

# ЛЕКЦІЯ

## Хімічна термодинаміка

# Енергетика хімічних процесів

## ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Термодинамічні параметри

$P, T, V, m, C$

Стандартні умови:  $p=101325 \text{ Па}$ ,  $T=298 \text{ К}$

Термодинамічна система

# Термодинамічні системи

За фазовим складом

гомогенні

гетерогенні

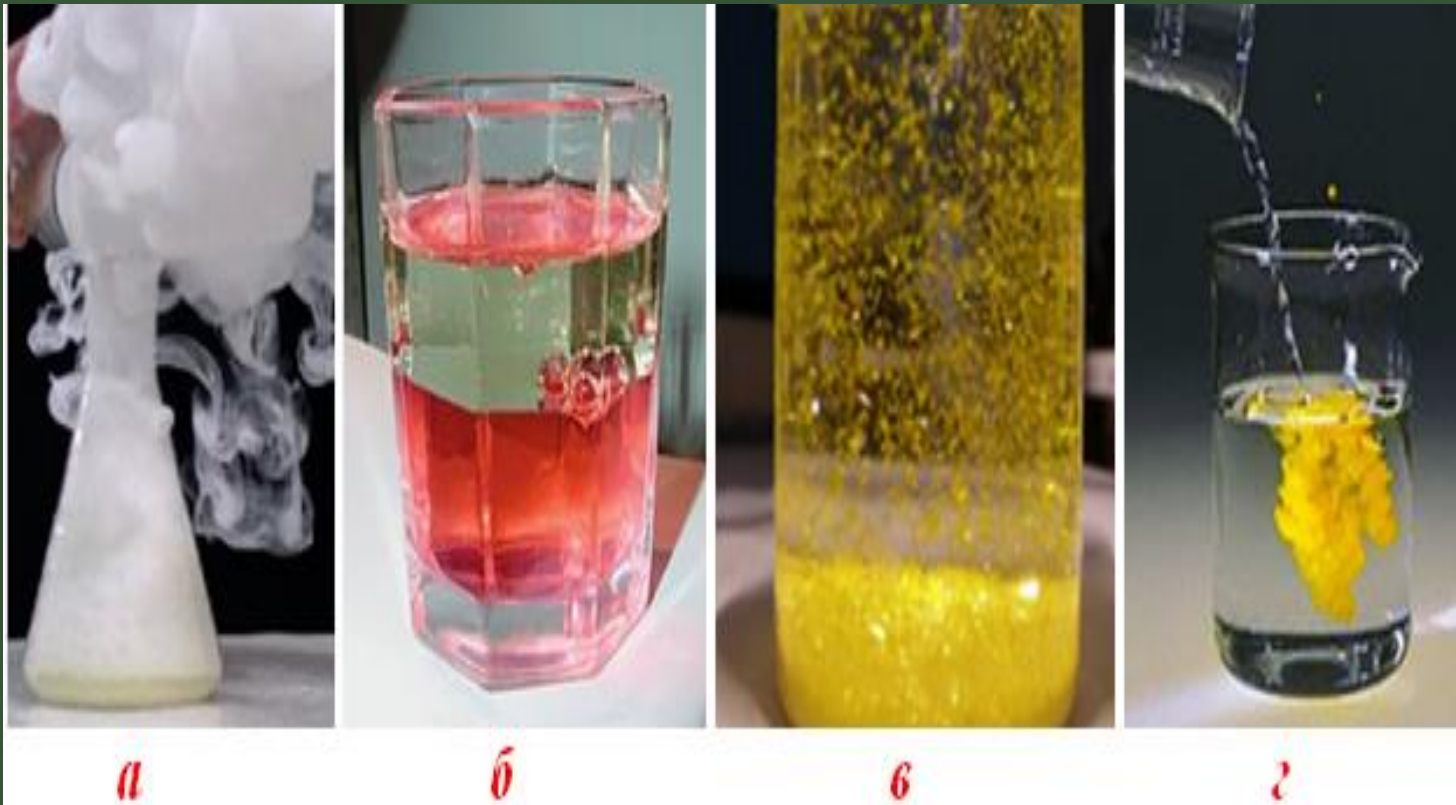
За характером обміну з навколишнім середовищем  
речовиною та енергією

відкриті

закриті

ізолювані





Приклади гетерогенних систем:  
а) рідина-газ; б) рідина-рідина;  
в) газ-тверда фаза; г) рідина-тверда фаза

