



Химический процесс: энергетика и равновесие

к.х.н., доц. Губанов Александр
Иридиевич

Что читать?

Чупахин А. П. [Химический процесс: энергетика и равновесие.](#)

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. [Общая и неорганическая химия.](#)

Ахметов Н. С. [Общая и неорганическая химия.](#)

Глинка Н.Л. [Общая химия.](#)

Список сокращений и основных обозначений

- Выучить!
- Чупахин А. П. [Химический процесс: энергетика и равновесие.](#)
 - Стр. 5 -7.

| | |
|-----------|--|
| p | – давление |
| p° | – давление для стандартного состояния, $p^\circ = 1$ бар |
| $p(A)$ | – парциальное давление вещества А |
| p_i | – парциальное давление i -го вещества |
| p_i | – равновесное парциальное давление i -го вещества |

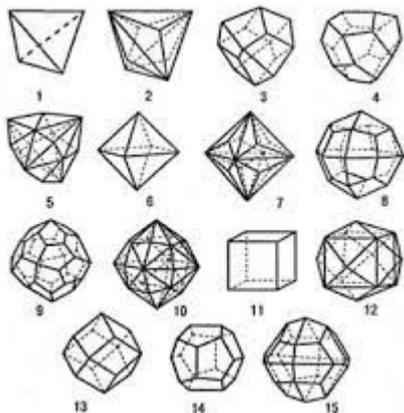
Примеры обозначений

- H - энтальпия
- A - работа
- c - теплоемкость
- c_p - изобарная теплоемкость
- C - концентрация
- U - внутренняя энергия
- Q - тепло
- N_a – число Авогадро
- R – универсальная газовая постоянная

Изучили

:

Строение
вещества

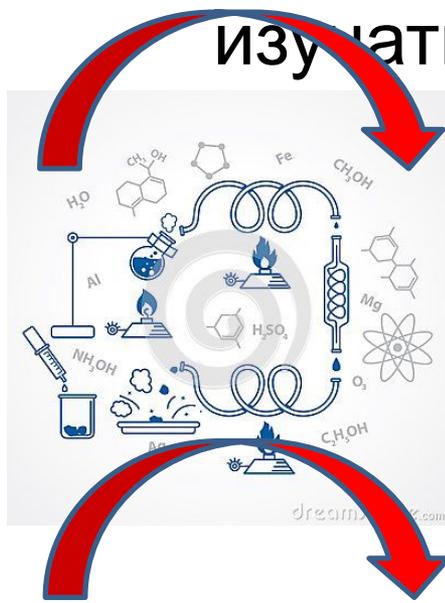


Статистическое
сос

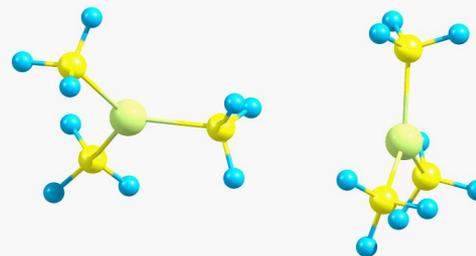


Процес
с

Будем
изучать:



Движени
е



Наука о движении в химии делится на две части

Каждая отвечает на
вопросы:

Термодинамик
а

1. Куда будет двигаться система?
2. Где конечная остановка?
3. Сколько энергии выделится или
затратится за время пути?

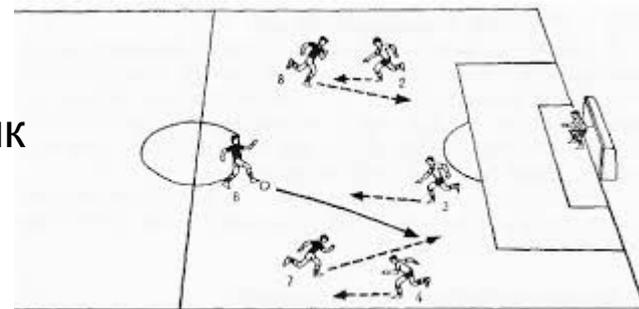
Стратеги
я



Кинетик
а

1. Как быстро будет двигаться?
2. Какими путем будет
двигаться?

Тактик
а

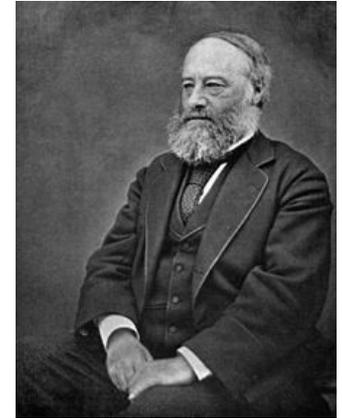
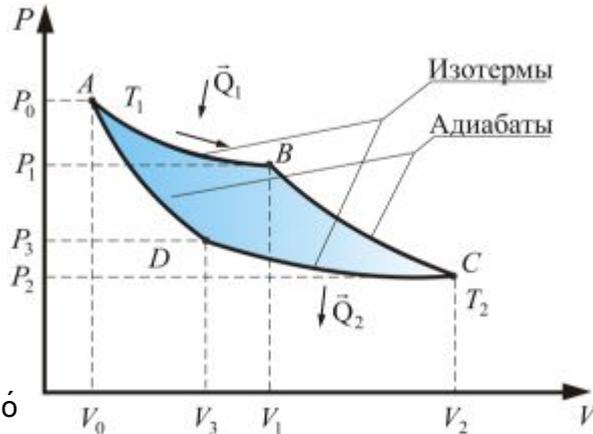


Термодинамика

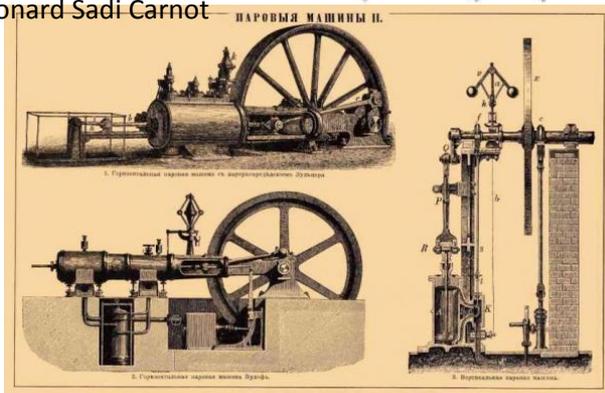
- Отдел физики, изучающий теплоту и закономерности теплового движения.



