Практическое занятие № 1

**Основы химической термодинамики**

*Цель занятия*: освоить методику расчета термодинамических функций при стандартных условиях и условиях, отличных от стандартных.

*Теоретическое введение*

 Объект изучения термодинамики – *термодинамические системы*, т.е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

 Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему. Термодинамическая система характеризуется рядом присущих ей термодинамических свойств (*параметров состояния*):

 1. *Экстенсивные параметры*, пропорциональны массе системы или числу частиц и при составлении сложной системы суммируются, например, масса, объем,энергия, энтропия,теплоемкостьи т.д.).

 2. *Интенсивные* *параметры* не зависят от массы системы или числа частиц, при составлении сложной системы выравниваются (давление, температура,плотность, концентрация.

 Уравнения, связывающие независимые параметры, называются *уравнениями состояния* (уравнение Клапейрона–Менделеева).

 *Термодинамический процесс* – изменение параметров состояния (свойств) системы. Обычно термодинамические процессы проводятся при постоянстве определенных параметров системы:

 Термодинамические функции разделяют на:

 1) функции состояния – функции, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода из одного состояние в другое (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца);

 2) функции перехода, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы (теплота, работа).

 Математическое выражение первого закона термодинамики для конечного изменения состояния:

*Q =* Δ*U + А,* (1.1)

где *Q* – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы; Δ*U* – изменение внутренней энергии; *а* – работа.

*Применение первого начала термодинамики*

*к процессам в любых системах*

 1. *изохорный* *процесс* (*V* = const, d*V* = 0).

*QV* = Δ*U* . (1.9)

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии системы.

 2. *изобарный процесс* (*Р*= const):

*Qp*= *Н*2 – *Н*1 =  Δ*Н*. (1.10)

*Теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на* *1 К*. Различают удельную и молярную теплоемкости. *Удельной теплоемкостью (с)* называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а *молярной теплоемкостью С – количество теплоты*, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1К.

При физико-химических и термодинамических расчетах обычно используют молярную теплоемкость.

 Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной* теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

*с* =  (1.12)

где *С* − молярная теплоемкость, Дж/(моль∙К).

*Средней молярной теплоемкостью * в интервале температур от *Т*1 до *Т*2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур *Т*2 – *Т*1:

. (1.13)

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают изобарную (*ср*) и изохорную (*сV*) теплоемкости:

*ср* = ; *сV* = . (1.14)

Теплоемкость − экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах обычно табулируют значения мольной теплоемкости с шагом в 100 К, либо приводят величины *СР* при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически методами статистической термодинамики, так например, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов − мольная теплоемкость *Сv* = *R,* для двухатомных газов *Сv* = *R*.

 Для моля идеального газа справедливо соотношение:

*СР*− *Сv* = *R*..

*Закон Гесса*

 *Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции, при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.*

 В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. для экзотермической реакции Δ*rН* < 0 или Δ*ru*< 0.

 Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

 **Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции

 (I)

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

. (1.19)

где *ni* – стехиометрические коэффициенты.

 *стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества*  *при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях*.

 Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках, а энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре.

 **Следствие 2.**  Стандартная энтальпия химической реакции (I) равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

 . (1.20)

 Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов реакций с участием органических соединений.

Для расчета тепловых эффектов при температурах, отличных от 298 Киспользуется *уравнение Кирхгофа:*

*rср* =  (дифференциальная форма), (1.21)

где *rср =* – разность изобарных теплоемкостей конечных и исходных веществ.

** (интегральная форма) (1.22)

*Энтропия*

 Для того чтобы охарактеризовать способность системы к самопроизвольным превращениям, вводится понятие энтропии.

 Существует еще одна формулировка второго закона термодинамики, связанная с энтропией.

 *энтропия S* – функция состояния,которая об­ладает следующим свойством:

d*S*≥ δ*Q*/*Т*, (2.1)

где знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «больше» − к необратимым.

 Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов: статистического и термодинамического. *Статистиче­ское определение* основано на том, что необратимые процес­сы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состоя­ние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью(формулой Больцмана):

*S = k*ln*W,* (2.2)

где *k* – постоянная Больцмана (1,38∙10−23 Дж/К), *W* – термодинамическая вероятность, т.е. число микросо­стояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

 *Изменение энтропии при химических реакц*иях.

 Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется стандартной энтропией. Для реакции (I) стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

. (2.16)

Расчет изменения функций *F* и *G* вхимических реакциях можно проводить несколькими способами:

 1. Δ*G* = Δ*Н* – *T*Δ*S*  (2.19)

 (если продукты реакции и ис­ходные вещества находятся при одинаковой температуре).

 2. Для реакции (I) энергия Гиббса равна разности значений энергии Гиббса продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

 (2.20)

Примеры решения задач

 Пример 1.1. Расчитайте изменение внутренней энергии при нагревании 10 г водорода (двухатомный идеальный газ) при постоянном объеме от 300 до 400 К.

 Решение.

Изохорная теплоемкость двухатомного газа – *Сv* = *R*. Изменение внутренней энергии при *v* = сonst равно:

*Qv*=Δ*U = nCv*(*T*2- *T*1) = *Cv*(*T*2- *T*1) = ∙8,31∙ (400 – 300) =  = 10387,5 Дж = 10,39 кДж.

 Пример 1.2. рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена по теплотам образования веществ.

 Решение.

Уравнение реакции гидрирования ацетилена

С2Н2(г)+ 2Н2(г)= С2Н6(г).

Тепловой эффект реакции определяется по первому следствию из закона Гесса (1.19). Необходимые для решения данные выпишем из справочника [4]:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | С2Н2 (г) | Н2(г) | С2Н6(г) |
| , кДж/моль | 226,75 | 0 | – 84,67 |

 = (С2Н6) – (С2Н2) = (–84,67 – 226,75) =

= − 311,42 кДж.

 Пример 1.3. Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К и стандартном давлении.

CH3OH (г) + 1,5 О2 (г)  = CO2 (г) + 2Н2О (г) .

Теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянны.

 Решение.

Тепловой эффект реакции при *Т* = 298 К находим по уравнению (1.19). Необходимые для решения задачи данные приведены в справочнике [4].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | CH3OH (г) | О2 (г) | CO2 (г) | Н2О (г) |
| , кДж/моль | – 201,2 | 0 | – 393,51 | – 241,84 |
| , Дж/(моль∙К) | 43,9 | 29,36 | 37,13 | 33,56 |

 =  (– 393,51) + 2(–241,84) – (–201,2) =  –  675,99 кДж.

 =  37,13 + 2∙33,56 – 43,9 – 1,5 ∙29,36 = 16,31 Дж/К.

 = – 675,99 ∙103 +16,31(500 – 298) =  –  672,7 ∙103 Дж.

Пример 1.4. Определите стандартное изменение энтропии при температуре 298 К для реакции:

2SO2 + O2 = 2SO3.

 Решение.

Изменение энтропии для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.16). Необходимые для решения задачи данные возьмем из справочника [4].

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | SO2(г) | О2(г) | SO3(г) |
| , Дж/(моль∙К) | 248,1 | 205,0 | 256,7 |

 = 2(SO3(г)) − 2(SO2(г)) − (O2(г)) = 2∙256,7 − 2∙248,1 =

= 205,0 = −187,8 Дж/(моль∙К).

 Пример 1.5. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 101,3 кПа до 10,1 кПа.

 Решение.

Для вычисления энтропии воспользуемся формулой (2.10).

Δ*S* = 8,314∙2,3∙lg∙(1,013∙105/0,1013∙105) = 19,11 Дж/(моль∙К).

Пример 1.6. рассчитать изменение энергии Гиббса реакции горения ацетилена и определить возможность ее протекания при стандартных условиях.

 Решение.

C2H2 (г) + 2,5 О2 (г)  = 2CO2 (г) + Н2О (ж)

 Изменение энергии Гиббса для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.20). Необходимые для решения задачи справочные данные приведены в справочнике [4].

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | C2H2 (г) | О2 (г) | CO2 (г) | Н2О (ж) |
| , кДж/моль | 209,2 | 0 | − 394,4 | − 237,3 |

 = 2∙(СО2) +  (Н2О) − (С2Н2) – 2,5 (О2) =

= −1235,3 кДж.