Термодинамічний стан 1  $\longrightarrow$  Термодинамічний стан 2

Термодинамічний процес

$P = \text{const}$

$V = \text{const}$

$T = \text{const}$

$P = \text{const}, T = \text{const}$

# Функції стану системи

U – внутрішня енергія кДж/моль

H - ентальпія кДж/моль

S - ентропія Дж/моль К

G - Енергія Гіббса кДж/моль

1 Не залежать від способу

2 значення визначається термодинамічними параметрами

3 Залежать від кількості речовини

U

Q

A

$Q > 0$  –теплота,  
підведена до  
системи

$A > 0$  робота проти  
Зовнішніх сил



$$A=p\Delta V$$

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

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

$$Q_p=\Delta H$$

Тепловий ефект хімічних реакцій



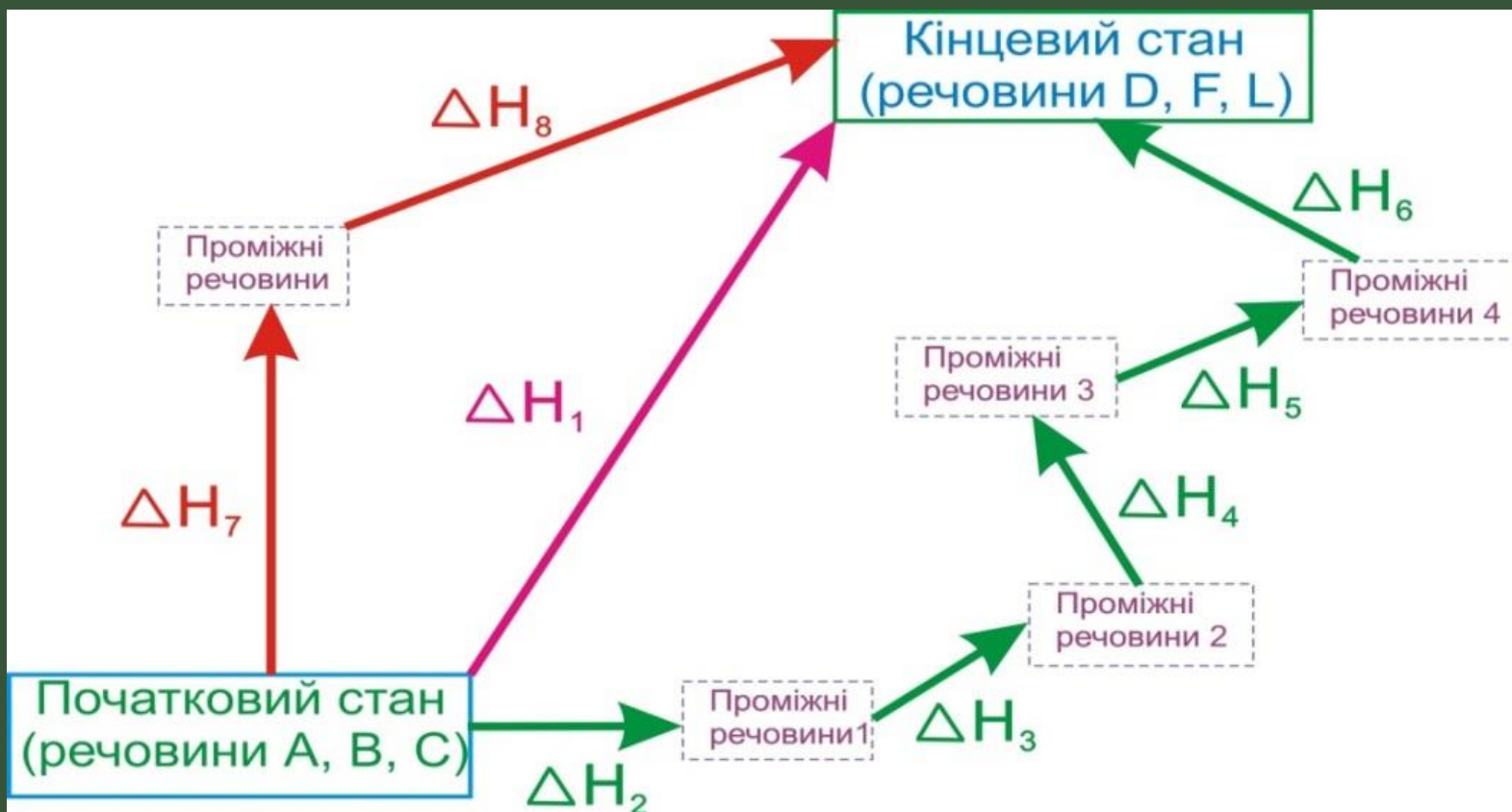
$\Delta H < 0$  екзотермічні

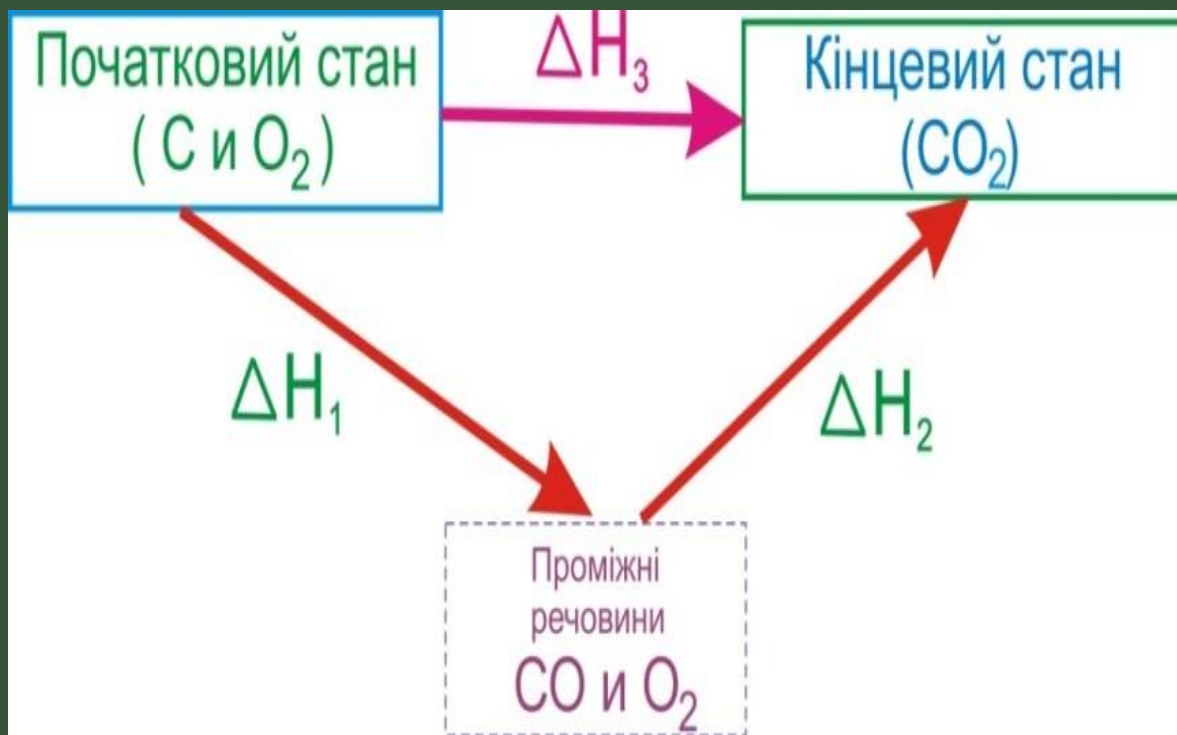


$\Delta H > 0$  ендотермічні



Речовина	Стан	$\Delta H^0_{f,298}$ , кДж/моль
Ag	к	0
AgBr	к	- 99,16
Al	к	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	- 1676
Al(OH) <sub>3</sub>	к	- 1275,7
AlCl <sub>3</sub>	к	- 697,4
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	к	- 3434,0
