



ЛЕКЦІЯ

ТЕРМОДИНАМІКА

ТЕРМОХІМІЯ



Термодинаміка

- **Термодинаміка** — розділ фізики, який вивчає співвідношення і перетворення теплоти та інших форм енергії у макроскопічних системах, які містять значну кількість частинок.
- **Хімічна термодинаміка** — розділ фізичної хімії, який вивчає процеси взаємодії речовин методами термодинаміки (т/д).



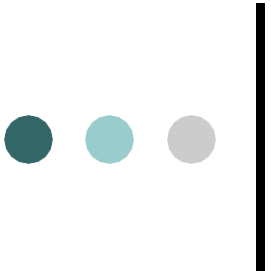
Хімічна термодинаміка

- Основні напрямки хімічної термодинаміки:
 - *Класична хімічна термодинаміка* вивчає термодинамічну рівновагу.
 - *Термохімія* – теплові ефекти, які супроводжують хімічні реакції.
 - *Теорія розчинів* моделює термодинамічні властивості речовини, виходячи з уявлень про молекулярну будову і даних щодо міжмолекулярних взаємодій.



Для чого?

- **Термодинаміка** дозволяє визначити імовірність перебігу реакції розрахунковим шляхом без проведення експерименту.
- **Термохімія** надає теплові ефекти хімічних реакцій для:
 - розрахунку теплових балансів промислових процесів;
 - визначення енергії зв'язку;
 - визначення напрямку і енергетичної ефективності процесів.



Поняття та визначення

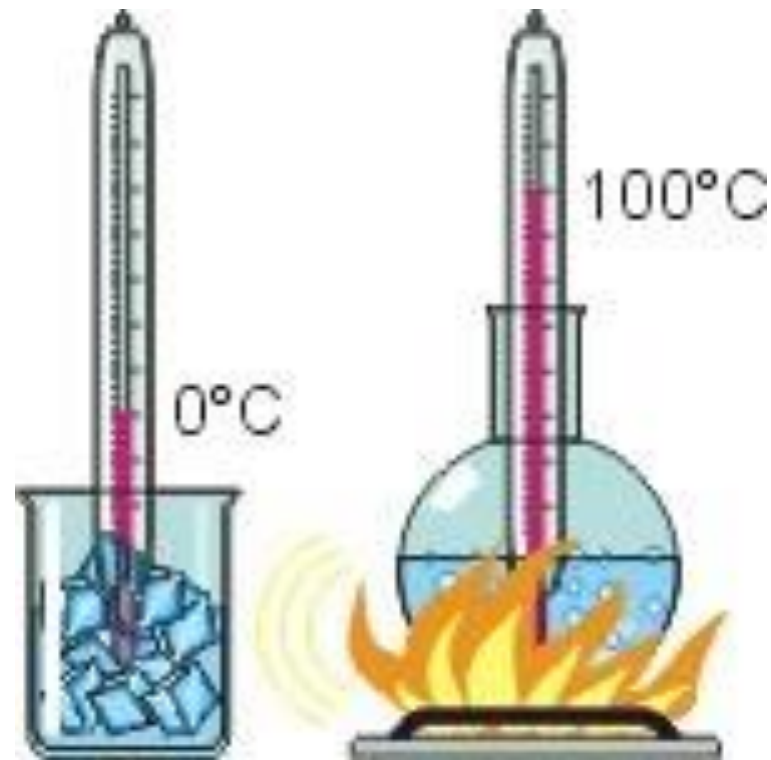
Фаза – це частина (сукупність частин) термодинамічної системи, яка має однакові фізичні та хімічні властивості

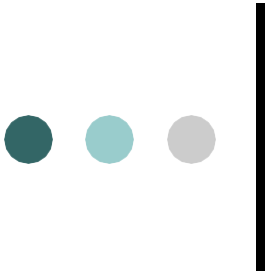
Гомогенна система – система, яка складається з однієї фази
(наприклад: $2CO + O_2 = 2CO_2$)

Гетерогенна система – система, яка складається з декількох фаз
(наприклад: $C + O_2 = CO_2$)

Поняття і визначення

- Теплота Q (Дж, кДж) – кількісна міра хаотичного руху частинок даної системи або тіла.
- Енергія більш нагрітого тіла в формі теплоти передається менш нагрітому. При цьому не відбувається перенесення речовини.





Класифікація хімічних систем

ХІМІЧНА СИСТЕМА –
сукупність речовин
і реакцій між ними,
які обмежені у просторі
і часі

ВІДКРИТА

$$\Delta m \neq 0$$
$$\Delta Q \neq 0$$

ЗАКРИТА

$$\Delta m = 0$$
$$\Delta Q \neq 0$$

ІЗОЛЬОВАНА

$$\Delta m = 0$$
$$\Delta Q = 0$$



Стан хімічної системи описують

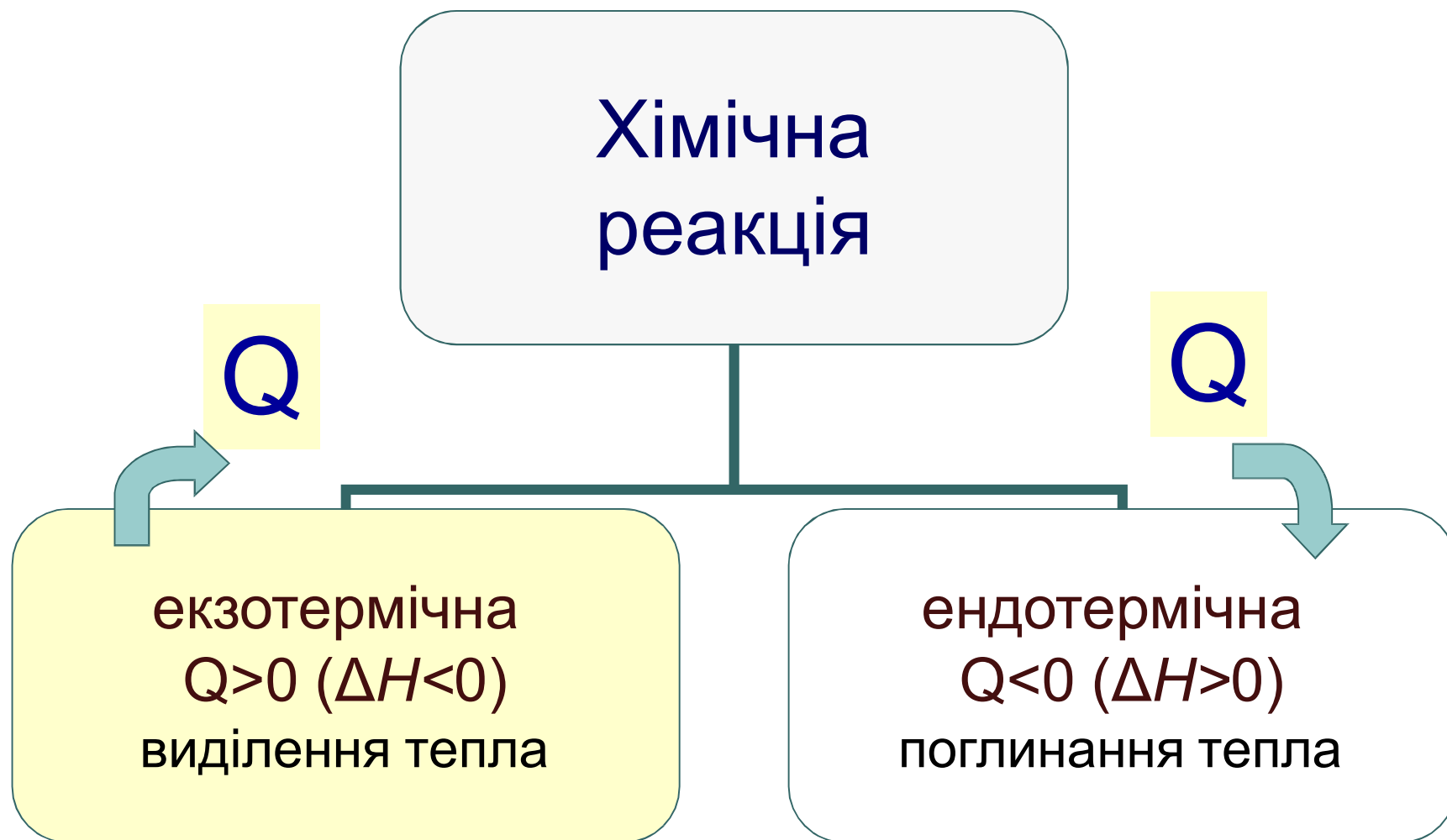
Параметри можна виміряти

- маса m ,
- температура T ,
- тиск P ,
- кількість речовини n ,
- концентрація c