Николя Леона́р Саді Карно́
Nicolas Léonard Sadi Carnot



Джеймс Прескотт
Джоуль
James Prescott Joule



$$dU = \delta Q - \delta W$$

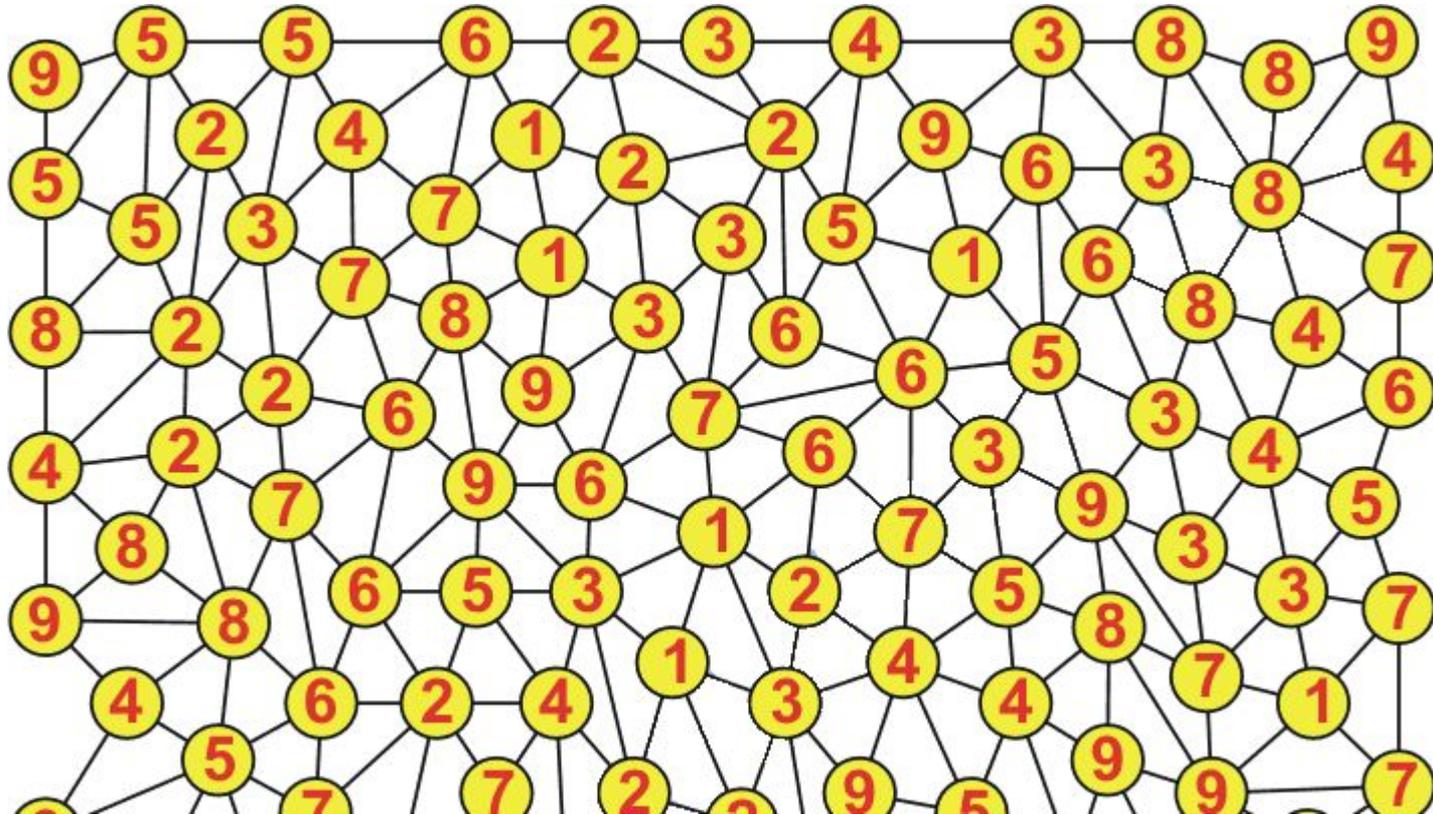
Первое ^Wначало
термодинамики

Химическая термодинамика

- рассматривает взаимосвязи между работой и энергией применительно к химическим превращениям.