As	к	0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	- 656,8
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	к	- 918,0
Au	к	0
B	к	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	- 1264,0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	31,4
Ba	к	0
BaO	к	- 558,1
Br <sub>2</sub>	г	30,92
HBr	г	- 36,23
С (графит)	к	0
С (алмаз)	к	1,897
С	г	716
CO	г	- 110,5
CO <sub>2</sub>	г	- 393,5





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

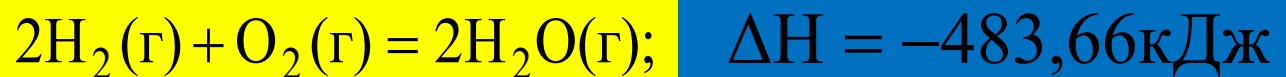
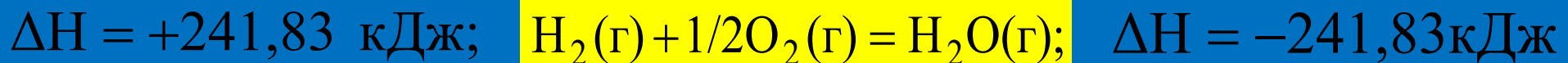
# Стандартна ентальпія утворення



## 1840 р. Закон Г. Гесса

тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається тільки початковим та кінцевим станами системи

1 Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції, взятому з протилежним знаком



2 Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення продуктів та ентальпій утворення реагентів

## Розрахунки за законом Гесса



$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж / моль}$$

Ентропія – це термодинамічна функція, яка є мірою невпорядкованості системи.