Функції стану абсолютні значення не можна виміряти

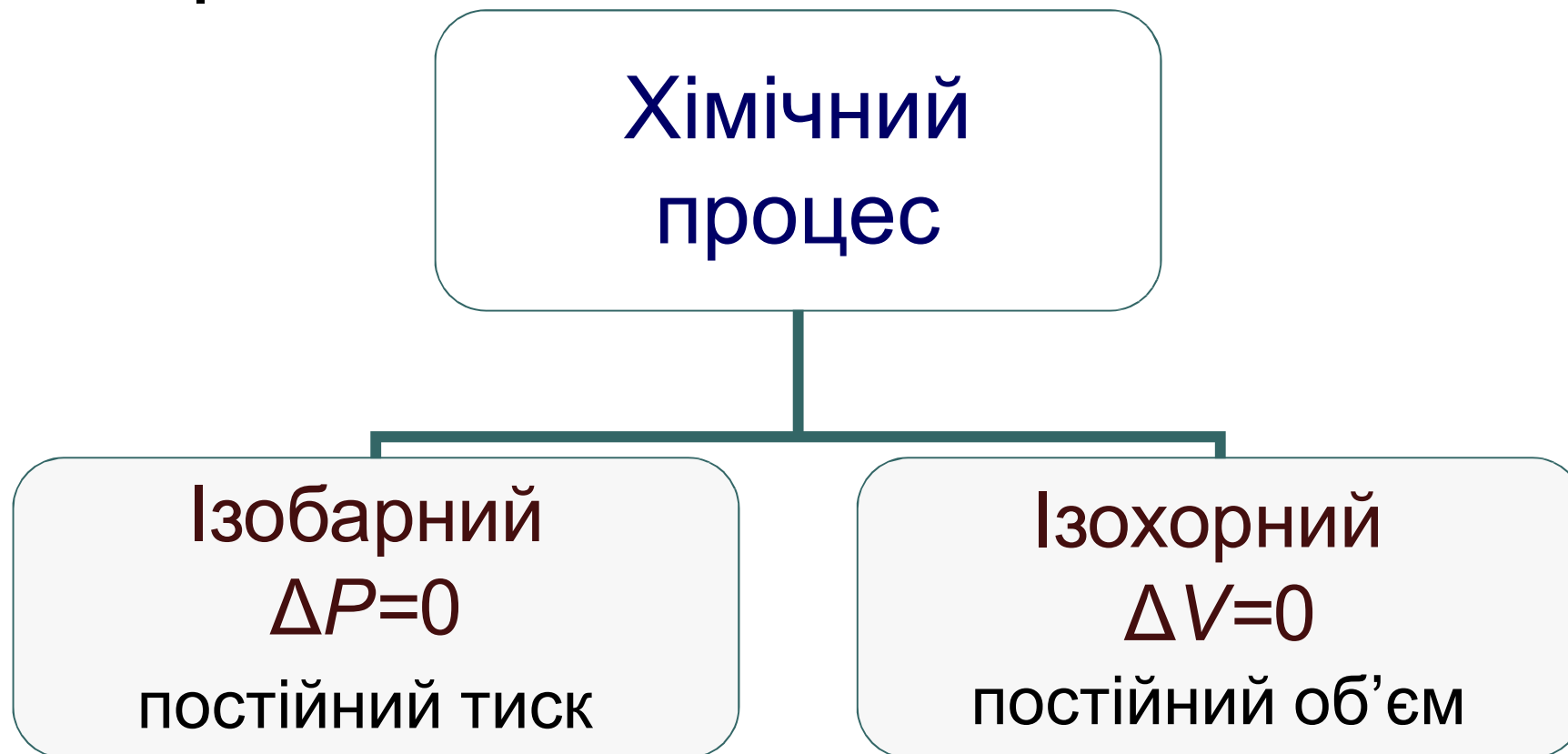
- Внутрішня енергія E ,
- Ентальпія H ,
- Ентропія S ,
- Вільна енергія G
(енергія Гіббса)

Класифікація за тепловим ефектом





Класифікація за умовами перебігу

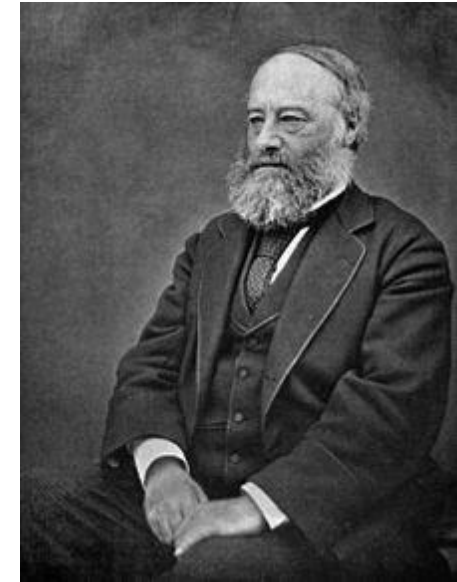


Закон збереження енергії



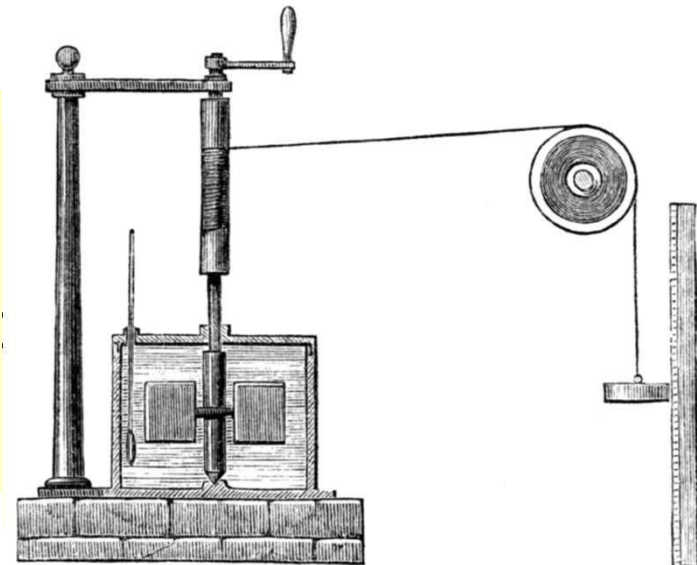
Юліус Роберт
фон Майєр
(1814 – 1878)

- Д. Джоуль боровся із Ю.Р.Майєром за пріоритет формулювання закону збереження енергії
- Установка Джоуля для вимірювання механічного еквівалента тепла (1847 р.)



Джеймс Джоуль
(1818 – 1889)

Вантаж (праворуч)
змушував занурені у
воду лопаті обертатися,
і вода нагрівалася.



Перший закон термодинаміки = закон збереження енергії

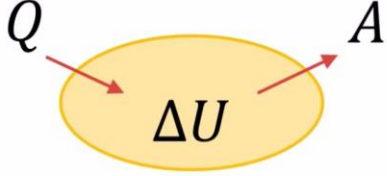
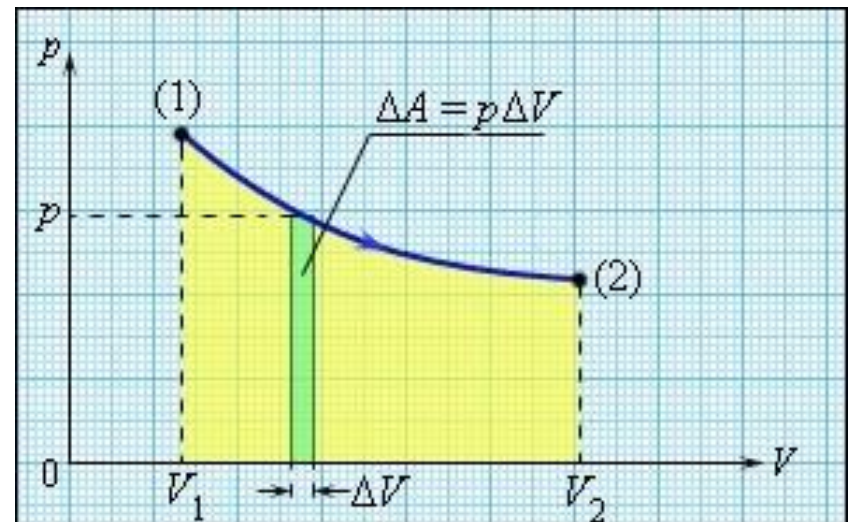
- Дж. П. Джоуля (1842 р.): У будь-якій ізольованій системі запас енергії залишається постійним.
- Кількість теплоти Q (Дж), яка одержана системою, витрачається на змінення її внутрішньої енергії ΔE (Дж) і здійснення роботи A (Дж) проти зовнішнього тиску:

$$Q = \Delta E + A.$$

Перший закон термодинаміки

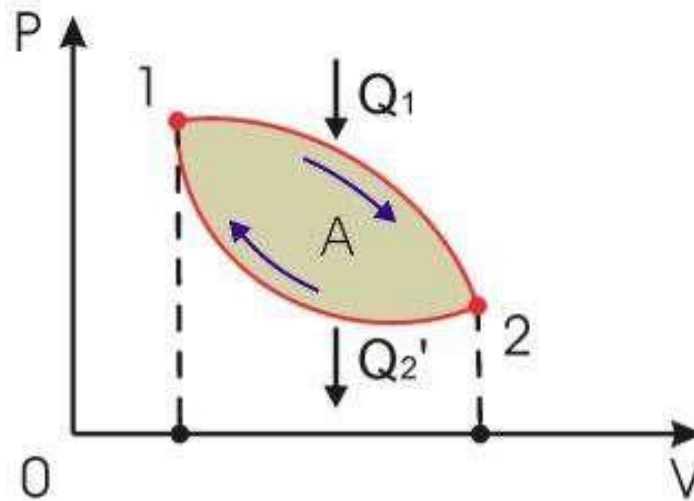
$A' = -A$	A' – робота зовнішніх сил (робота над газом)	A – робота проти зовнішніх сил (робота газу)
-----------	--	--