Очень много определений



Система

- Совокупность тел, энергетически взаимодействующих между собой и с другими телами, обменивающихся с ними веществом

Обмен с окружающей средой

| | Открытые | Закрытые | Изолированные |
|----------|----------|----------|---------------|
| Вещество | Есть | Нет | Нет |
| Энергия | Есть | Есть | Нет |



Система

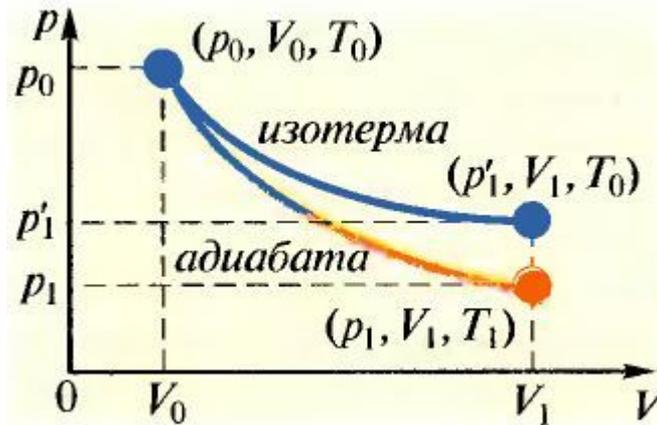
- Гомогенные
- Однородные

Гетерогенные
Не однородные



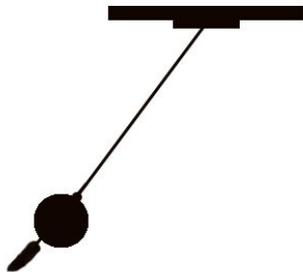
Процессы

- Изотермические ($T = \text{const}$)
- Изохорические ($V = \text{const}$)
- Изобарические ($P = \text{const}$)
- Адиабатические ($Q = \text{const}$) *Изолированная система*



Процессы

- **Обратимые процессы** – процессы, в которых система возвращается в первоначальное состояние.
- **Необратимые** – когда система не возвращается в первоначальное состояние.



Процессы

- ***Самопроизвольными*** называют такие процессы, которые протекают без внешнего воздействия, при постоянстве всех внешних условий.
- ***Равновесные процессы*** – такие обратимые процессы, при которых исходное, конечное и все промежуточные состояния должны быть равновесными и мало отличающимися друг от друга

Функции

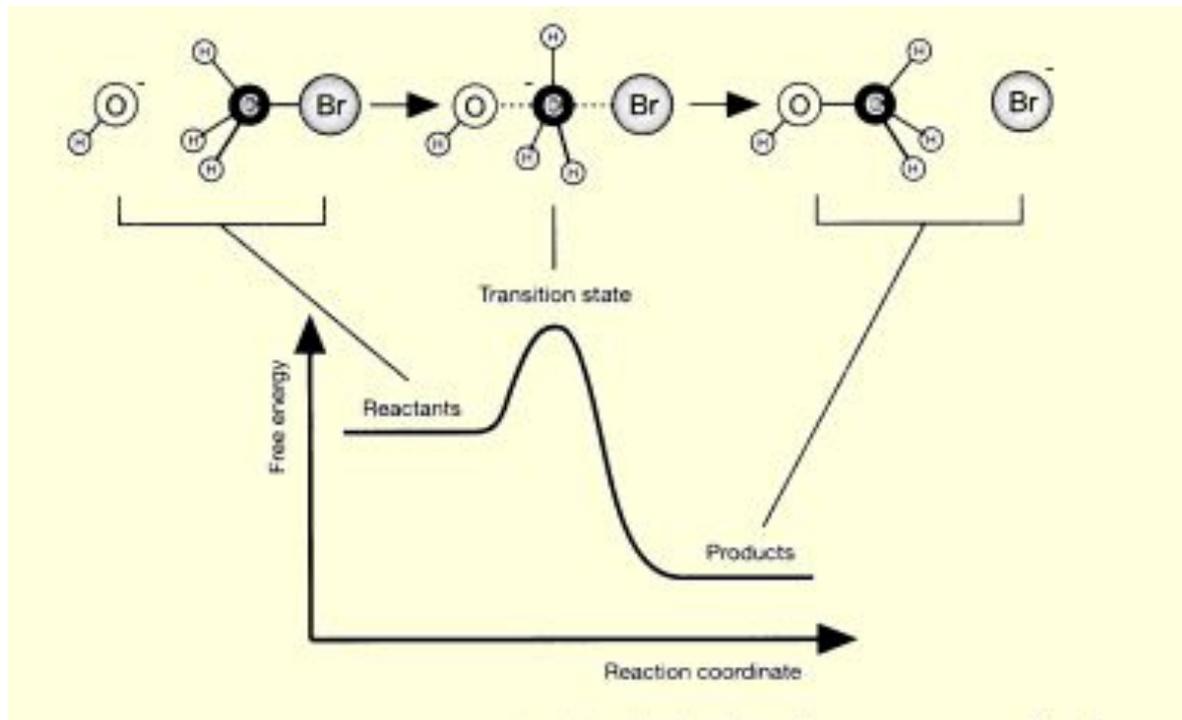
- Функции могут зависеть от пути процесса. Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса, – **функции состояния**; внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и другие – полные дифференциалы.
- Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и зависят от пути процесса, не являются функциями состояния и не являются полными дифференциалами Q, A .

Экстенсивные и интенсивные функции

- **Экстенсивное свойство** системы прямо пропорционально массе системы и обладает аддитивностью (можно складывать): $V, H, U_{вн}, S, G, F$.
- **Интенсивное свойство** системы не зависит от массы системы и не обладает свойством аддитивности: Q, A, T, P .
 - **Давление** – параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Оно характеризует взаимодействие системы с внешней средой.
 - **Температура** определяет меру интенсивности теплового движения молекул.

Химический процесс

- Процесс с изменением химического состояния веществ.
 - Разрыв и образование химических связей.



