

Приложение на втория принцип на термодинамиката

Б. Толев

Посока на химичните процеси при затворени системи

- Разлика между изолирани и затворени системи
- Други функции на състоянието?

Енергия на Хелмхолц

- Обединяване на двата принципа на ТД
- Математически извод
- Критерии за протичане на химични процеси при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$

Енергия на Гибс

- Обединяване на двата принципа на ТД
- Математически извод
- Критерии за протичане на химични процеси при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$

Физичен смисъл на енергията на Гибс

- Обема и необемна (полезна) работа
- Максимална полезна работа
- Химичен потенциал
- Защо енергиите на Хелмхолц и Гибс се наричат още „свободни“?

Енергия на Гибс за 1 mol идеален газ

- Математически извод

Изменение на енергията на Гибс при химични реакции

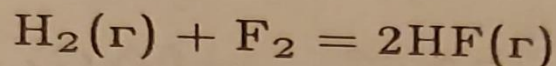
- Енталпиен и ентропиен фактор
- Посока на химичните процеси
- Четири възможни случая

Стандартна енергия на Гибс

- Основно уравнение
- Необходимост от стандартна енергия на Гибс
- Стандартна енергия на Гибс – същност и приложение

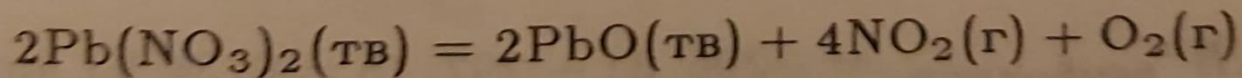
Примери

1.17. Изчислете изменението на енергията на Гибс за реакцията



при стандартни условия, ако $\Delta H^\circ = -268,36 \text{ kJ}$ и $\Delta S^\circ = 6,86 \text{ J.K}^{-1}$.

1.18. Да се изчисли изменението на енергията на Гибс на реакцията



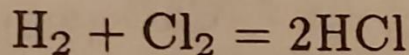
при стандартни условия $\Delta G_{f,\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}^\circ = -251,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $\Delta G_{f,\text{PbO}}^\circ = -187,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta G_{f,\text{NO}_2}^\circ = 51,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1.19. Да се изчисли ΔG_f на $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ при разтваряне на MgCl_2 във вода, като се има предвид, че $\Delta G_{f,298}^\circ$ на $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O и Cl^- са съответно равни на $-2114,64$; $-237,19$ и $-131,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$, а енергията на Гибс на процеса разтваряне е $-25,86 \text{ kJ}$.

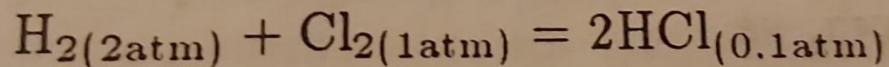
1.20. Стандартните ентропии (S°) на ромбичната и моноклинната сяра са съответно $31,88$ и $23,55 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, а стандартните енталпии на горене (ΔH°) са $-296,81$ и $-297,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Да се изчисли изменението на енергията на Гибс при фазовия преход $S_{\text{ромб.}} \rightarrow S_{\text{мон.}}$ при стандартни условия.

ната модификация на Гибс при ком-
примирането на 7 g N_2 от 0,5 до 3 atm при $27^\circ C$.
Изменението на ΔG се изчислява по уравнението

1.24. Стандартното изменение на енергията на Гибс за реакци-
ята



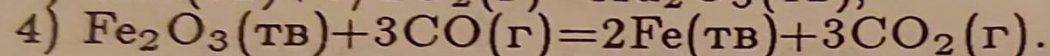
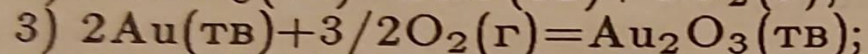
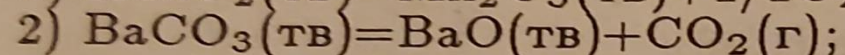
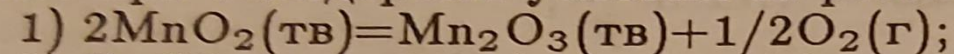
при $25^\circ C$ е $-190,53$ kJ. Да се определи изменението на енергията на Гибс при същата температура на реакцията



Задачи

1.41. Защо енергията на Гибс може да се разглежда като критерий при определяне посоката на самопроизволно протичащите химични реакции?

1.42. Изчислете по справочни данни изменението на енергията на Гибс при стандартни условия за реакциите:



Отг. 117,5 kJ; 212,13 kJ;
163,2 kJ; -25,1 kJ.

1.43. Подредете изброените вещества по реда на увеличение на тяхната термична стабилност.