Перший закон (начало) термодинаміки:
Кількість теплоти Q , передана системі, йде на зміну внутрішньої енергії системи (ΔU) та на виконання системою роботи A проти зовнішніх сил


$$Q = \Delta U + A$$


Перший закон термодинаміки

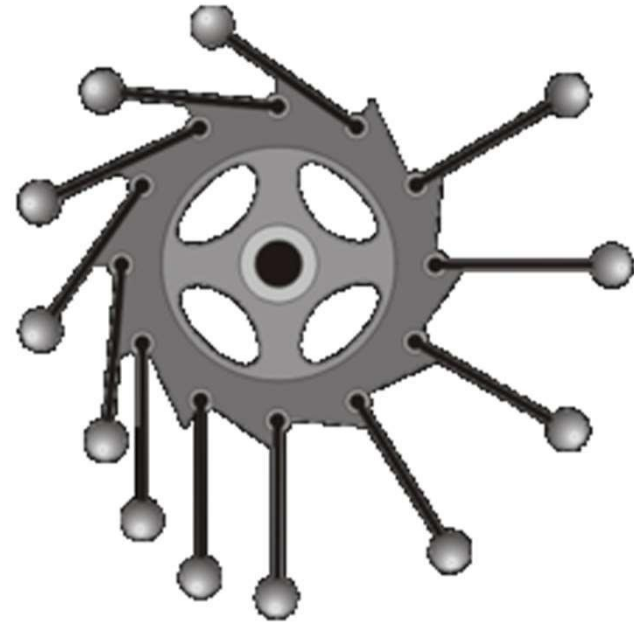
- змінення **внутрішньої енергії** системи при переході з одного стану до іншого дорівнює сумі роботи і кількості теплоти, яку передано системі, тобто залежить тільки від початкового і кінцевого стану системи.





Вічний двигун

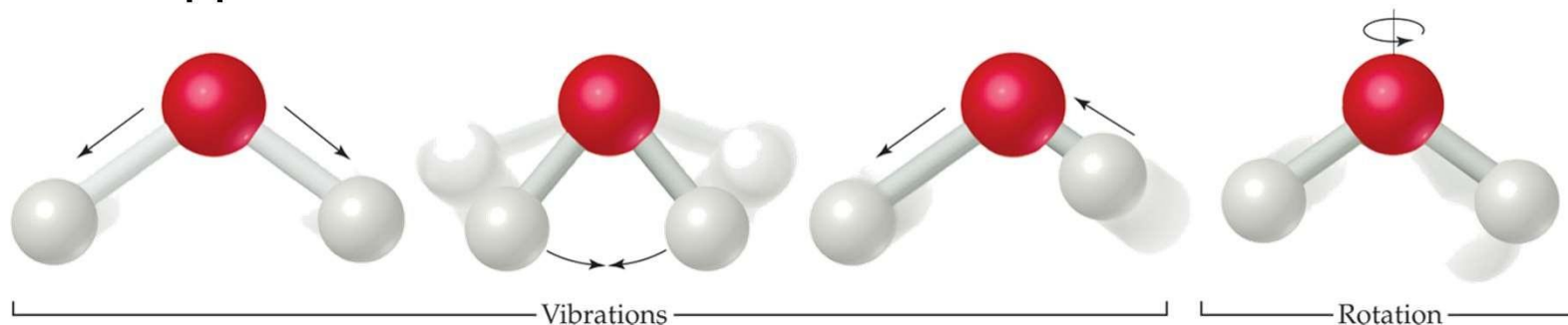
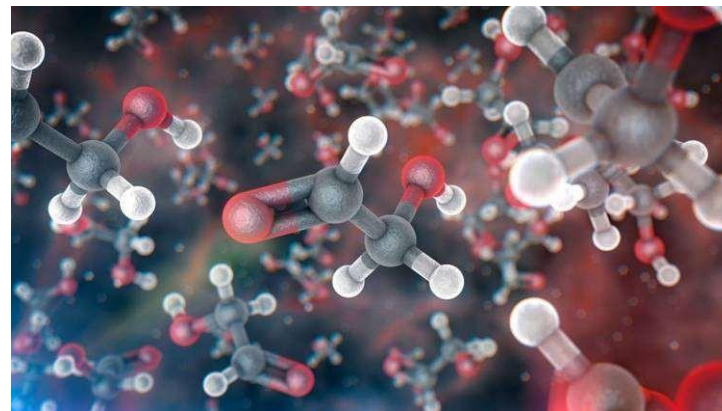
- Періший механічний Perpetuum mobile індійського поета, математика і астронома Бхаскари (≈ 1150 р.)



Вічний двигун першого роду - уявна система, здатна здійснювати роботу (тобто виробляти енергію) необмежений час без доступу енергії ззовні. Реальна подібна система може здійснювати роботу тільки за рахунок зменшення своєї внутрішньої енергії. Але ця робота буде обмежена, тому що запаси внутрішньої енергії системи не нескінченні. Тепловий двигун для виробництва енергії повинен виконувати певний цикл, а значить - кожен раз повертатися в початковий стан. Перший закон термодинаміки говорить, що двигун для здійснення роботи повинен отримувати енергію ззовні. Ось чому неможливо побудувати вічний двигун першого роду.

Перший закон термодинаміки

- Внутрішня енергія E – це сума кінетичної енергії теплового руху молекул і потенційної енергії міжмолекулярних взаємодій.



- Внутрішню енергію неможливо виміряти, можна визначити тільки її змінення ΔE .

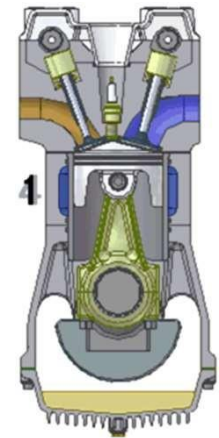
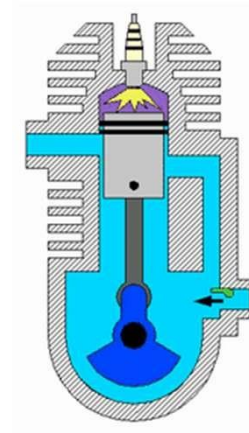
Перший закон термодинаміки

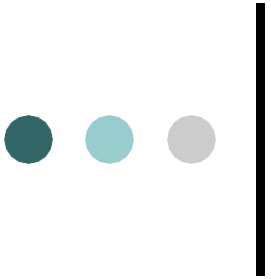
- Робота A є кількісною мірою спрямованого руху частинок, мірою енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил.

- Робота здійснюється газом проти сил зовнішнього тиску:

$$A = - P \Delta V .$$

- В ізохорних умовах ($V = \text{const}$) $A = 0$.





Ентальпія

- Якщо хімічний процес перебігає за ізобарних умов, а єдиним видом роботи є робота розширення, то перший закон термодинаміки записується як:

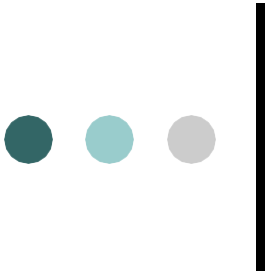
$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

- Характеристичну функцію H

$$H = U + PV$$

називають **ентальпією**.

- **Ентальпія** – тепломісткість системи.



Ентальпія

- Зміна ентальпії ΔH дорівнює кількості тепла, що поглинається або виділяється ізобарною системою:

$$\Delta H = -Q_p \text{ (Дж, кДж)}$$

- Якщо система обмінюється з навколишнім середовищем теплом, то її внутрішня енергія і теплоємність змінюються:
- $Q > 0$ (тепло виділяється) $\Delta E < 0, \Delta H < 0$;
- $Q < 0$ (тепло поглинається) $\Delta E > 0, \Delta H > 0$.



