Первый Санкт-Петербургский
государственный медицинский
университет им. акад. И. П. Павлова

Кафедра общей и биоорганической химии

Занятие № 1

Основы химической термодинамики

Рекомендуемые этапы освоения курса «Химия»

- Самоподготовка перед занятием с использованием методических указаний, опорных конспектов и учебной литературы: составление конспекта, решение задач, формулирование вопросов преподавателю.
- Работа на занятии: конспективная запись материалов, формулирование вопросов, участие в обсуждениях.
- Выполнение контрольных заданий для закрепления учебного материала.
- Самостоятельная работа с обучающими тестами.
- Выполнение контрольных работ и аттестующих тестов.

Предмет и объект изучения термодинамики

Предмет изучения термодинамики - энергия, формы ее существования и способы передачи от одного объекта к другому.

Химическая термодинамика – это раздел физической химии, изучающий превращения различных видов энергии в химических процессах

Объект изучения термодинамики – термодинамическая система.

Термодинамическая система – часть пространства, отделенная от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой, содержащая статистически значимое количество объектов.

Термодинамические системы		
изолированные	**закрытые**	**открытые**
не обмениваются со средой энергией и массой	обмениваются со средой энергией, но не обмениваются массой	обмениваются со средой энергией и массой
термостат	планета	организм

Термодинамическая система

- Однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, называется **фазой**.
- Системы, состоящие только из одной фазы, называются **гомогенными** (однородными).
- Системы, содержащие две или большее количество фаз, называются **гетерогенными** (неоднородными).

Термодинамические параметры

основные

измеряемые

- давление (P)
- температура (T)
- объем (V)
- масса (m)

Измеряются абсолютные значения

общие

функции состояния

неизмеряемые

- внутренняя энергия (E)
- энтальпия (H)
- энтропия (S)
- энергия Гиббса (G)

Измеряются изменения

ΔH, ΔE, ΔG, ΔS

Первый закон термодинамики. Энтальпия.

Подведенное к системе тепло идет на увеличение внутренней энергии системы и на совершение внешней работы

$$\mathbf{Q = \Delta E + A}$$

где: ΔE – изменение внутренней энергии,

A – работа против внешних сил: $A = p\Delta V$

В **изолированной** системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная

В изолированной системе $\mathbf{\Delta E = 0}$

Тепловой эффект при различных постоянных параметрах

- В **изобарном** процессе

p (давление) - const

$Q_p = \Delta E + A = \Delta E + p\Delta V$

ΔH (теплосодержание)= $\Delta E + p\Delta V$

$Q_p = \Delta H$

- В **изохорном** процессе

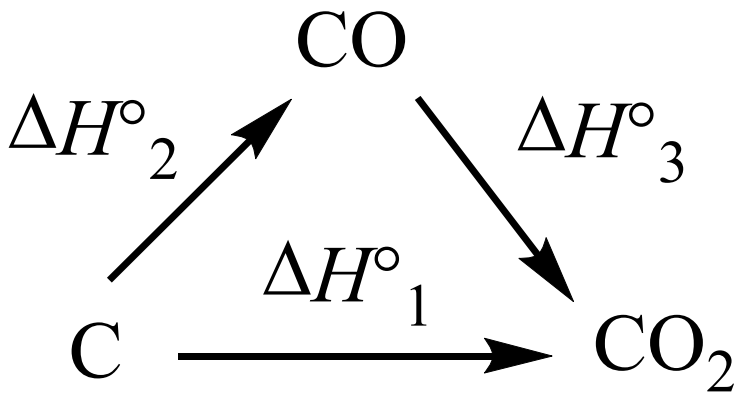
V (объем системы) – const, $\Delta V = 0$

$Q_V = \Delta E$

Основной закон термохимии
– закон Гесса.

Тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания реакции, а определяется только исходным и конечным состоянием системы

Пример выполнения закона Гесса



$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^\circ_1 = -393{,}5$ кДж

$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ $\Delta H^\circ_2 = -110{,}5$ кДж

$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^\circ_3 = -283{,}0$ кДж

(справочные данные)

$$-393{,}5 = -110{,}5 - 283{,}0$$

Закон Гесса широко используется в физиологии, в частности, для определения калорийности продуктов.

Организм не является источником энергии, все виды работ в нём совершаются за счёт энергии, выделяющейся при окислении веществ, полученных с пищей, кислородом.

Калорийность продуктов соответствует энергии, выделяющейся при их сжигании в кислороде. Основная часть доступной энергии пищи задерживается в организме в виде химической энергии и не выделяется в виде теплоты.

