
 - последствия протекания процесса
- *Система* – совокупность веществ, взаимодействующих между собой, выделенная для рассмотрения:
 - раствор = растворитель + растворённое вещество
 - человек: совокупность взаимодействующих частей (органов), покрытых кожей, волосным покровом и ногтями
- Сложность системы определяется задачей!

Понятие фазы

- *Фаза* – часть системы, с одинаковым составом и свойствами, отделенная от остальных частей поверхностями раздела
- Классификация систем по количеству фаз:
 - гомогенная система – одна фаза
 - гетерогенная – две и более фазы

2 Состояния системы

- Состояние характеризуется термодинамическими параметрами: T, P, V, U
- T и P характеризуют не одну частицу, а *совокупность частиц* (см. математическое понятие «множество»)!
- Равновесное состояние: устойчивость к возмущению, неизменность во времени



- Параметры состояния не зависят от пути перехода системы в данное состояние
- Типы систем по взаимодействию с окружающей средой:
 - *изолированная* – нет обмена массой и энергией
 - *закрытая* – нет обмена массой
 - *открытая* – есть обмен и массой, и энергией

3 Процессы в системе

- Характеристики процесса: $A, Q, \Delta U$
- Формы энергии
 - *работа* (A) – упорядоченное движение частиц
 - *теплота* (Q) – хаотическое движение частиц
 - внутренняя энергия U включает в себя:
 - * энергию межмолекулярного взаимодействия;
 - * энергию химической связи;
 - * энергию взаимодействия электронов и ядер
- Типы процессов
 - *изохорный*: $V = \text{const}$
 - *изотермический*: $T = \text{const}$
 - *изобарный*: $P = \text{const}$
 - *адиабатический*: $Q = 0$
- Обозначение типа – нижним индексом:
 - ΔU_V – изменение при $V = \text{const}$
 - Q_p – теплота процесса при $P = \text{const}$

4 1-й закон термодинамики

- Изменение внутренней энергии системы происходит за счёт переданной ей теплоты (Q) и работы системы (A):

$$\Delta U = Q - A$$

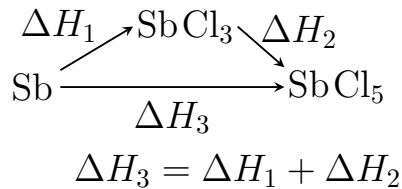
- Процесс можно провести таким образом, что единственной работой будет работа расширения: $A = p\Delta V$
- Тогда 1-й закон термодинамики запишется так:
 $Q_p = \Delta U + p\Delta V, (p = \text{const})$
- Введём новую функцию состояния – *энтальпию* $H = U + pV$
 $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$
- Важные отношения:
 $Q_p = \Delta H, (p = \text{const})$
 $Q_v = \Delta U, (V = \text{const}, \Delta V = 0)$
- Результаты измерений (Q) не зависят от способа проведения реакции, ведь U и H – функции состояния!

Применение энтальпии

- Запись уравнений в термохимии и термодинамике
 - $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 476 \text{ кДж}$
 - $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}, \Delta H = -476 \text{ кДж}$
- ΔH – тепловой эффект реакции определяет ее тип:
 - $\Delta H > 0$ – *эндотермическая* (теплота поглощается)
 - $\Delta H < 0$ – *экзотермическая* (теплота выделяется)
- Стандартная энтальпия образования ΔH_f°
 - ΔH реакции получения 1 моль вещества из простых веществ:
 $0,5\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5\text{I}_{2(\text{г})} = \text{HI}_{(\text{г})}, \Delta H_f^\circ(\text{HI}) = -5,19 \text{ кДж}$
 - устойчивых при стандартных условиях (ст.у.)
 $T = 298 \text{ К}, P = 101,3 \text{ кПа}$
 - $[H] = \text{кДж}$ – размерность энтальпии
 - ΔH_f° простых веществ при ст.у. равны 0
 - $\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$ – мера устойчивости соединения

5 Закон Гесса

- ΔH реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и состояния ее участников



Два возможных пути:

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

Результат (ΔH) не зависит от выбора!

- Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$- \Delta H_{\text{р-ции}} = c\Delta H_f^\circ(\text{C}) + d\Delta H_f^\circ(\text{D}) - a\Delta H_f^\circ(\text{A}) - b\Delta H_f^\circ(\text{B})$$

- ΔH_f° веществ – табличные величины! При необходимости их можно найти даже в Internet.

6 Второй закон термодинамики

Энтропия

- Второй закон термодинамики содержит информацию про направление возможного протекания процесса
- Математически эта информация связана с новой функцией состояния *энтропией* S . Существует 2 определения энтропии:

- $dS = \delta Q/T$ – макроскопическое определение

- $S = k_B \ln W$ – микроскопическое определение (Больцман!)

- Физический смысл энтропии:

- *мера неупорядоченности системы*, ведь с S связана теплота Q

- увеличение энтропии может происходить без передачи теплоты за счёт перемешивания веществ (увеличение W !)