Термохімічні рівняння

Хімічне рівняння реакції:

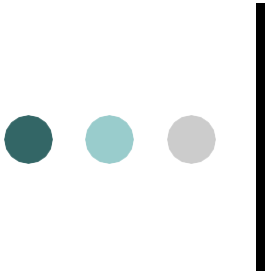


Термохімічне рівняння реакції:



Особливості термохімічних рівнянь:

- вказується агрегатний стан речовин (г, р, к);
- вказується знак і значення ΔH° або Q;
$$\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{р}); \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = - 285,3 \text{ кДж/моль}$$
- можливі дробові коефіцієнти.



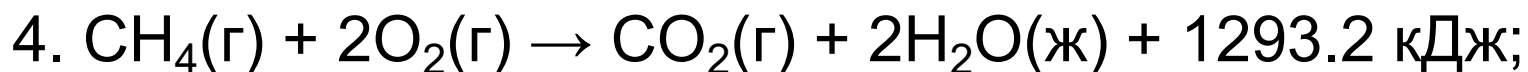
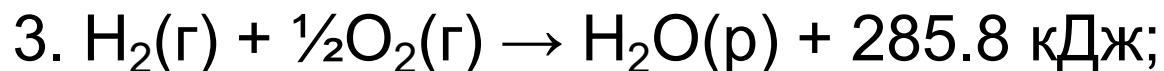
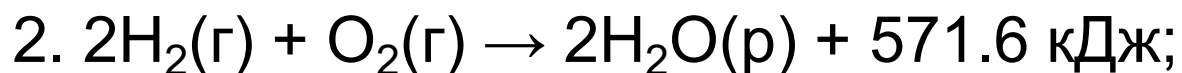
Стандартна ентальпія утворення

$$\Delta_f H^0_{298}, \text{кДж/моль}$$

- Стандартна ентальпія утворення $\Delta_f H^0_{298}$ – тепловий ефект реакції утворення 1 моль чистої речовини з простих, які знаходяться за стандартних умов у стійкому фізичному і хімічному стані.
- Стандартні умови:
- тиск $P^0 = 101325 \text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт ст)
- температура $T^0 = 298 \text{ К}$ або $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Стандартна ентальпія утворення

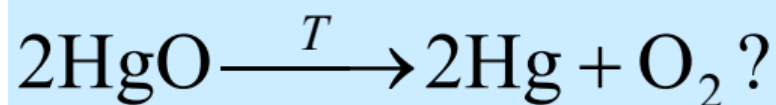
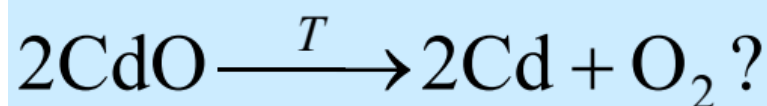
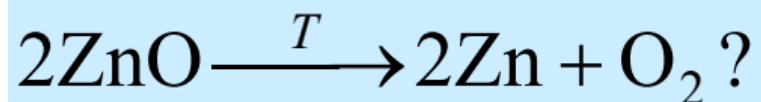
- Тепловий ефект якої реакції буде відповідати стандартній ентальпії утворення води?



$$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_\text{р}) = -285.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

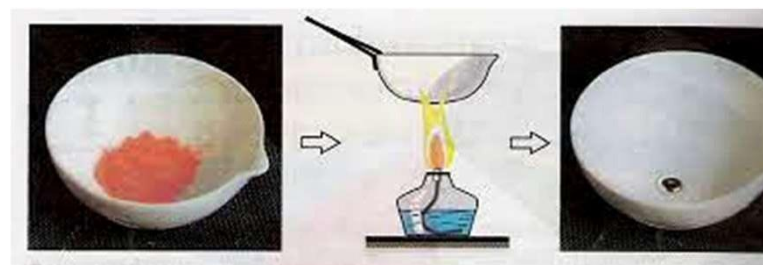
- Стандартна ентальпія утворення простої речовини у стійкому стані дорівнює 0.

Стандартна ентальпія утворення



- Стандартна ентальпія утворення є мірою термічної стійкості речовин

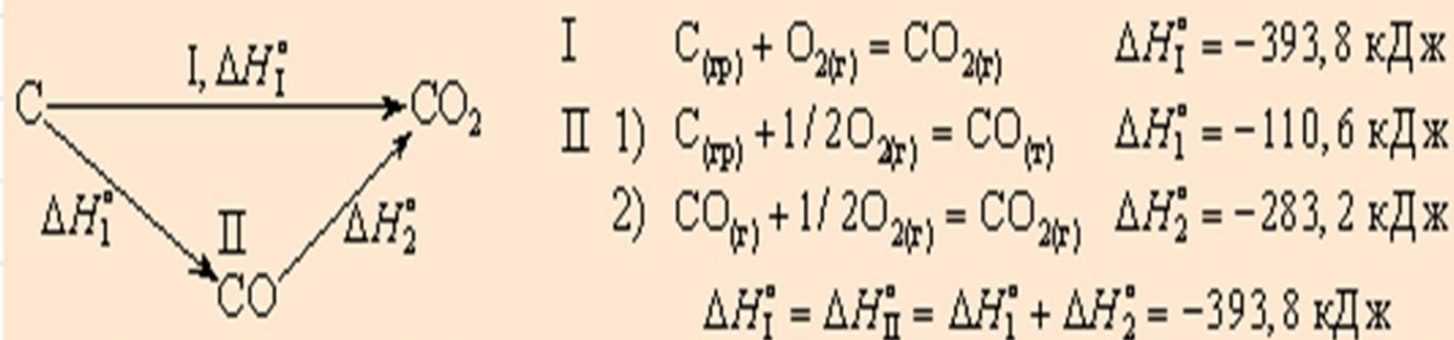
Оксид	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
ZnO	-350,5
CdO	-258,4
HgO	-90,8



Закони термохімії



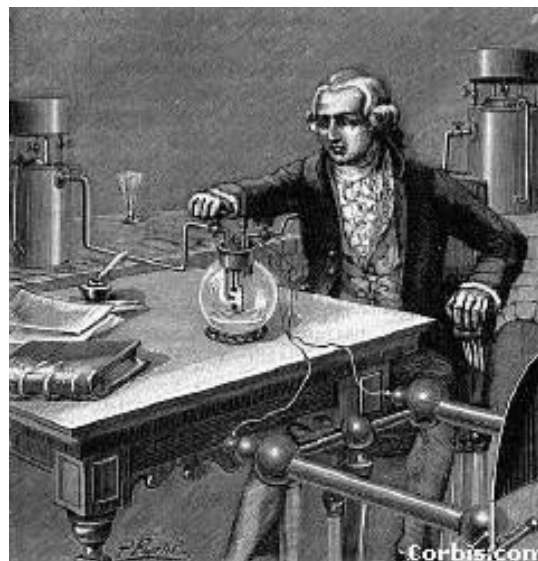
Г.І. Гесс
(1802 – 1850)



- **Закон Гесса:** тепловий ефект реакції залежить від природи і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху реакції.
- Закон лежить в основі термохімічних розрахунків.

Закон Лавуазьє - Лапласа

Пьер Симон
Лаплас
(1749-1827)



Антуан Лоран
Лавуазьє
(1743-1794)

- Тепловий ефект прямої реакції завжди дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком:

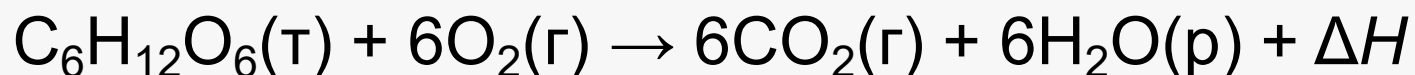
$$\Delta \vec{H} = -\Delta \vec{H}; \quad \vec{Q} = -\vec{Q}.$$

Закон Гесса

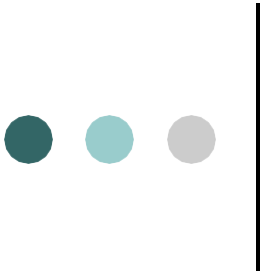
- 1 : Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумами стандартних ентальпій утворення продуктів реакції і реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta_f H (\text{продукти}) - \sum \nu_j \Delta_f H (\text{реагенти})$$

Для реакції:



$$\begin{aligned} \Delta H = & [6\Delta_f H(\text{CO}_2)_{\text{г}} + 6\Delta_f H(\text{H}_2\text{O})_{\text{р}}] - \\ & - [\Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{\text{т}} + 6\Delta_f H(\text{O}_2)_{\text{г}}] \end{aligned}$$



Закон Гесса

- 2 : Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами стандартних ентальпій згоряння реагентів і продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

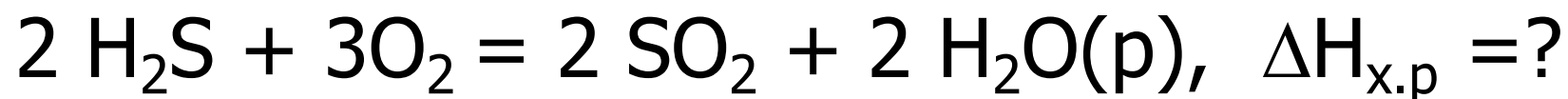
$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta_f H (\text{реагенти}) - \sum \nu_j \Delta_f H (\text{продукти})$$

- Стандартна ентальпія згоряння – це тепловий ефект згоряння 1 моль органічної речовини до CO_2 і H_2O . Інші продукти визначаються для кожного конкретного випадку.