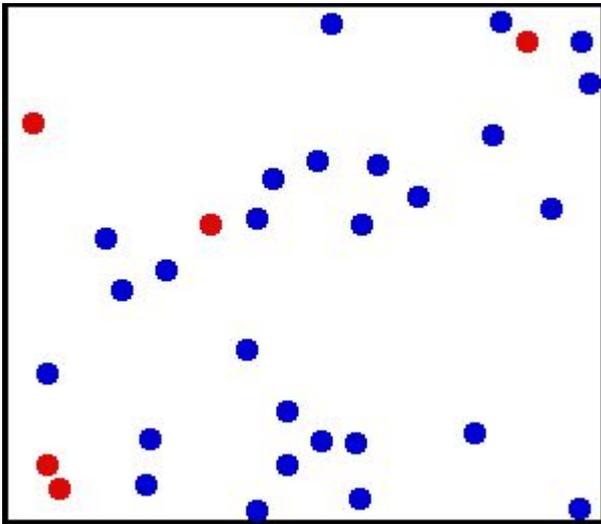
Стехиометрическое уравнение

- $\sum a_i A_i = \sum b_i B_i$
- $2SO_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} = 2SO_{3(\text{газ})}$
- ИЛИ
- $\sum y_i Y_i = 0,$
- $2SO_{3(\text{газ})} - 2SO_{2(\text{газ})} - O_{2(\text{газ})} = 0.$

- Стехиометрическое уравнение ХП отражает фундаментальные законы природы – **сохранение массы и заряда**. (Закон Ломоносова–Лавуазье)
- $2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{SO}_{3(\text{газ})}'$
- $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- *Материальный и зарядовый баланс*

Энергия

- Энергия – форма существования материи. Мера движения и взаимодействия материи.
- Кинетическая и потенциальная.



Потенциалы:
Гравитационный
Электромагнитный
Ядерный

Химический

Энергия системы

- Тепловое движение
- Энергия химических и межмолекулярных связей (электромагнитное взаимодействие)
- Фактор упорядочения
- Концентрации частиц

Тепловая энергия

| Вид движения частиц | Где присутствует | Т возбуждения | Величина на 1 степень свободы | Число степеней свободы на частицу |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Поступательный | Газ | $\approx 1 \text{ K}$ | $kT / 2$ | 3 |
| Вращательный | Газ, иногда жидкость | $\approx 50 \text{ K}$ | $kT / 2$ | 3; 2 для линейных |
| Колебательный | Газ, жидкость, твердое тело | $\approx 500 \text{ K}$ | kT | $3n - 6$; $3n - 5$ для линейных |

R в расчёте на моль – kT на молекулу

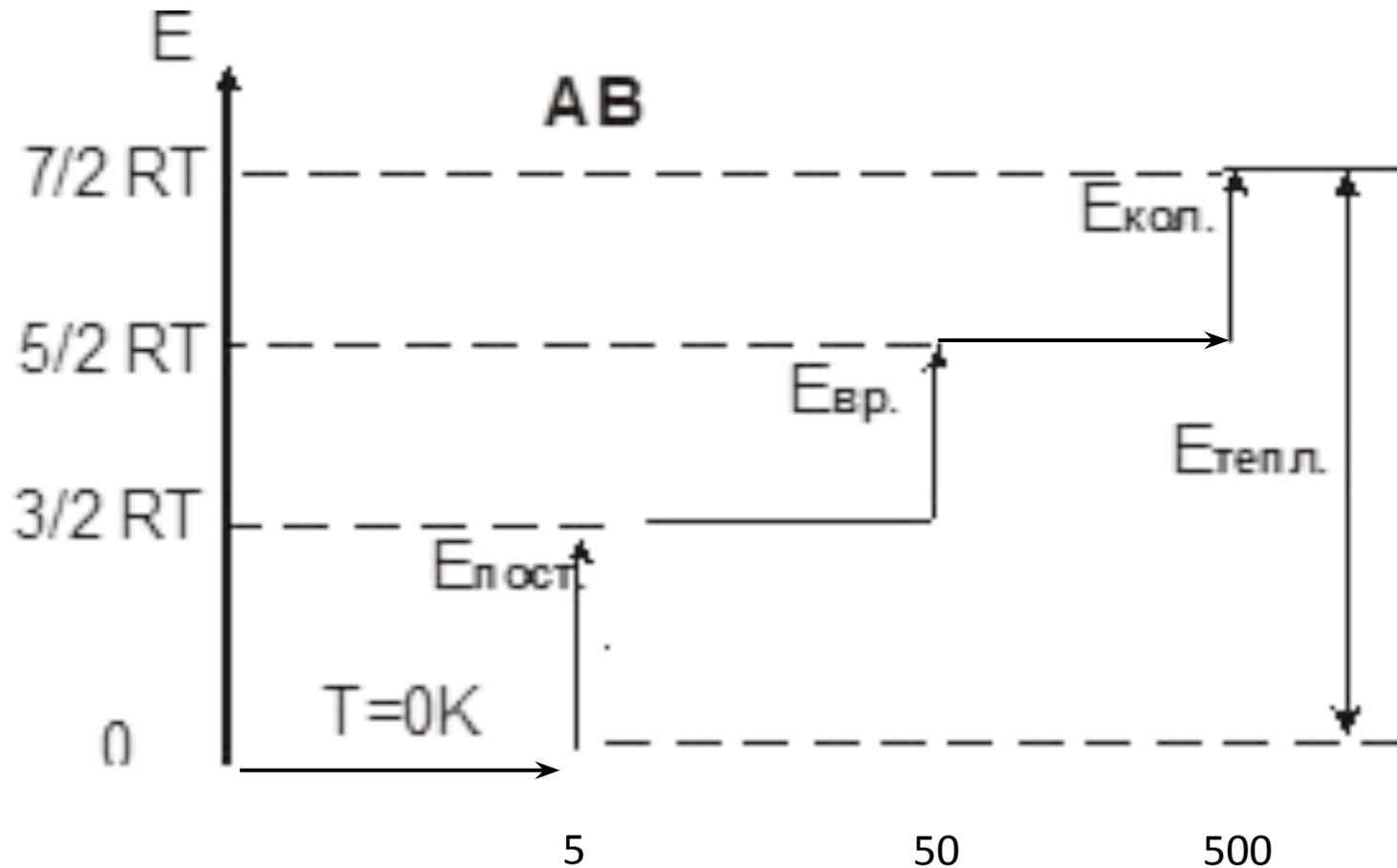
$$R = N_A \cdot k$$

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ – универсальная газовая постоянная