Свойства энтропии

- Что нужно ещё знать про энтропию:

- $S_{\text{T}} < S_{\text{ж}} \ll S_{\text{г}}$

- S° – энтропия вещества при стандартных условиях

- для простых веществ $S^\circ \neq 0$ (в отличие от ΔH_f°)

- $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$
- $[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – размерность отличается от H
- Для реакции $aA + bB = cC + dD$
 $\Delta S_{\text{р-ции}} = cS^\circ(C) + dS^\circ(D) - aS^\circ(A) - bS^\circ(B)$
- Иногда знак $\Delta S_{\text{р-ции}}$ можно оценить:
 $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$,
 3 моль газов \rightarrow 2 моль
 Газов становится меньше, значит $\Delta S_{\text{р-ции}} < 0$

Второй закон термодинамики

Невозможно протекание процесса, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему. В изолированной системе самопроизвольно может протекать только процесс, для которого $\Delta S > 0$.

7 Направление протекания процессов

- Принцип минимума энергии: любая система *самопроизвольно* стремится минимизировать свою энергию
- Два пути уменьшения энергии системы:
 - образование более прочных связей; это соответствует понижению энтальпии ($\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$)
 - увеличение хаотичности в системе – повышение энтропии ($\Delta S_{\text{р-ции}} > 0$)
- Пример: образование идеального раствора ($\Delta H_{\text{р-ции}} = 0$) связано исключительно с энтропийным фактором ($\Delta S_{\text{р-ции}} > 0$)
- Для большинства реальных систем нужно учитывать оба фактора

Функция Гиббса

- Функция Гиббса G (изобарно-изотермический потенциал) включает H и S
 - $G = H - TS$, $\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T\Delta S_{\text{р-ции}}$
 - $\Delta G_f^\circ = 0$ для простых веществ
 - $[G] = \text{кДж/моль}$

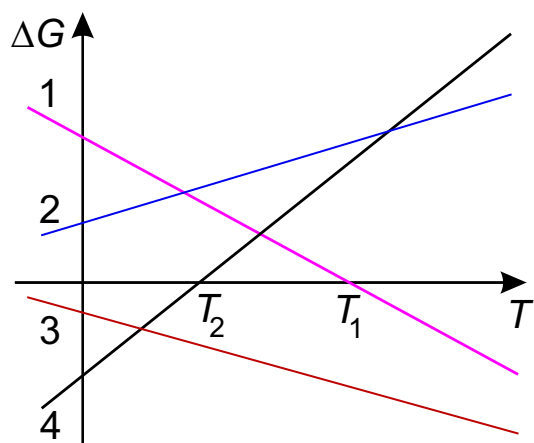
- $\Delta G_{\text{р-ции}}$ – максимальная полезная работа процесса
- Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D) - a\Delta G_f^\circ(A) - b\Delta G_f^\circ(B)$$
- Критерий самопроизвольности протекания процесса
 - В изолированной системе: $\Delta S_{\text{р-ции}} > 0$
 - В закрытой системе без выделения газов: $\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$
 - В открытой системе: $\Delta G_{\text{р-ции}} < 0$

8 Влияние температуры на течение процесса

Анализ влияния T

- Открытые системы наиболее важны для химии
- $\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T\Delta S_{\text{р-ции}}$ – линейная зависимость
- Для построения требуется 2 точки
 - $A(0, \Delta H_{\text{р-ции}})$
 - $B(T_p, 0)$, где $T_p = \Delta H_{\text{р-ции}}/\Delta S_{\text{р-ции}}$ T_p – равновесная температура ($\Delta G_{\text{р-ции}}(T_p) = 0$)



- 4 варианта расположения прямых
- 1 – реакция протекает при $T > T_1$
 - 2 – реакция не протекает при любых T
 - 3 – реакция протекает при любых T
 - 4 – реакция протекает при $T < T_2$

9 Примеры заданий

9.1 Задача 1

Задача 1

При сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 8,86 г. Вычислите энтальпию образования CO_2 из элементов, если $\Delta H_{\text{р-ции}} = -79,2$ кДж.

- Энтальпией образования CO_2 является тепловой эффект такой реакции
 - $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Т.е. количество теплоты, выделяющееся при образовании 1 моль CO_2 и будет величиной $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$.
- Зная количество теплоты, связанное с определенной массой продукта, можно вычислить количество теплоты, связанное с 1 молем продукта:

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

9.2 Задача 2

Задача 2. Термодинамические расчеты

Возможно ли протекание процесса $\text{PbS} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$ при стандартных условиях? При какой температуре система могла бы находиться в состоянии равновесия? Приведите график зависимости $\Delta G_{\text{р-ции}}$ от температуры и дайте соответствующие пояснения.