Наслідки з закону Гесса

● $\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{утв.}} \text{ продуктів} - \sum \Delta H_{\text{утв.}} \text{ поч. речовин}$

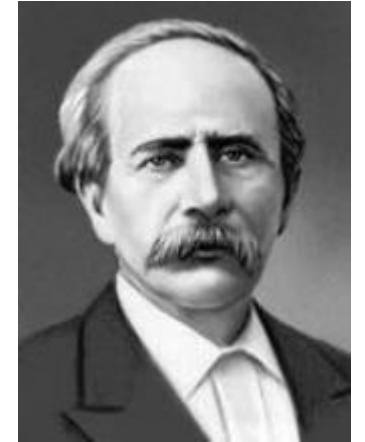


$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ$	-20	0	-297	-286
(кДж/моль)				

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2(-297) + 2(-286) - 2(-20) = -1226 \text{ кДж}$$

Т/д імовірність реакції у відкритій системі

Принцип Бертло (1867р.):



- Змінення ентальпії ΔH – критерій т/д імовірності реакції.

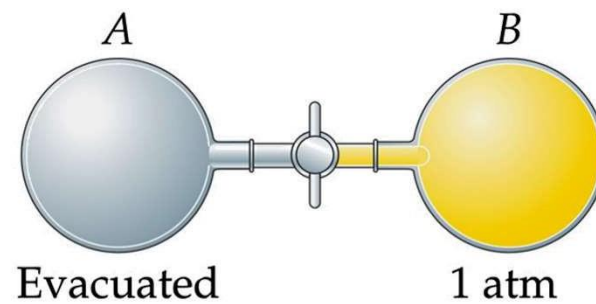
У відкритій системі спонтанно відбувається тільки екзотермічна реакція: $\Delta H < 0$.

Спонтанный процесс



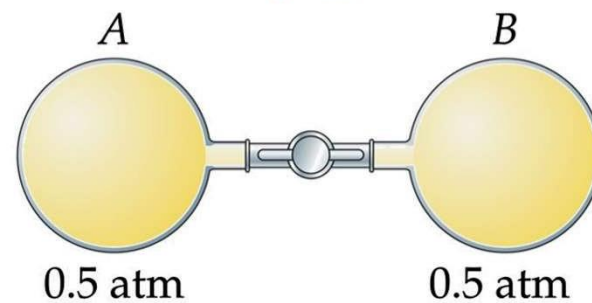
Spontaneous

Non-spontaneous



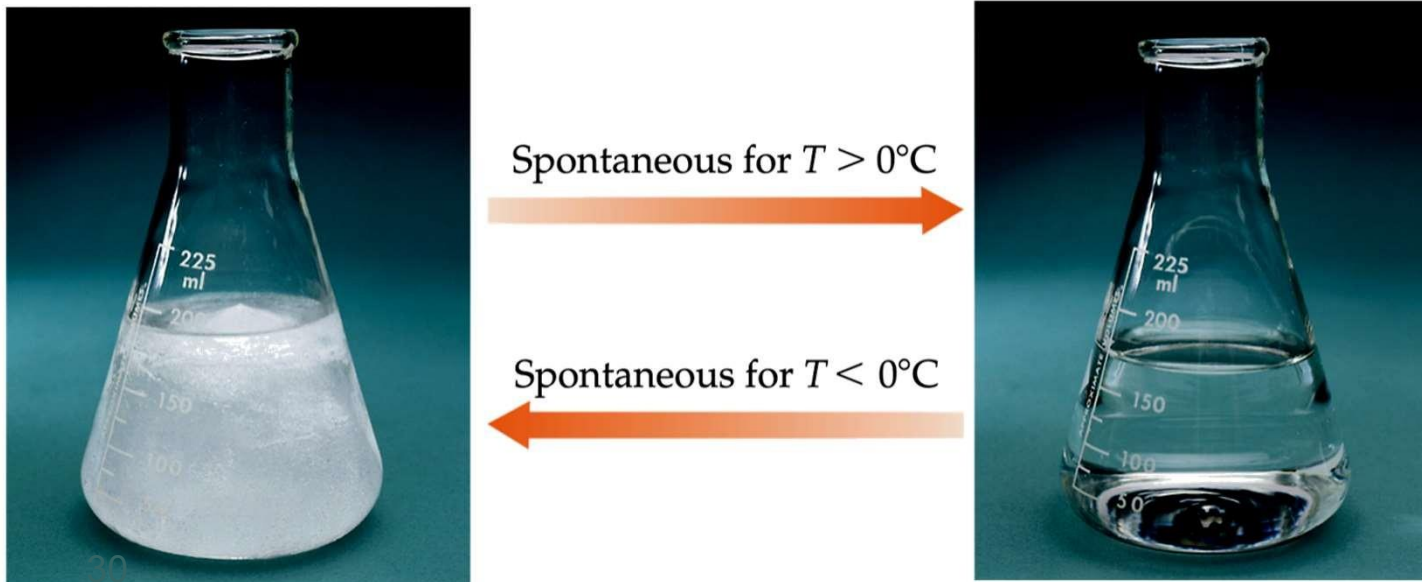
Spontaneous

Not spontaneous



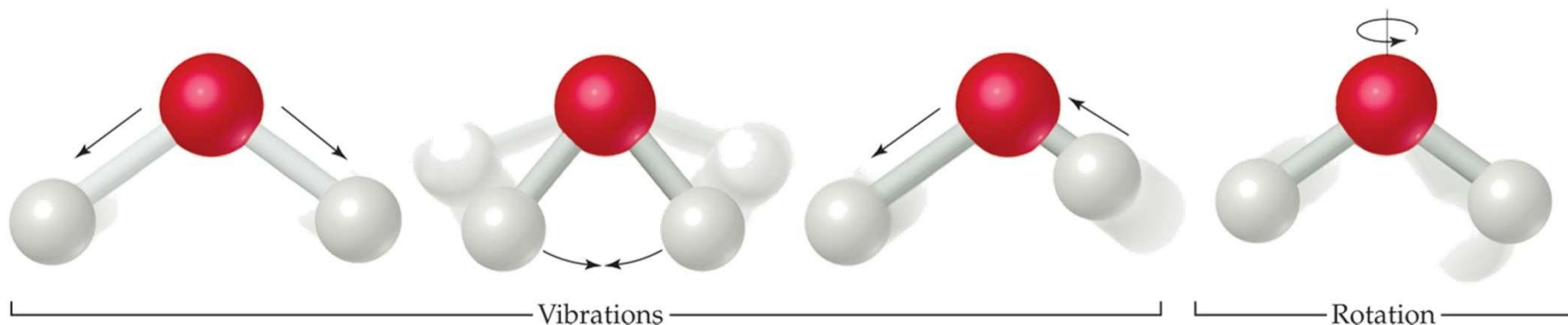
Спонтанний процес

- процес, який є спонтанним при одній температурі, при іншій – не відбувається:
- вище 0°C лід самочинно тоне.
- нижче 0°C самочинно перебігає зворотний процес.



● ● ● | Функція стану – Ентропія S

- Ентропія – міра упорядкованості системи.
- Вона пов'язана із різними видами руху в молекулах:
 - Поступальний рух з одного місця в інше;
 - Коливальний - періодичний рух атомів у молекулі;
 - Обертальний рух навколо молекулярної осі або навколо зв'язків.