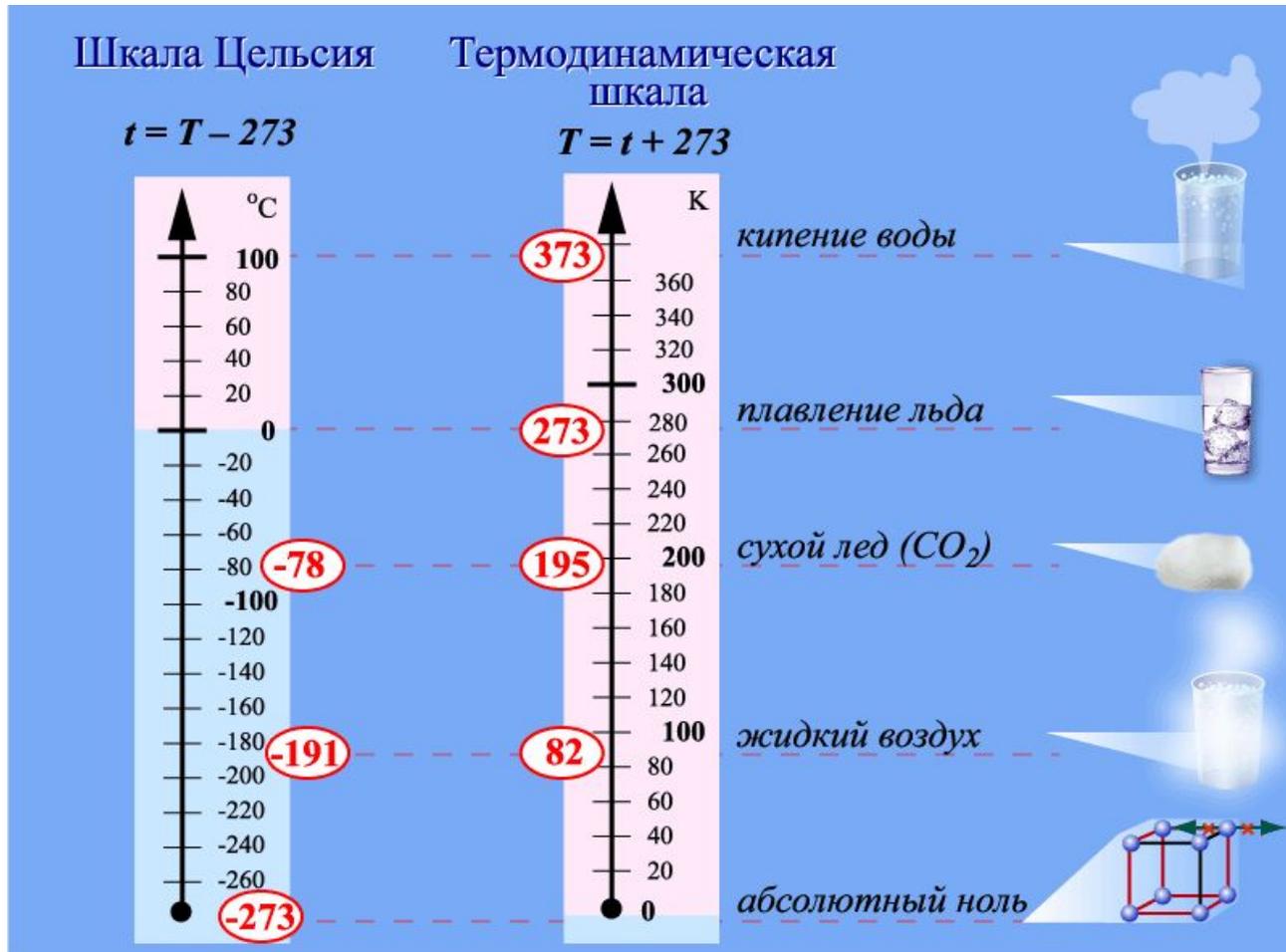
$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ – константа Больцмана

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ шт}/\text{моль}$ – число Авагадро

Энергетическая диаграмма *двухатомной* молекулы



Шкала температуры



- В Термодинамике только Кельвины!

Теплоемкость

- *Теплоёмкость c* – это количество теплоты δQ , поглощаемой телом при его нагревании на dT , т. е. производная теплоты по температуре

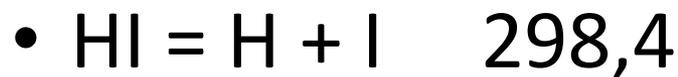
$$c = \delta Q / dT.$$

- Для одноатомных газов молярная теплоёмкость $c_V = (dE_{\text{тепл.}} / dT) = (3 / 2)R = 12,5 \text{ Дж / К} \cdot \text{ моль}$.
- Для двухатомных молекул в зависимости от T теплоёмкость увеличивается от $(3 / 2)R$ через $(5 / 2)R = 20,8 \text{ Дж / К} \cdot \text{ моль}$ до $(7 / 2)R \approx 29,1 \text{ Дж / К} \cdot \text{ моль}$ (с ростом T).
- для четырёхатомной молекулы аммиака c_V изменяется от $3R = 24,9$ (от 50 до 500 К) до $9R = 74,8 \text{ Дж / К} \cdot \text{ моль}$ (свыше 500 К).