- Коэффициенты в уравнении реакции: $\text{PbS} + \text{PbO}_2 = 2\text{Pb} + \text{SO}_2$.
- Возможность протекания процесса определяется условием $\Delta G_{\text{р-ции}} < 0$. $\Delta G_{\text{р-ции}}$ вычисляется через $\Delta H_{\text{р-ции}}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}$:

$$\Delta G_{\text{р-ции}} = \Delta H_{\text{р-ции}} - T \Delta S_{\text{р-ции}}$$
- Используем табличные значения ΔH_f° и S° для участников реакции:

	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

- Вычисление $\Delta H_{\text{р-ции}}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}}$ проводится по одинаковой схеме:
 - $\Delta H_{\text{р-ции}} = 2\Delta H_f^\circ(\text{Pb}) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{PbS}) - \Delta H_f^\circ(\text{PbO}_2)$;
 $\Delta H_{\text{р-ции}} = 0 - 296,9 + 100,4 + 276,6 = 80,1 \text{ кДж}$ (выделение тепла!).
 - $\Delta S_{\text{р-ции}} = 2S^\circ(\text{Pb}) + S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{PbS}) - S^\circ(\text{PbO}_2)$;
 $\Delta S_{\text{р-ции}} = 2 \cdot 64,8 + 248,1 - 91,2 - 74,9 = 211,6 \text{ Дж/К.}$
- Далее можно вычислить значение $\Delta G_{\text{р-ции}}$ и сделать вывод:
 $\Delta G_{\text{р-ции}} = 80,1 - 298 \cdot 211,6/1000 = 17 \text{ кДж}$;
 $\Delta G_{\text{р-ции}} > 0$ – самопроизвольное протекание реакции невозможно.

9.3 Задача 3

Задача 3. Термодинамические расчеты

Возможно ли протекание процесса $\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ при стандартных условиях? При какой температуре система могла бы находиться в состоянии равновесия? Приведите график зависимости $\Delta G_{p\text{-ции}}$ от температуры и дайте соответствующие пояснения.

- Коэффициенты в уравнении реакции: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Возможность протекания процесса определяется условием $\Delta G_{p\text{-ции}} < 0$. $\Delta G_{p\text{-ции}}$ вычисляется через $\Delta H_{p\text{-ции}}$ и $\Delta S_{p\text{-ции}}$:

$$\Delta G_{p\text{-ции}} = \Delta H_{p\text{-ции}} - T\Delta S_{p\text{-ции}}$$
- Используем табличные значения ΔH_f° и S° для участников реакции:

	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

- Вычисление $\Delta H_{p\text{-ции}}$ и $\Delta S_{p\text{-ции}}$ проводится по одинаковой схеме:
 - $\Delta H_{p\text{-ции}} = 2\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$;
 $\Delta H_{p\text{-ции}} = 0 - 483,6 + 367,2 - 0 = -116,4$ кДж (теплота выделяется).
 - $\Delta S_{p\text{-ции}} = 2S^\circ(\text{Cl}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4S^\circ(\text{HCl}) - S^\circ(\text{O}_2)$;
 $\Delta S_{p\text{-ции}} = 223,8 + 377,4 - 747,2 - 205,0 = -351,0$ Дж/К.
- Далее можно вычислить значение $\Delta G_{p\text{-ции}}$ и сделать вывод:
 $\Delta G_{p\text{-ции}} = -116,4 - 298 \cdot (-351,0)/1000 = -11,8$ кДж;
 $\Delta G_{p\text{-ции}} < 0$ – самопроизвольное протекание реакции возможно.

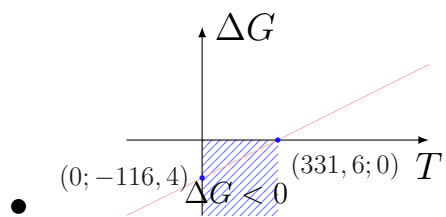
Задача 3. Термодинамические расчеты

Возможно ли протекание процесса $\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ при стандартных условиях? При какой температуре система могла бы находиться в состоянии равновесия? Приведите график зависимости $\Delta G_{p\text{-ции}}$ от температуры и дайте соответствующие пояснения.

- Установлено, что $\Delta H_{p\text{-ции}} = -116,4$ кДж и $\Delta S_{p\text{-ции}} = -351,0$ Дж/К.
- Равновесная температура соответствует условию $\Delta G_{p\text{-ции}} = 0$:

$$\Delta G_{p\text{-ции}} = 0 \Rightarrow \Delta H_{p\text{-ции}} - T\Delta S_{p\text{-ции}} = 0; T_p = \frac{\Delta H_{p\text{-ции}}}{\Delta S_{p\text{-ции}}}$$

$$T_p = -116,4/(-0,351) = 331,6 \text{ К.}$$
- Зависимость $\Delta G_{p\text{-ции}} = \Delta H_{p\text{-ции}} - T\Delta S_{p\text{-ции}}$ является прямолинейной в координатах $(T, \Delta G)$:



Реакция может протекать самопроизвольно при $T < 331,6$ К, т.к. в этой области температур (отмечена цветом) $\Delta G < 0$.