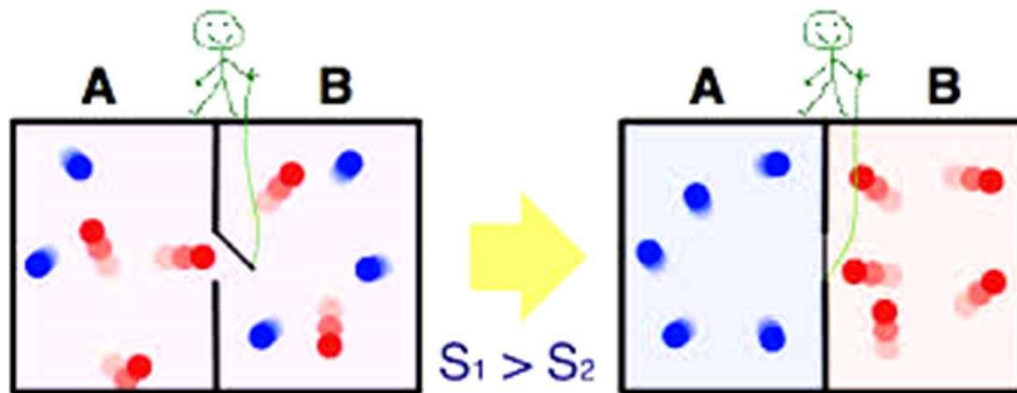


Ентропія S , Дж·моль⁻¹·К⁻¹

- Кожний термодинамічний стан системи реалізується через деяку кількість мікростанів W .
- Абсолютне значення ентропії розраховують як:

$$S = k \ln W$$

k – стала Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.



Людвиг Больцман
(1844 – 1906)

Можливі варіанти розподілу чотирьох молекул по двох половинах посудини і термодинамічна імовірність стану системи

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$$

Співвідношення кількості молекул у першій та другій половинах посудини	Можливий розподіл молекул в обох половинах посудини	Термодинамічна імовірність W
4:0		$W_1 = 1$
3:1		$W_2 = 4$
2:2		$W_3 = 6$
1:3		$W_4 = 4$
0:4		$W_5 = 1$

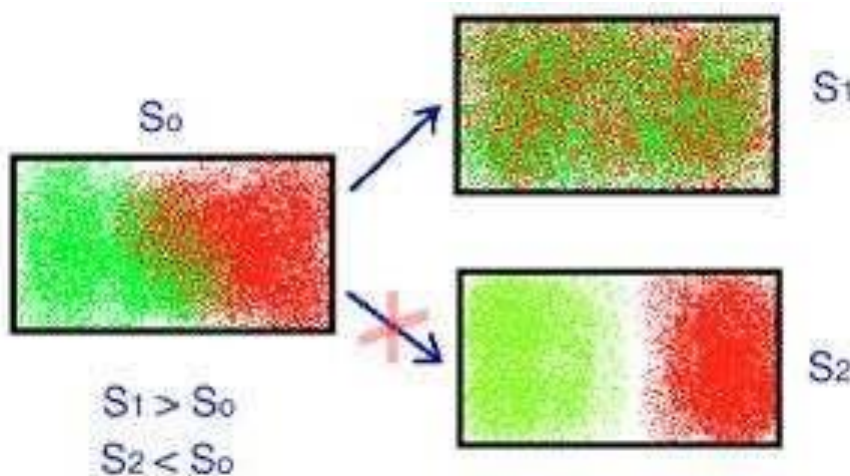
Другий закон термодинаміки

Самочинно відбуваються ті процеси, для яких ентропія зростає:

$$\Delta S > 0$$

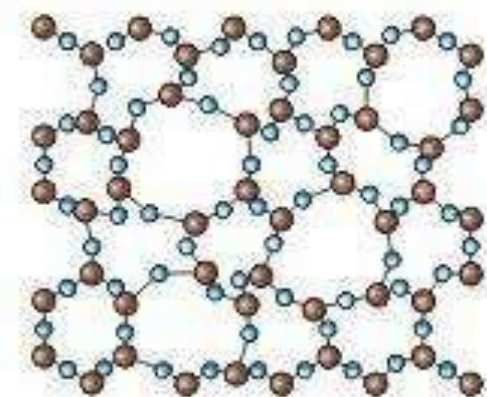
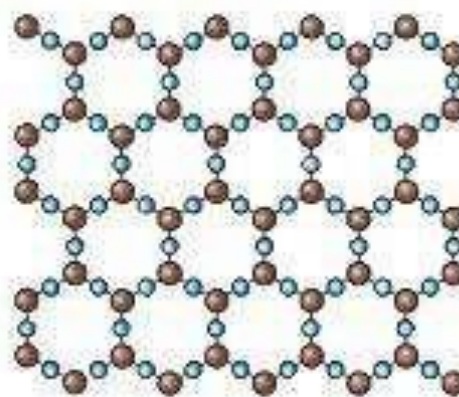
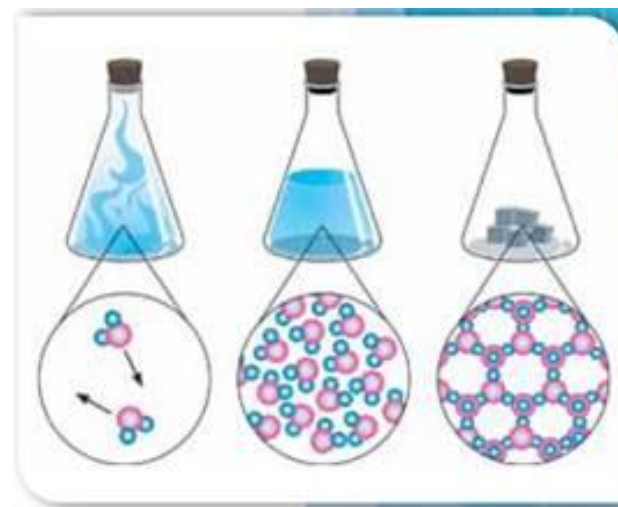
Кожна система прагне до безладу

- Коли ступінь безладу системи зростає, ентропія також зростає.



Приклади зростання ентропії

- Більше частинок $\rightarrow$ більше мікростанів
- вище $T \rightarrow$ більше енергетичних станів
- більше свободи руху частинок $\rightarrow$ більше мікростанів :
 - Тверде $\rightarrow$ рідина
 - Рідина $\rightarrow$ газ
 - Тверде $\rightarrow$ газ





Стандартна ентропія

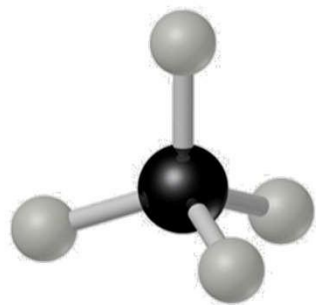
- Стандартна ентропія зростає при:
 - збільшенні молярної маси;
 - переході від одинарних зв'язку до подвійного;
 - збільшенні числа атомів у молекулі та її розміру
 - $T \rightarrow p \rightarrow \gamma$

TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

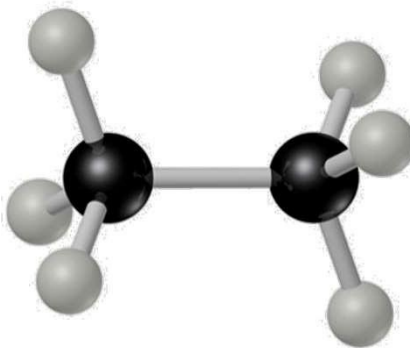
Substance	S° , J/mol-K
Gases	
$\text{H}_2(g)$	130.6
$\text{N}_2(g)$	191.5
$\text{O}_2(g)$	205.0
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.8
$\text{NH}_3(g)$	192.5
$\text{CH}_3\text{OH}(g)$	237.6
$\text{C}_6\text{H}_6(g)$	269.2
Liquids	
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	126.8
$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	172.8
Solids	
$\text{Li}(s)$	29.1
$\text{Na}(s)$	51.4
$\text{K}(s)$	64.7
$\text{Fe}(s)$	27.23
$\text{FeCl}_3(s)$	142.3
$\text{NaCl}(s)$	72.3

Стандартні ентропії

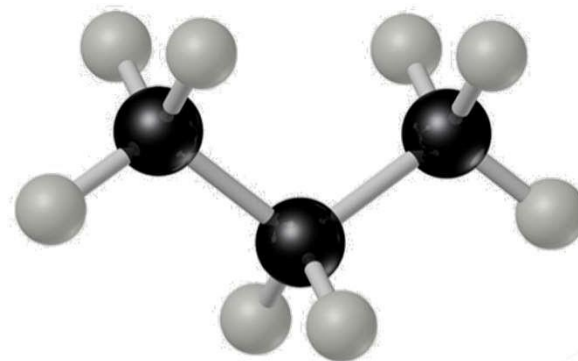
Чим більші і складніші молекули, тим вища ентропія.