Энергия химических связей

- Химический процесс – разрыв и образование химических связей.
- Энергия 1 моля хим. связи около 300000 Дж.
- Энергия затрачиваемая на нагрев 1 моля газа на 100 К около 3000 Дж (в 100 раз меньше).
 - при не слишком высоких температурах энергия химических связей на порядки превышает тепловую.
 - При высоких температурах, когда тепловая энергия и энергия связей сравнивается молекулы разрушаются на атомы.

Диссоциация двухатомной молекулы



кДж/моль

$D_{298'}$

– УМК, стр. 72.

Образование иодоводорода из простых веществ

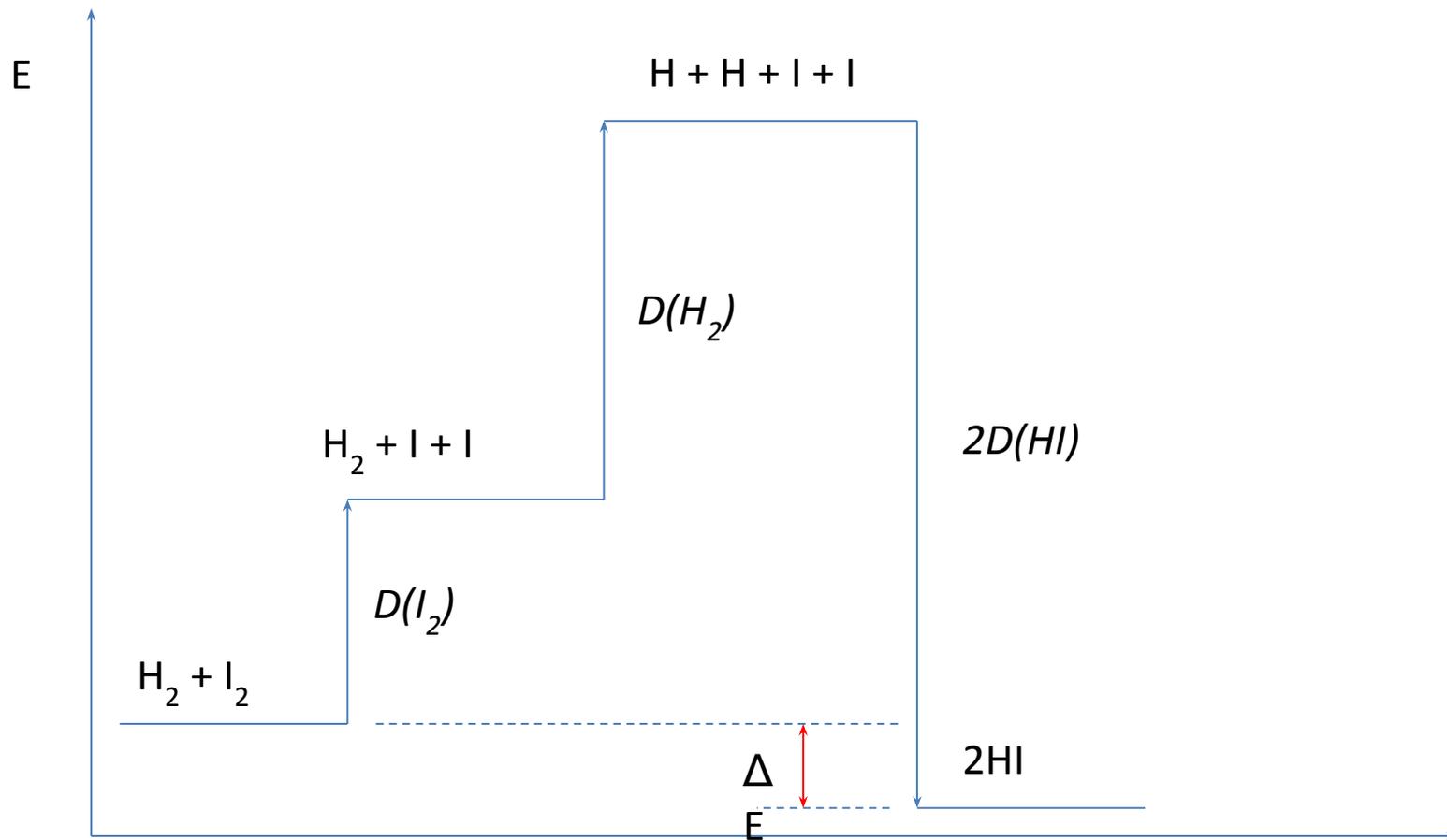
- $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$
- Нужно разорвать две связи H—H и I—I .
- Образовать две связи H—I .

- $\Delta E = D(\text{H}_2) + D(\text{I}_2) - 2D(\text{HI})$
- *затрачиваем (+) выделяется (-)*
- $\Delta E = 435,9 + 151,0 - 2 \times 298,4$
- $\Delta E = -9,9 \text{ кДж/моль}$

Образование иодоводорода из простых веществ

- $\Delta E = -9,9$ кДж/моль
- Отрицательное значение - энергия выделяется. **Экзотермичная** реакция.
- Положительное значение - энергия поглощается. **Эндотермичная** реакция.
- Энергия реакция сравнима с тепловой энергией. Иодоводород будет распадаться при $T = \Delta E/c_v \approx 330$ К