Эта реакция может протекать самопроизвольно в данных условиях, т.к. Δ*G* < 0.

Задачи для самостоятельного решения

 1.Найти изменение внутренней энергии при испарении 20∙10 – 3 кг этилового спирта при нормальной температуре кипения, если его удельная теплота испарения 839,2∙103 Дж/кг, а удельный объем пара при температуре кипения 607∙10– 3 м3/кг. Объемом жидкости пренебречь.

 12.Определите работу изобарного расширения 10 молей идеального газа при его нагревании от 298 до 600К.

 2. Вычислить изменение энтропии при нагревании 16 кг О2 от *Т* = 273 до *Т* = 373 К при постоянном объеме. Считать кислород идеальным газом.

 3. Вычислить изменение энтропии плавления льда, если его теплота плавления равна 6,03 кДж/моль.

 4. аргон объемом 2 л под давлением 1,96∙105 Па нагревают до тех пор, пока объем его не увеличится до 12 л. Каково изменение энтропии, если начальная температура газа составляла 373 К?

 5.  Рассчитайте изменение энтропии для реакции разложения 1 моль воды при температуре 298 К и давлении 1 атм.

 6. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса полного аэробного окисления глюкозы:

С6Н12О6(ж) + 6О2(г)  → 6СО2(г) + 6Н2О(ж)

и неполного анаэробного окислению глюкозы до молочной кислоты:

С6Н12О6(ж) → 2СН3СНОНСООН(ж).

Какой процесс является наиболее эффективным с точки зрения использования глюкозы?

 7. Пользуясь справочными данными [4], приведите пример самопроизвольной химической реакции, для которой стандартное изменение энтропии меньше нуля.

 8.Рассчитайте изменение энергии Гельмгольца реакции, протекающей в газовой фазе при температуре 300 К:

С4Н10 (г) → С4Н6 (г) + 2Н2 (г).

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен 237 кДж, а изменение энтропии – 230 Дж/К.

 **Вопросы для самопроверки**

1. Что изучает химическая термодинамика?

2. Объясните смысл терминов: изолированная система, функция состояния, уравнение состояния, потенциальная энергия, внутренняя энергия, теплота, энтальпия, стандартные состояния, обратимый процесс, полезная работа.

3. Приведите формулировки и математическое выражение первого закона (начала) термодинамики.

4. Чем объясняется различие между Δ*U* и Δ*Н*?

5. Что называется тепловым эффектом реакции?

6. Сформулируйте закон Гесса и его следствия.

7. Что такое теплоемкость и какие факторы влияют на ее величину?

8. Сформулируйте закон Кирхгофа.

9. Что такое энтропия? Как она изменяется в различных процессах?

10. Каков смысл и значение второго закона термодинамики.

11. Как определяют возможность протекания химических реакций при заданных условиях?

*Контрольная работа № 1*

**Билет № 1**

**«Энергетика и направление химических процессов»**

1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции:

СО2(г) + С(к) = 2СО(г);

2) определите, в каком направлении при 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция, если все ее участники находятся в стандартном состоянии.

Необходимые данные возьмите из таблицы:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | СО2(г) | С(к) | СО(г) |
| Δ*Н*, кДж/моль | -393,51 | 0 | -110,53 |
| Δ*S*, Дж/(моль∙К) | 213,66 | 5,74 | 197,55 |
| Δ*G*, кДж/моль | -394,37 | 0 | -137,15 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Билет № 2**

**«Энергетика и направление химических процессов»**

1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции:

N2(г) + 3H2(г) = 2NH3(г)

2) определите, в каком направлении при 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция, если все ее участники находятся в стандартном состоянии.

Необходимые данные возьмите из таблицы:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | N2(г)  | H2(г)  | NH3(г) |
| Δ*Н*, кДж/моль | 0 | 0 | -45,94 |
| Δ*S*, Дж/(моль∙К) | 191,50 | 130,52 | 192,66 |
| Δ*G*, кДж/моль | 0 | 0 | -16,48 |