Methane, CH_4
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

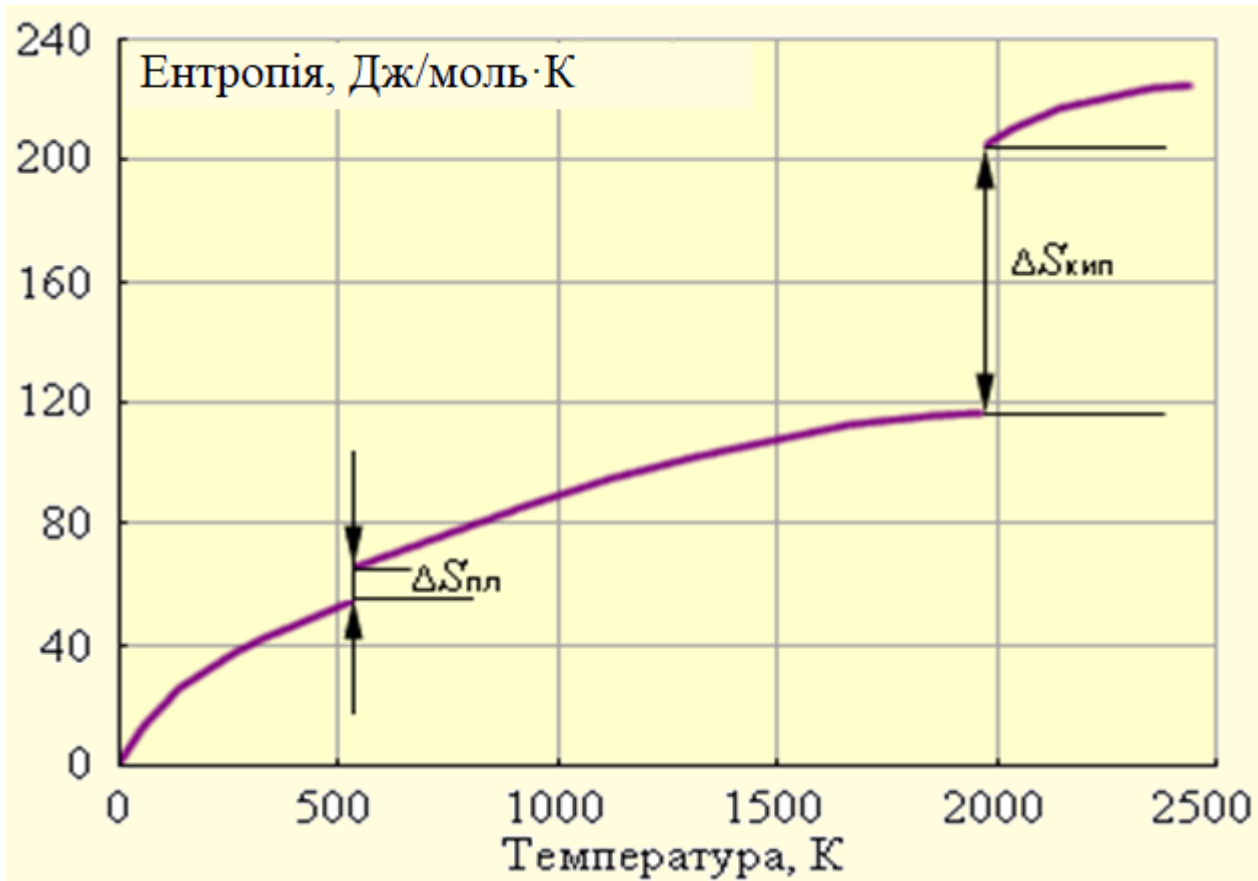


Ethane, C_2H_6
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propane, C_3H_8
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Ентропія (S Дж/моль·К)



- При фазових переходах типу:
т - р (плавлення),
р - г (випаровування),
 S зростає стрибком

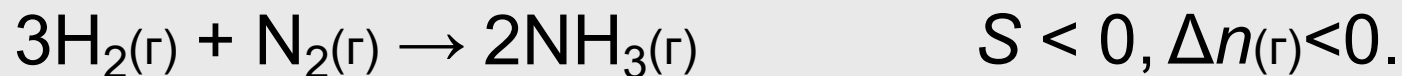
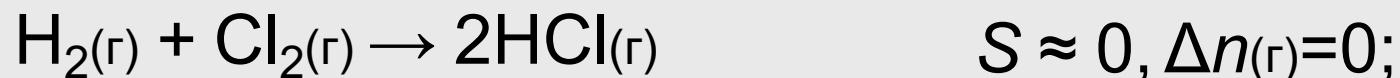


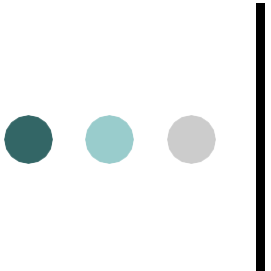
Змінення ентропії

Для простих
речовин
 $S \neq 0$,
 $\Delta_f H = 0$.

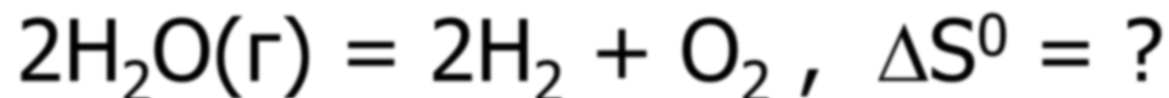
Змінення ентропії хімічної реакції розраховують як:

$$\Delta S = \sum \nu_i S^0 \text{ (продукти)} - \sum \nu_j S^0 \text{ (реагенти)}$$





ПРИКЛАД



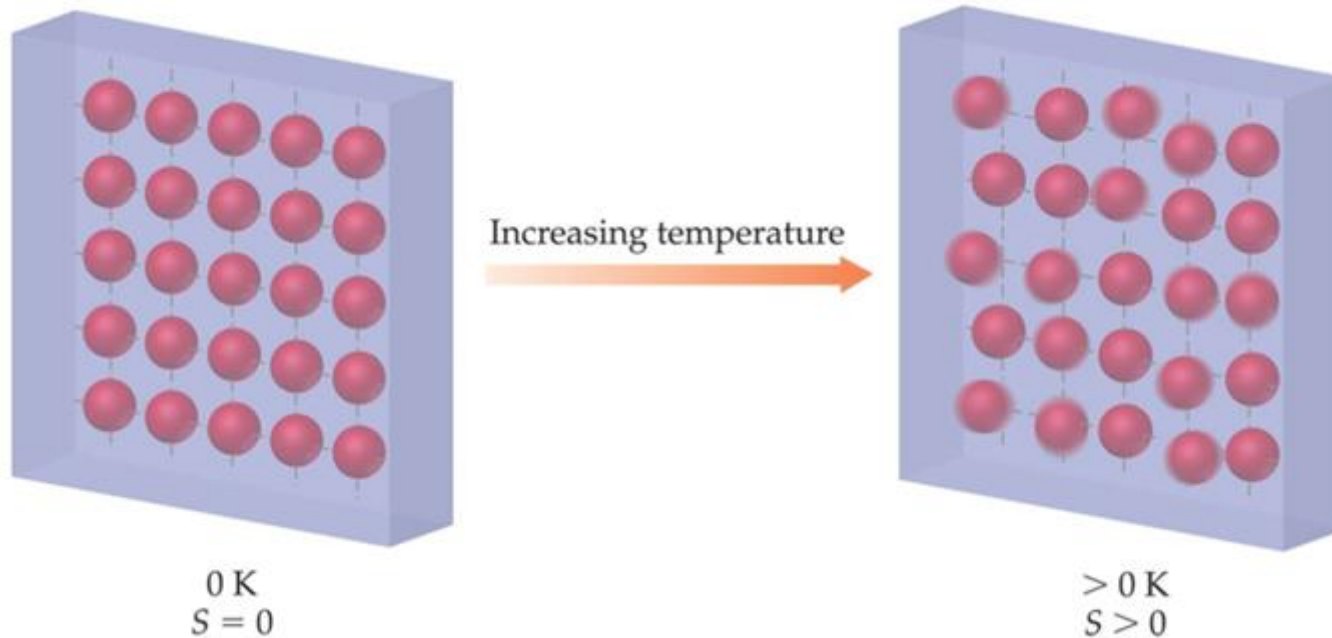
$$\bullet S^0_{298} \quad 189 \qquad \qquad 131 \quad 205$$

$$\bullet \Delta S^0 = 2 S^0(\text{H}_2) + S^0(\text{O}_2) - 2 S^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 2(131) + 205 - 2(189) = 89 \text{ Дж/К моль} \\ (\Delta S > 0).$$

Третій закон термодинаміки

Ентропія ідеального кристала при абсолютному нулі (0 K) дорівнює 0.