	$\text{CaF}_2(\text{тв})$	$\text{CaC}_2(\text{тв})$	$\text{CaO}(\text{тв})$	$\text{Ca}_3\text{N}_2(\text{тв})$
$\Delta G_{f,298}^\circ, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1163	-66,9	-602,5	-368,2

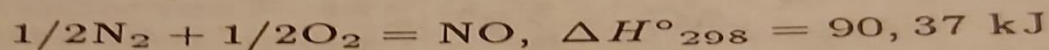
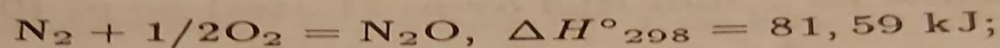
1.44. Преценете термодинамичната възможност за протичане на реакцията $\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{NO}_2$ при стандартни условия, като имате предвид, че

$$\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237,2 \text{ и } \Delta G_{f,\text{NH}_4\text{NO}_2}^\circ = -115,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Може ли тази реакция да протече при висока температура?

Отг. $\Delta G^\circ = 358,4 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ < 0$,
следователно при висока температура
реакцията не е възможна.

1.45. При стандартни условия протичането на реакциите



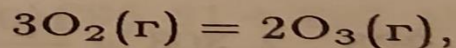
е невъзможно. Обяснете защо при висока температура втората реакция става възможна.

1.46. Защо при температури, близки до 0 К, топлината на реакцията може да се разглежда като единствен критерий, определящ посоката на химичните процеси?

Отг. $T\Delta S \approx 0$.

1.47. Защо и най-термодинамично стабилните съединения при висока температура се разлагат?

1.48. Образуване на озон от кислорода:



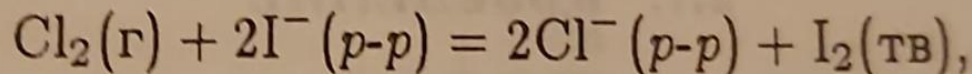
е термодинамично невъзможен процес както при ниски, така и при високи температури ($\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta G > 0$). Как ще обясните, че е възможно получаването на озон от кислород при протичане на

електричен ток в кислород при фотохимични и радиационнохимични процеси?

1.49. Защо при взаимодействието на H_2 и O_2 се получава H_2O , а не H_2O_2 ? Стандартните енергии на Гибс на H_2O и H_2O_2 са съответно $-237,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $-120,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Отг. H_2O_2 е термодинамично нестабилен по отношение на H_2O и O_2 .

1.50. Определете посоката на реакцията



ако $\Delta G^\circ_{f,\text{I}^-} = -50,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $\Delta G^\circ_{f,\text{Cl}^-} = -131,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.51. Възможно ли е протичането на следните реакции

а) при стандартни условия; б) при високи температури:

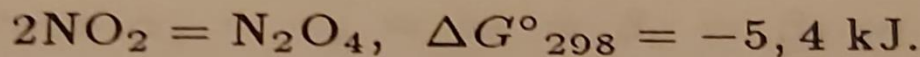
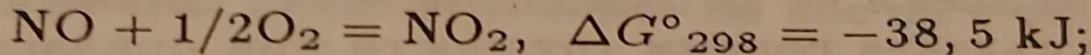
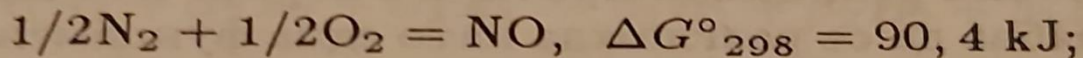
- 1) $2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ_{298} = 163,2 \text{ kJ}$;
- 2) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$, $\Delta H^\circ_{298} = 180,7 \text{ kJ}$;
- 3) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -602,5 \text{ kJ}$;
- 4) $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$, $\Delta H^\circ_{298} = -41,8 \text{ kJ}$;
- 5) $\text{Cl}_2 + \text{O} = \text{Cl}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ_{298} = 150,6 \text{ kJ}$;
- 6) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = 177,8 \text{ kJ}$.

1.52. Изчислете изменението на енергията на Гибс при изотермичното компримиране на 5 l кислород при 0°C от 0,1 atm до 1 atm.

Отг. 116,6 J.

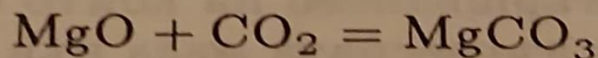
Отг. $-3,87 \text{ kJ}$.

1.54. Определете $\Delta G_{f,298}$ при образуване на N_2O_4 като използвате следните данни:



Отг. 98,40 kJ.

1.55. За реакцията



$\Delta G^\circ_{298} = -65,3 \text{ kJ}$. Изчислете ΔG_{298} за тази реакция, ако налягането на CO_2 е 0,01 atm.

Отг. $-53,91 \text{ kJ}$.

1.56. Определете изменението на енергията на Гибс при образуване на 1 mol NH_3 при 25°C и налягане 0,5 atm от водород, взет при налягане 10 atm, ако $\Delta G^\circ_{298} = -16,64 \text{ kJ}$.

Отг. $-27,17 \text{ kJ}$.