Классификация реакций по тепловому эффекту

экзотермические реакции протекают с выделением тепла: +Q или $\Delta H^{\circ}_{реакции} < 0$

$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + Q$

$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O, \quad \Delta H^{0}_{реакции} < 0$

эндотермические реакции протекают с поглощением тепла: -Q или $\Delta H^{\circ}_{реакции} > 0$

$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO - Q$

$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2NO, \quad \Delta H^{\circ}_{реакции} > 0$

Следствия из закона Гесса

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (***закон Лавуазье — Лапласа***).

Следствия из закона Гесса

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот образования продуктов реакции и исходных веществ ($\Delta H°_{обр.}$), умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν_i). При этом стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю.

$$\Delta H^{\circ} = \sum (\nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{обр.})_{прод.} - \sum (\nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{обр.})_{исх.}$$

Для гипотетической реакции $aA + bB \rightarrow xX + yY$

$$\Delta H^{\circ}_{реакции} = (x\Delta H^{\circ}_{обр.X} + y\Delta H^{\circ}_{обр.Y}) - (a\Delta H^{\circ}_{обр.A} + b\Delta H^{\circ}_{обр.B})$$

Следствия из закона Гесса

3. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции ($\Delta H°_{сгор.}$), умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν_i). При этом стандартные теплоты сгорания веществ, не поддерживающих горение, равны нулю (вода, углекислый газ и большинство других оксидов).

$$\Delta H^{\circ} = \sum (\nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{сгор.})_{исх.} - \sum (\nu_i \cdot \Delta H^{\circ}_{сгор.})_{прод.}$$

Для гипотетической реакции $aA + bB \rightarrow xX + yY$

$$\Delta H^{\circ}_{реакции} = (a\Delta H^{\circ}_{сгор.A} + b\Delta H^{\circ}_{сгор.B}) - (x\Delta H^{\circ}_{сгор.X} + y\Delta H^{\circ}_{сгор.Y})$$

Стандартные величины **ΔH°, ΔS°, ΔG°**

Стандартные условия:

t = 25°C =298 K; P = 1 атмосфера = 101,325 кПа

Стандартная энтальпия образования – тепловой эффект реакции образования 1моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Стандартная энтальпия сгорания – тепловой эффект реакции сгорания в кислороде 1 моль вещества с образованием высшего оксида.

Вопрос.

Из списка выберите вещества:

а) стандартные энтальпии образования которых равны нулю

б) стандартные энтальпии сгорания которых равны нулю.

В ответе приведите номера по порядку

1) H_2O (ж)	5) CO (газ)
2) H_2O (газ)	6) CO_2(газ)
3) O_2(газ)	7) Fe(т)
4) Br_2(газ)	8) Na (расплав)

Расчетные задачи. Алгоритм действий:

1. записать краткое условие задачи, обозначив символами все заданные величины, (например, стандартная теплота сгорания - $\Delta H^{\circ}_{сгорания}$), указать единицы измерения, при необходимости привести их в соответствие;
2. определить, какое следствие из закона Гесса следует применить, анализируя условия;
3. написать уравнение реакции, расставить коэффициенты;
4. выбрать формулу для расчета, учесть коэффициенты в уравнении и произвести расчет.

Задача № 1. Рассчитать тепловой эффект реакции, полного окисления этанола кислородом, если известны стандартные теплоты образования веществ: этанола (ж) -278,1кДж/моль, углекислого газа (г) -393,5 кДж/моль, воды (ж) -285,9 кДж/моль. Охарактеризуйте тепловой эффект этой реакции.

Задача №2. Стандартная энтальпия образования газообразного диоксида углерода -393,5 кДж/моль, стандартная энтальпия реакции взаимодействия графита с оксидом азота(I) равна -557,5кДж. Вычислите теплоту образования N_2O (г.).

Задача №3. Рассчитать тепловой эффект реакции этерификации этановой кислоты этанолом по известным стандартным теплотам сгорания: этанола (ж) -1366,6 кДж/моль, этановой кислоты (ж) -871,5 кДж/моль, этилэтаноата (ж) -1802,9 кДж/моль.

Второй закон термодинамики. Энтропия.

Энтропия (S) – есть мера вероятности существования системы в данном состоянии (мера неупорядоченности системы).

В отличие от других термодинамических параметров (H, G) можно рассчитать абсолютное значение энтропии вещества.

Уравнение Больцмана

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

где k – константа Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_A},$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К

N_A– число Авогадро, $6{,}02 \cdot 10^{-23}$ моль$^{-1}$

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

W – термодинамическая вероятность микросостояний, определяющая данное макросостояние

Второй закон термодинамики

В **изолированной системе** протекают только такие процессы, при которых энтропия либо остаётся неизменной, либо возрастает, достигая максимума при установлении термодинамического равновесия.

$$\Delta S \geq 0$$

Открытые системы

В открытых системах возможно протекание процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии (**$\Delta S < 0$):**

- кристаллизация
- конденсация паров
- химическое превращение газов в жидкости и кристаллы.