Энергетическая диаграмма

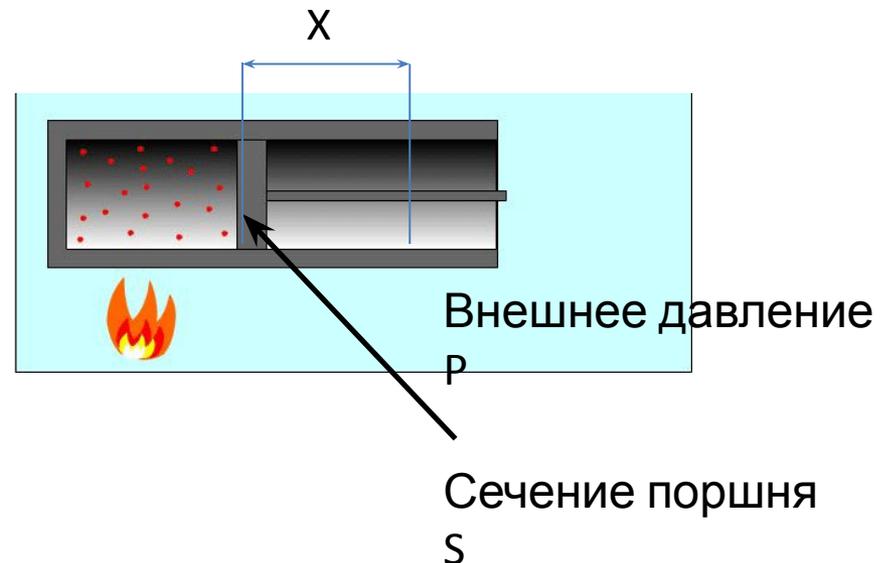


Работа

- Работа – энергия, затрачиваемая против внешних сил. Убыль в системе, или прибыль если над системой совершают работу.

- $A = W = F \cdot x = P \cdot S \cdot x =$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



1 начало термодинамики

- $\Delta U = Q - W,$
- $dU = \delta Q - \delta W$

- **Закон сохранения энергии**

Изменение теплоты при изохорном процессе

- $\Delta Q_v = \Delta U + W$
- Так как $\Delta V = 0$, $P \cdot \Delta V = 0$, и $W = 0!$
- $\Delta Q_v = \Delta U$
- $c_v = \delta Q / dT = dU/dT$ ($3/2R$, $5/2R$ и т.д.)

$$PV = nRT$$

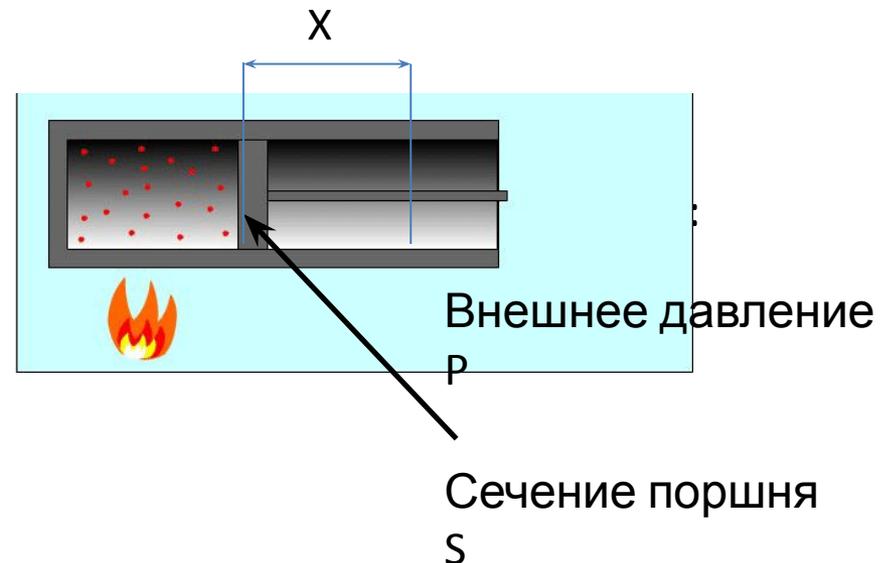
- Закон Ломоносова-Клапейрона
- Размерность PV и nRT – **Джоуль**.

– *К этому уравнению вернемся позже.*

Работа

- Работа – энергия, затрачиваемая против внешних сил. Убыль в системе, или прибыль если над системой совершают работу.

- $A = W = F \cdot x = P \cdot S \cdot x =$
 nRT



Изменение теплоты при изохорном процессе

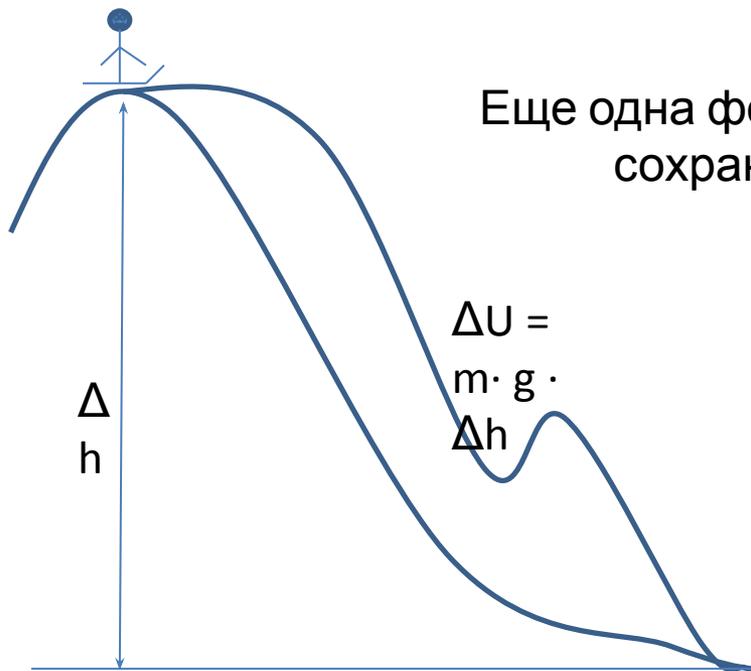
- $\Delta Q_p = \Delta U + W$
- $W = P\Delta V = RT$
- $\Delta Q_p = \Delta U + RT = \Delta H$ – энтальпия
- $c_p = \delta Q / dT = dH/dT = dU/dT + R dT/dT = C_v + R$

Энтальпия

- Н
- Энтальпия — термодинамический потенциал, характеризующий состояние системы в термодинамическом равновесии при выборе в качестве независимых переменных (не меняются) **давления, энтропии и числа частиц.**
- Изобарно-изоэнтропийный потенциал.
- Тепловой эффект изобарных химических процессов.

Закон Гесса

Изохорные и изобарные тепловые эффекты химических процессов зависят только от начального и конечного состояния и не зависят от пути



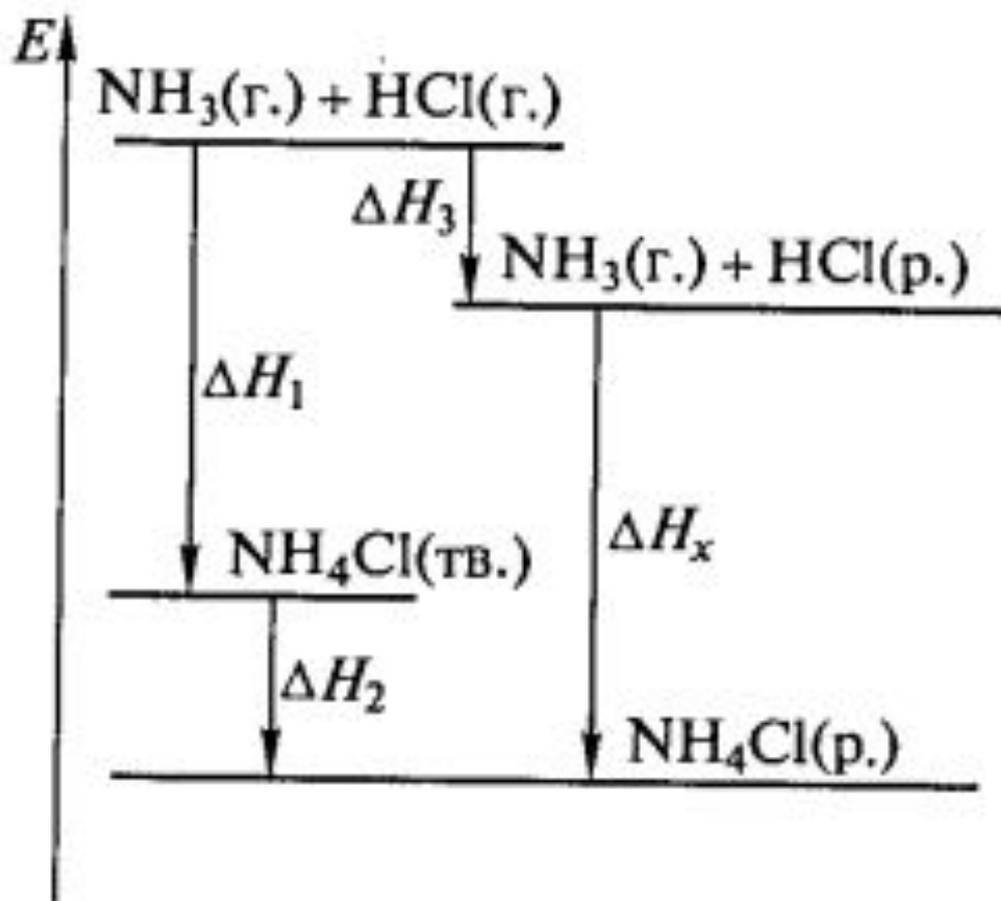
Еще одна формулировка «Закона сохранения энергии».



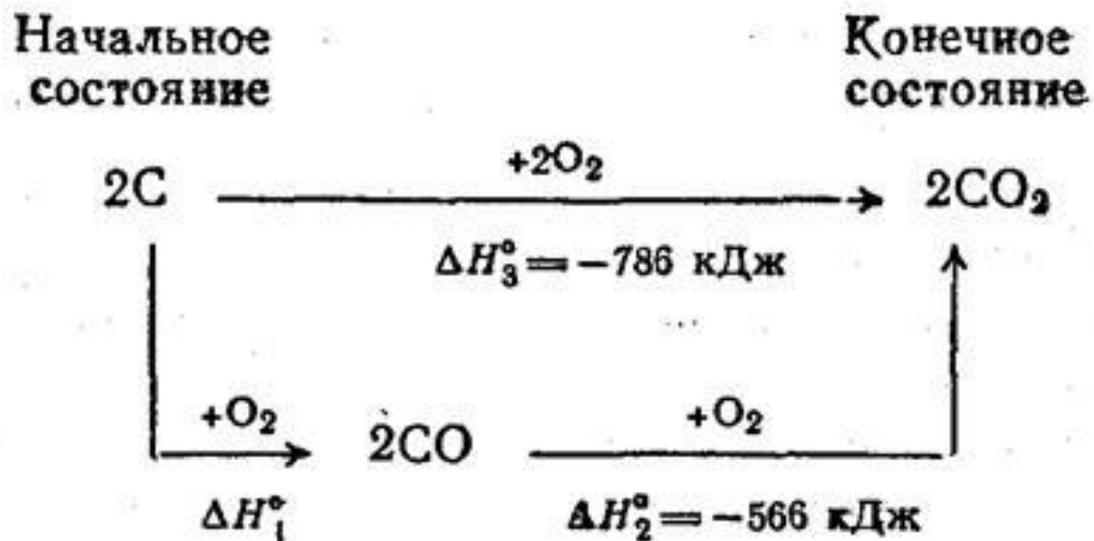
**Герман Иванович
Гесс**

Много работал в области геохимии, изучал ряд природных минералов. Теллурид серебра в его честь назван гесситом

Закон Гесса



Закон Гесса



$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = -786 - (-566) = -220 \text{ кДж}$$