Другий закон термодинаміки: в ізольованих системах самочинно відбуваються процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

S – термодинамічна імовірність системи

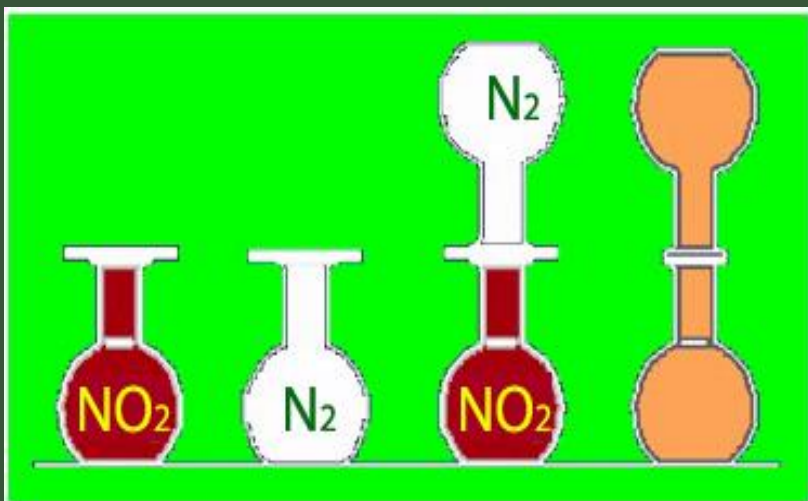
$$S = k \cdot \ln W$$

$$k = R / N_A$$

$$S = R \ln W$$



# W – термодинамічна імовірність, кількість мікростанів 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		$W_5 = 1$

## Третій закон термодинаміки:

при абсолютному нулі (0 K) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю (постулат Планка)



Розрахунок змінення ентропії хімічної реакції

$$\Delta S_{x.p} = \sum S_{f, \text{продуктів}} - \sum S_{f, \text{вих. речовин}}$$

Характер змінення ентропії ( $\Delta S$ ) речовини під час фазових перетворень при підвищенні температури

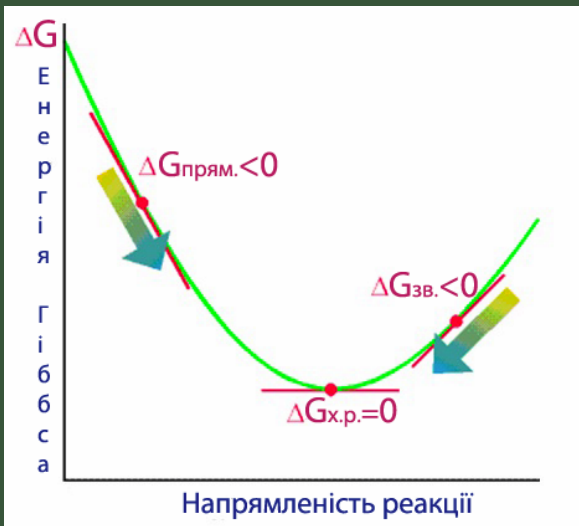
# НАПРЯМЛЕНІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G$  – ізобарно-ізотермічний потенціал, енергія Гіббса.

*Енергія Гіббса – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:*

$$-\Delta G = A_p^{\max}$$



Енергія Гіббса – критерій можливості самочинного перебігу реакцій: пряма реакція відбувається самочинно, якщо  $\Delta G < 0$ , і навпаки, при цьому неможливий самочинний перебіг зворотної реакції, для якої  $\Delta G > 0$ . За умови  $\Delta G = 0$  у реакційній системі встановлюється рівновага

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S.$$

Розрахунок змінення енергії Гіббса хімічної реакції

$$1 \quad \Delta G_{\text{х.р}} = \sum G_{\text{f,прод}} - \sum G_{\text{f,реагентів}}$$

$$2 \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Напрямок перебігу реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Перебіг прямої реакції можливий при будь-якій температурі	$C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при низьких температурах, а при високих – зворотної	$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Перебіг прямої реакції нездійснений при будь-якій температурі	$CO \leftarrow C_{\text{графіт}} + \frac{1}{2} O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	Перебіг прямої реакції можливий при високих температурах, а при низьких – зворотної	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$