Качественное определение ΔS

- При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое энтропия системы изменяется:

$$\text{твердое} \underset{\Delta S<0}{\overset{\Delta S>0}{\rightleftarrows}} \text{жидкое} \underset{\Delta S<<0}{\overset{\Delta S>>0}{\rightleftarrows}} \text{газообразное}$$

Пример:

Агрегатное состояние	Стандартная энтропия Дж/моль·К
Лед	39,7
Жидкая вода	70,08
Водяной пар	188,72

Качественное определение ΔS (продолжение)

- При образовании в процессе реакции из твердых веществ жидкостей или газов, из жидкостей – газов, энтропия возрастает. В противоположном случае – убывает.

$$NH_4Cl\ (крист.) \xrightarrow{нагрев.} NH_3\ (газ) + HCl\ (газ) \qquad \Delta S>0$$

$$Fe(тв.) + O_2\ (газ) \longrightarrow FeO\ (тв.) \qquad \Delta S<0$$

Качественное определение ΔS (продолжение)

- При увеличении в процессе реакции количества моль газообразных веществ энтропия возрастает. В противоположном случае – убывает:

$$\underbrace{N_2\,(\text{газ}) + 3H_2\,(\text{газ})}_{\text{4 моль газа}} \underset{\Delta S>0}{\overset{\Delta S<0}{\rightleftharpoons}} \underbrace{2NH_3\,(\text{газ})}_{\text{2 моль газа}}$$

Расчет изменения энтропии

Изменение энтропии в процессе подчиняется следствию из закона Гесса:

$$\mathbf{\Delta S} = \sum(\boldsymbol{\nu}_\mathbf{i} \cdot \mathbf{S}_{\text{продуктов реакции}}) - \sum(\boldsymbol{\nu}_\mathbf{i} \cdot \mathbf{S}_{\text{исходных веществ}})$$

Задача. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в процессе $2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrows 2SO_3(г)$

Справочные данные:

Вещество	Стандартная энтропия Дж/моль·К
$SO_2(г)$	248,1
$O_2(г)$	205,04
$SO_3(г)$	256,23

Уравнение Гиббса

В природе выявлены две противоположные тенденции:

1) Стремление частиц к образованию связей, что сопровождается выделением энергии
2) Стремление частиц к разрушению связей, что сопровождается увеличением энтропии.

Эти тенденции противоположны друг другу, поэтому необходим универсальный критерий оценки возможности протекания процессов без совершения работы со стороны внешних сил.

Универсальный критерий

самопроизвольности процесса –

энергия Гиббса

Энергия Гиббса G – максимальная полезная работа, совершаемая системой при постоянных давлении и температуре.

Изменение энергии Гиббса -

ΔG называется изобарно-изотермический потенциал

Уравнение Гиббса

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

Установлено, что в открытых системах самопроизвольно протекают только те процессы, которые характеризуются отрицательным значением изобарно изотермического потенциала.

Расчет изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)

Энергия Гиббса – функция состояния, поэтому она рассчитывается, согласно следствиям из закона Гесса:

2. $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum(\nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр. продуктов}}) - \sum(\nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр. исх. в-в}})$

Стандартным изменением энергии Гиббса образования вещества называется изменение энергии Гиббса образования 1 моль вещества соответствующих простых веществ в стандартных условиях.

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ в устойчивых агрегатных состояниях при стандартных условиях принимаются равными нулю:

$\Delta G^o_{\text{обр.}} H_{2\,(\text{газ})} = 0$; $\Delta G^o_{\text{обр.}} O_{2\,(\text{газ})} = 0$.

Расчет изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала)

Энергия Гиббса – функция состояния, поэтому она рассчитывается, согласно следствиям из закона Гесса:

3. $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum(\nu_i \Delta G^\circ_{\text{сгор. исх. в-в}}) - \sum(\nu_i \Delta G^\circ_{\text{сгор. продуктов}})$

Стандартным изменением энергии Гиббса **сгорания в**ещества называется изменение энергии Гиббса при сгорании 1 моль вещества с образованием высшего оксида, устойчивого в стандартных условиях.

Стандартные энергии Гиббса сгорания высших оксидов, устойчивых при стандартных условиях принимаются равными нулю:

$\Delta G^o_{\text{сгор.}} H_2O_{(ж)} = 0$; $\Delta G^o_{\text{сгор.}} CO_{2\,(газ)} = 0$.