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0$$



Вільна енергія G (ізобарно-ізотермічний потенціал, енергія Гіббса)



Д. Віллард Гіббс
1839 – 1903

- Енергію Гіббса можна вважати повною хімічною енергією системи:

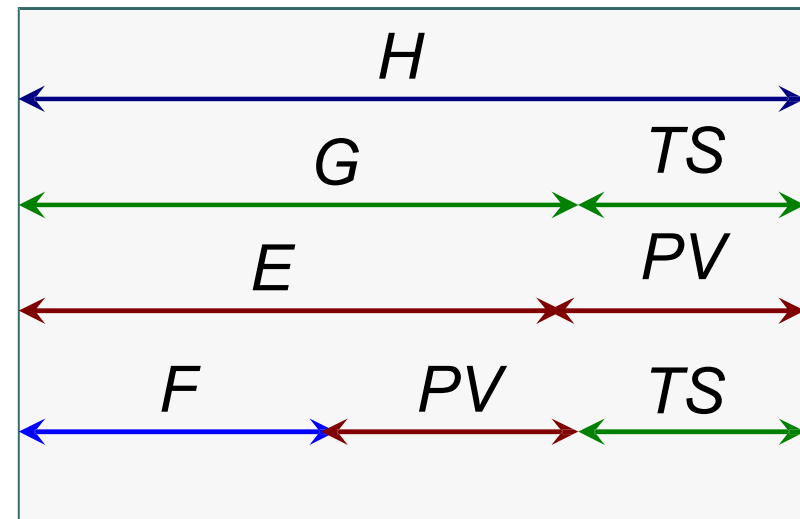
$$G = E + PV - TS$$

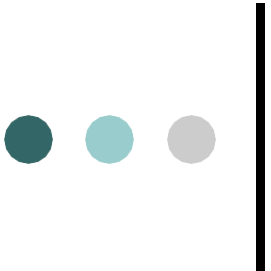
- або вільною енергією системи, яку вона може витратити для здійснення корисної роботи A :

$$E + PV = H$$

- теплоємність системи включає вільну ΔG і зв'язану енергію $T\Delta S$:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$





Змінення вільної енергії

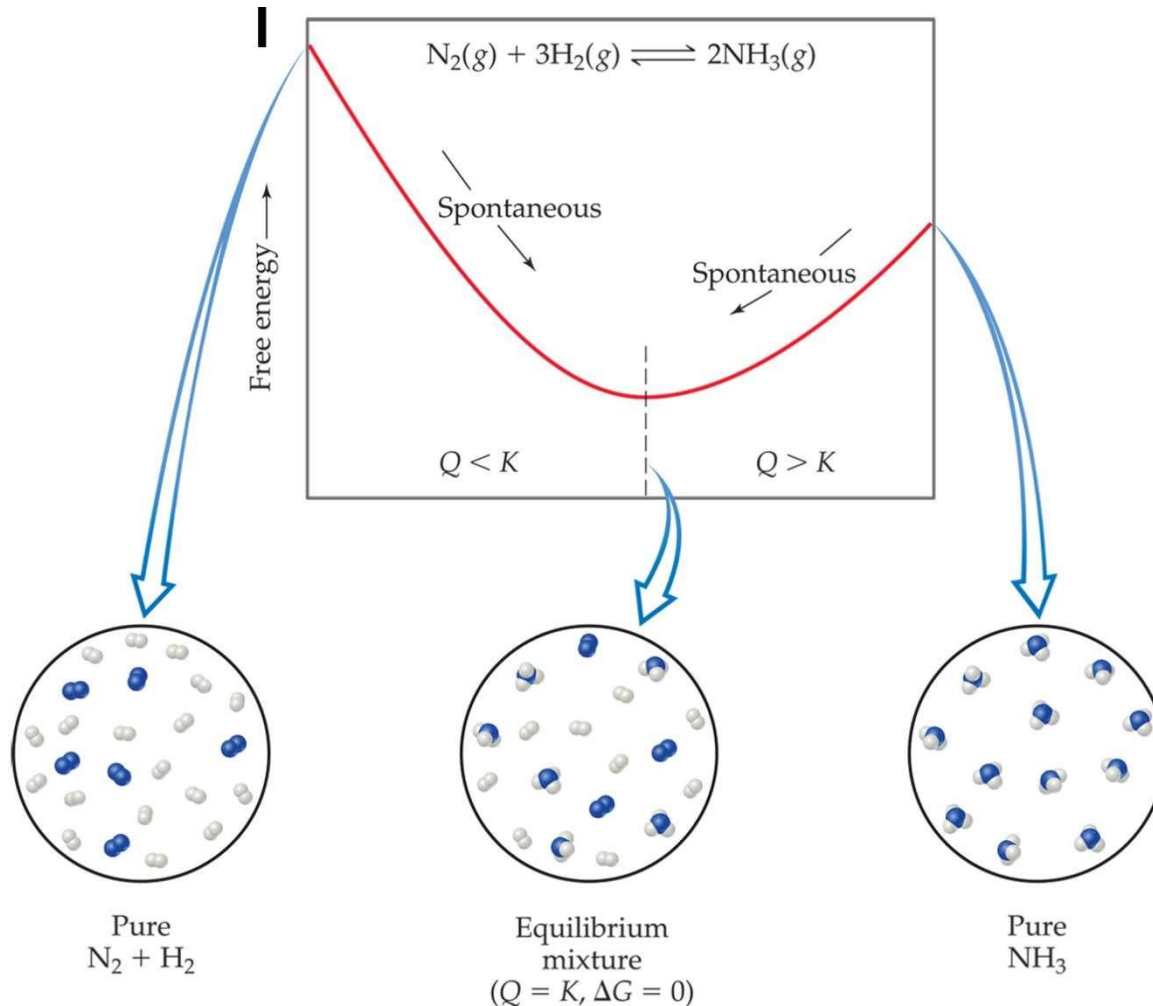
ΔG^0 реакції розраховують, виходячи із стандартних енергій Гіббса учасників реакції, за співвідношенням:

$$\Delta G = \sum \nu_i \Delta_f G^0(\text{продукти}) - \sum \nu_j \Delta_f G^0(\text{реагенти})$$

ΔG^0 можна розрахувати також за формулою:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{ентальпійний фактор}} - \underbrace{T\Delta S}_{\text{ентропійний фактор}}$$

Змінення вільної енергії – критерій самочинної реакції у закритій системі



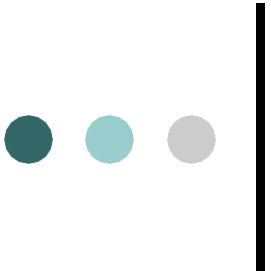
- При $\Delta G < 0$ реакція є самочинною.
- При $\Delta G = 0$, система знаходиться у рівновазі.
- При $\Delta G > 0$ реакція перебігає у зворотному напрямку.

Керування напрямком перебігу реакції

- Температура – параметр, який використовують для керування напрямком реакції.
- Вільна енергія $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ включає:
 - ΔH – ентальпійний фактор
 - $T\Delta S$ – ентропійний фактор

$$\text{Якщо } \Delta G = 0 \rightarrow T_p = \Delta H / \Delta S$$

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	ΔG	Характеристика реакції
–	+	–	–	Самочинна при всіх T
+	–	+	+	Неможлива при всіх T
–	–	+	– або +	$\Delta G < 0$ при $T < T_p$
+	+	–	– або +	$\Delta G < 0$ при $T > T_p$



Вільна енергія і рівновага

Якщо $\Delta G = 0$, система знаходиться у рівновазі.

Величина ΔG пов'язана з константою рівноваги K :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Оцінка термодинамічної можливості
протікання реакції у стандартних умовах



Речовина	$\Delta H^0_{\text{обр.298'}}$ кДж/моль	$S^0_{298'}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{\text{обр.298'}}$ кДж/моль
$\text{CaO}_{(к)}$	- 635,2	39,8	- 603,9
$\text{CO}_{2(г)}$	- 393,6	213,7	- 395,5
$\text{CaCO}_{3(к)}$	-1207,1	92,9	- 1129,0



Спосіб 1

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{CaCO}_3}^0 - \Delta G_{\text{CaO}}^0 - \Delta G_{\text{CO}_2}^0 = 1129,0 + 603,9 + 393,6 = -130,6 \text{ кДж}$$

Спосіб 2

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{CaCO}_3}^0 - \Delta H_{\text{CaO}}^0 - \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -1207,1 + 635,2 + 393,6 = -178,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{CaCO}_3}^0 - S_{\text{CaO}}^0 - S_{\text{CO}_2}^0 = 92,9 - 39,8 - 213,7 = -160,6 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -178,3 - 298(-160,6)10^{-3} = -130,5 \text{ кДж}$$

Оскільки стандартна енергія Гіббса хімічної реакції < 0 , то у стандартних умовах реакція є термодинамічно можливою.

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= 0 & \Delta H^0 - T\Delta S^0 &\approx 0 \\ T_x &\approx \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{(-178,3)}{(-160,6)10^{-3}} \approx 1100 \text{ К} \end{aligned}$$