Обратимые процессы

Обратимые процессы характеризуются изобарно-изотермическим потенциалом в узком интервале:

$$\mathbf{-40\ кДж \leq \Delta G \leq +40\ кДж}$$

Критерии самопроизвольности процесса:

$\Delta H < 0$ - энтальпийный фактор

$\Delta S > 0$ – энтропийный фактор

$\Delta G < 0$ – универсальный критерий

Уравнение Гиббса

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

ΔH	ΔS	Возможность самопроизвольного процесса
–	+	Процесс идет самопроизвольно при любой температуре
–	–	Процесс может идти самопроизвольно при низких температурах
+	+	Процесс может идти самопроизвольно при высоких температурах
+	–	Процесс не идет самопроизвольно ни при какой температуре

Задача. Рассчитайте, при какой температуре может происходить реакция прямого синтеза оксида азота II.

Справочные данные:

Вещество	**Стандартная энтропия Дж/моль·К**
N_2 (г)	191,5
O_2 (г)	205,0
NO (г)	210,62
Вещество	Стандартная энтальпия образования кДж/моль
NO	90,37

•$\Delta G = 0$ – термодинамическое равновесие

Термодинамическое равновесное состояние – постоянство свойств системы во времени, при этом потоки вещества и энергии отсутствуют.

•Стационарное состояние - постоянство свойств системы во времени, которое поддерживается обменом веществом, энергией, информацией с окружающей средой (гомеостаз).

Вопросы

1. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции, если $\Delta H°_{реакции}<0$, $\Delta S°_{реакции}>0$?

   При какой температуре следует проводить реакцию (низкой, высокой, любой)?

2. Определить изменение энтропии в следующей реакции. При каких температурах выгодно проводить прямую реакцию?

   $2\ SO_2\ (г) + O_2\ (г) \rightleftharpoons 2\ SO_3\ (г) \quad \Delta H°_{реакции}<0$

3. Возможно ли самопроизвольное протекание **обратной** реакции в стандартных условиях?

   $N_2\ (г) + 2\ H_2O\ (ж) \rightarrow NH_4NO_2\ (т) \quad \Delta H°_{реакции} = +\ 37{,}8$ кДж/моль

Сопряженные реакции

глюкоза + фруктоза → сахароза + H_2O

Эндергонический процесс

$\Delta G > 0$ ведомая реакция +20,9кДж/моль

АТФ + H_2O → АДФ + H_3PO_4

Экзергонический процесс

$\Delta G < 0$ ведущая реакция -30,4кДж/моль

$$|\Delta G_{\text{ведомой реакции}}| < |\Delta G_{\text{ведущей реакции}}|$$

Суммарное уравнение:

АТФ + глюкоза + фруктоза → сахароза + АДФ+ H_3PO_4

$\Delta G = +20{,}9 - 30{,}4 = -9{,}5$кДж/моль

$\Delta G < 0$

сопряженные реакции протекают самопроизвольно

Применение знания закономерностей химической термодинамики

- определение принципиальной возможности протекания химического взаимодействия между данными веществами при определенных условиях;
- расчет количества энергии, которое выделится при проведении реакции или необходимо затратить для ее осуществления;
- предсказание, до какой степени будет протекать химическая реакция прежде, чем установиться химическое равновесие при данных условиях;
- выбор оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих получение максимального выхода нужного продукта.

Контроль усвоения темы

1.Рассчитать стандартную теплоту сгорания этанола, если известно, что тепловой эффект реакции этерификации этановой кислоты этанолом -435,2 кДж, стандартные теплоты сгорания веществ: уксусной кислоты (ж) -871,5 кДж/моль, этилэтаноата (ж) -1802,9 кДж/моль

2. Стандартные энтальпии образования оксидов азота равны: + 90.4 кДж/моль (для NO) и + 33,9 кДж/моль (для NO_2). Чему равен тепловой эффект реакции окисления 1 моль NO до NO_2 (кДж/моль)?

3. Определить изменение энтропии в следующей реакции. При каких температурах выгодно проводить прямую реакцию?

$ZnSO_4$(тв) $\rightarrow$ ZnO (тв) + SO_3 (г) $\Delta H°_{реакции} > 0$

1) высоких
2) низких
3) температура не влияет на возможность протекания реакции реакцию?
4) самопроизвольное протекание реакции невозможно при любой температуре

Возможно ли самопроизвольное протекание обратной реакции?

4. Определить направление реакции окисления оксида азота (II) кислородом при стандартных условиях, если известны стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования оксида азота (II) +87,02 кДж/моль, оксида азота(IV) +52,4 кДж/моль. Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции.