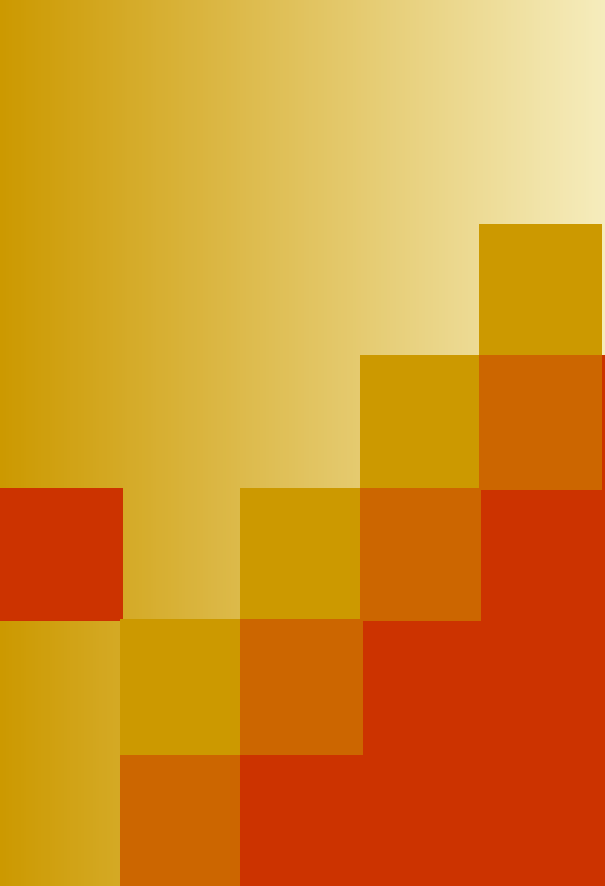




Физические основы термодинамики

Кафедра биологической химии с курсами
фармацевтической и токсикологической химии
Лычковская Елена Викторовна

План лекции:

- 1. Значение и задачи физической химии.
- 2. Методы физико-химических исследований
- 3. Краткая история физ.химии
- 4. Системы
- 5. Газовые системы
- 6. Законы термодинамики
- 7. Энтальпия, энтропия, свободная энергия.

- 
- Физическая химия – наука изучающая взаимосвязь химических процессов и физических явлений, которые их сопровождают, устанавливает закономерности между химическим составом, строением веществ и их свойствами, исследует скорость химических процессов и их энергетику.

Методы физико - химического

исследования.

Квантово-
механический

Статический

Термодинам
и
ческий

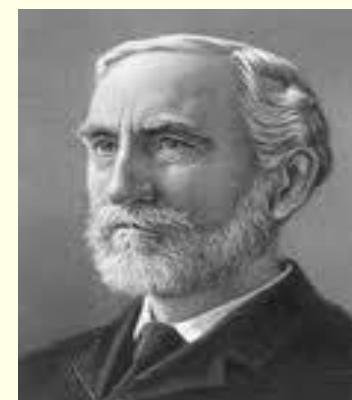


Разделы физической химии:

- Строение вещества
- Химическая термодинамика
- Фазовые равновесия
- Растворы
- Электрохимия
- Кинетика и катализ
- Физикохимия поверхностных явлений

История физической химии.

- XVIII в. становление науки «физическая химия». М.В. Ломоносов ввел понятие «физическая химия».
- Бекетов Н.Н. 1865г первые лекции.
- Меншуткин Н.А. 1887г теория кинетики химических реакций.
- Гультберг К, Вааге П. 1887г закон действия масс.
- Гиббс Дж, теория термодинамического равновесия 1873-1878.
- Развитие квантовой механики.



Система

Закрытая



Открытая



Изолиро
ван
ная



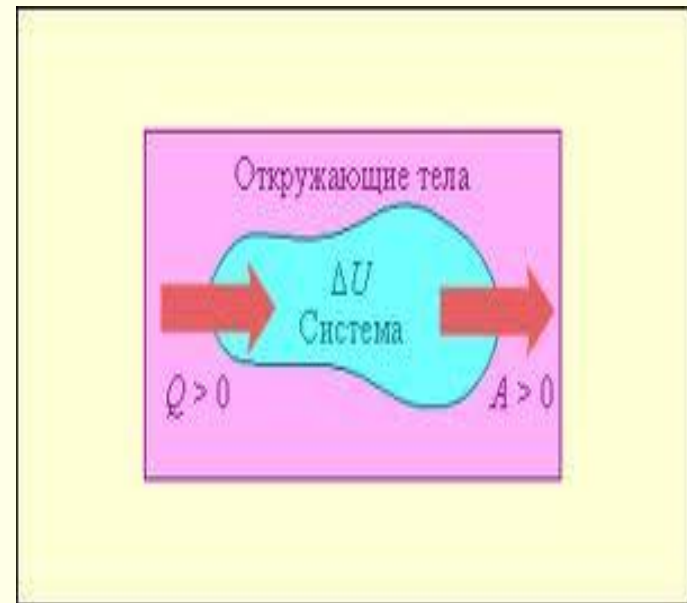
Газовые системы:

- 1. Смеси газов - однородные по составу, истинные растворы, представляющие собой одну «фазу».
- 2. При одной и той же температуре и одном и том же давлении равные объемы газов содержат равное число молей.



Свойства газовых систем:

- 1. масса
- 2. объем
- 3. температура
- 4. давление
- 5. плотность





Температура

- Мера средней кинетической энергии молекул некоего тела.
- Передача движения молекул одного тела молекулами другого.

Состояние газа:

- P
- V
- T
- $T = f(P, V)$. !!! Нулевой закон (начало) термодинамики: две системы находящиеся в тепловом равновесии с третьей, находятся в тепловом равновесии друг с другом.

- Если два тела, нагретые до разных температур приведены в контакт друг с другом и остаются в таком состоянии до равновесия:
- $f(P_1, V_1) = f(P_2, V_2) \approx T_1 = T_2$

Виды энергии:

Энергия	Фактор интенсивности	Емкость
кинетическая	скорость	масса
Поверхностного натяжения	Поверхностное натяжение	Площадь поверхности
тепловая	температура	теплоемкость
электрическая	потенциал	заряд
химическая	Химический потенциал	моль

Законы поведения идеальных газов:

- Закон Бойля ($P_1, V_1 = P_2, V_2$)
- Закон Шарля(Гей-Люссака):при охлаждении газа при постоянном давлении на каждый градус Цельсия его объем уменьшается на $1/273$ того объема, который он занимает при 0 градусов.

- Абсолютная температура – нижний предел температуры -273С (абсолютный нуль температуры). Шкала кельвина.
- $T = t + 273$
- При н.у. уравнение Менделеева-Клапейрона.
- При не н.у. $P_0 V_0 / T_0 = P V / T$

Теплоемкость

- Теплоемкость газов:
количество тепла которое
необходимо для повышения
температуры на 1С.
- Удельная теплоемкость (C)
количество теплоты,
необходимое для нагревания
единицы массы вещества на
один градус.
 $[c] = \text{Дж/кг} \cdot \text{К}.$

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Размерность теплоемкости:
 $[C] = \text{Дж/К}.$

Для газов удобно пользоваться молярной теплоемкостью c_μ – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 градус:

$$c_\mu = c \cdot \mu$$

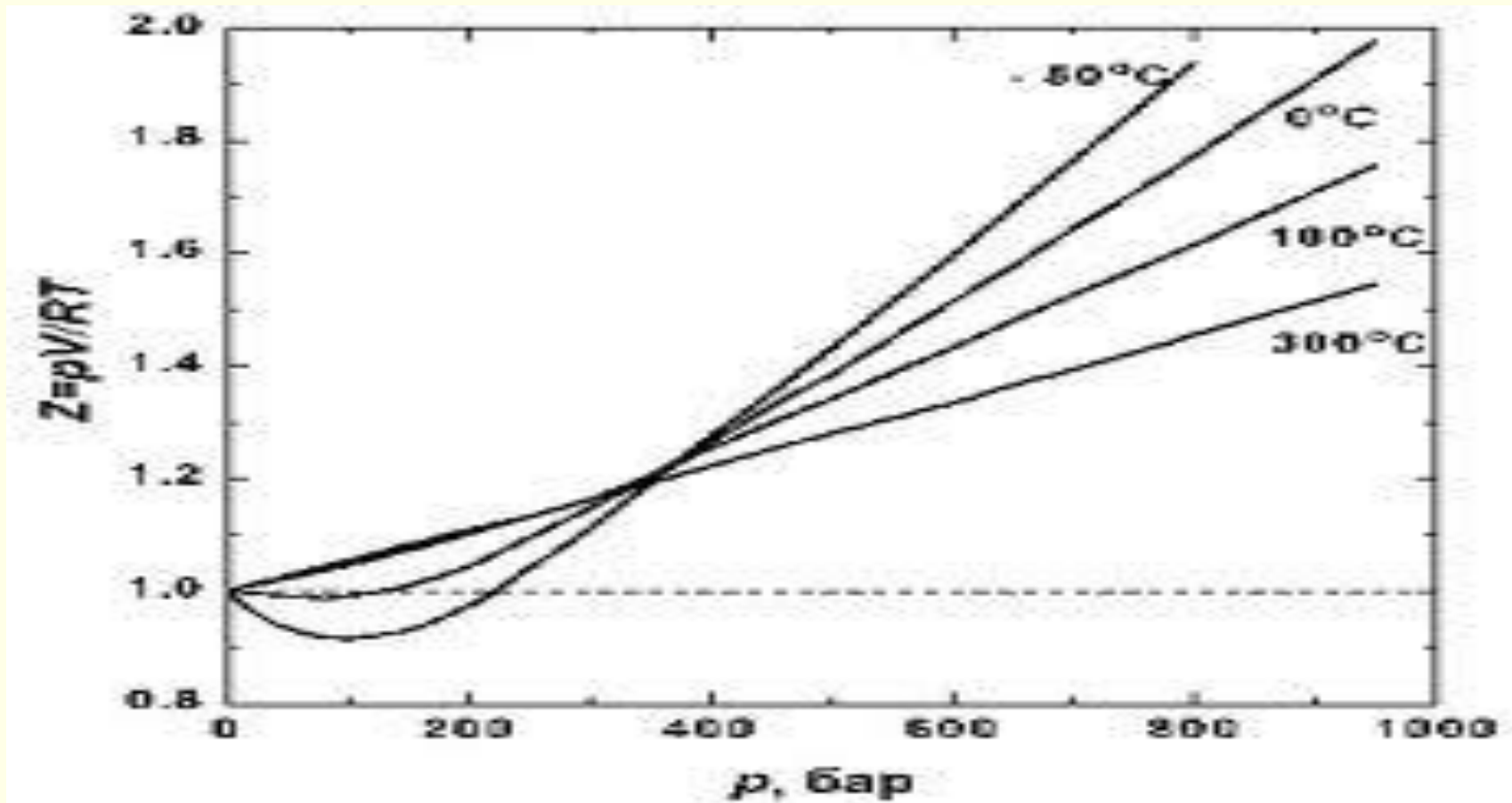
Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Если газ нагревать при постоянном объёме, то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии. Теплоёмкость в этом случае обозначается C_V .

Реальные (неидеальные газы)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT,$$

Термодинамические свойства реальных газов.



Законы термодинамики; свободная энергия.

- Термодинамика – наука о превращении теплоты.





Задачи химической термодинамики:

- 1 Установление энергетических эффектов химических и физико-химических процессов.**
- 2. Установление критериев самопроизвольного протекания физических и физико-химических процессов.**
- 3. Установление критериев равновесного состояния термодинамических систем.**



Понятия термодинамики

- Энергия – способность производить работу.
- Термодинамические системы – макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

Химическая термодинамика

Закон о
Термодинамическом

Основной
закон

равновесия

I

II

III

Главный
Параметр

μ
T

Q, A, U
H

S, G, H

$S = 0$

Закон
Гесса

Закон

Кирхгоф

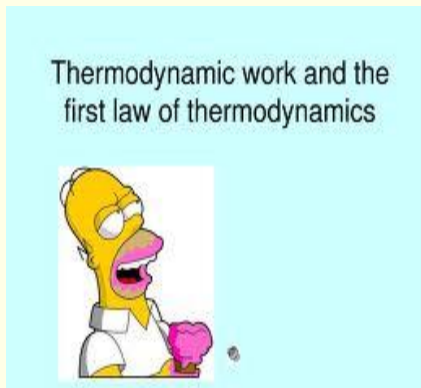
Функции

Гиббс -
гельмгольц

ГОЛЬЦ

Два постулата термодинамики:

- 1. Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может выйти из него.
- 2. Системы находятся в тепловом равновесии.



Внутренняя энергия

Энергия, связанная с внутренними движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, называется внутренней.

Величина внутренней энергии складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии их взаимного расположения:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{вз}}$$

Для идеального газа, состоящего из N молекул:

$$U = N \frac{3}{2} kT$$

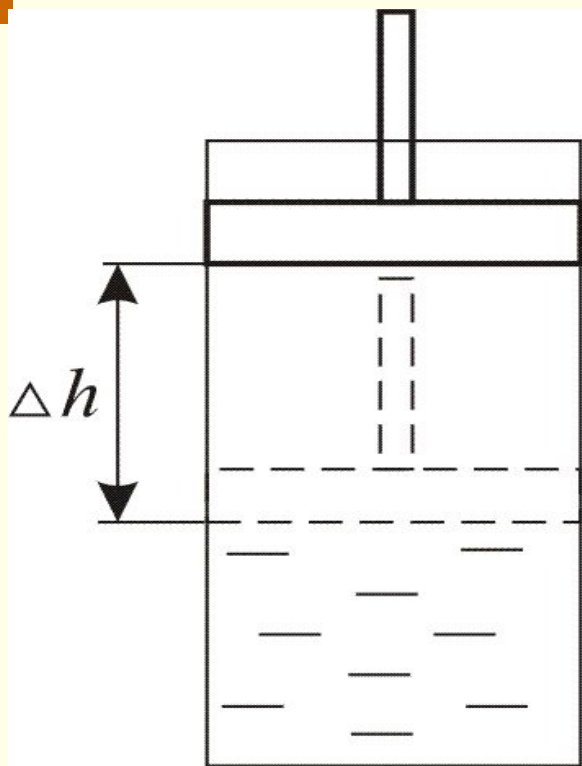


Внутренняя энергия (U) – однозначная функция состояния термодинамической системы: изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода и равно: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Бесконечно малое изменение внутренней энергии dU для идеального газа:

$$dU = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT$$

$dU > 0$, если внутренняя энергия системы увеличивается.



Если нагревать газ при постоянном давлении (C_P) в сосуде с поршнем, то подводимое тепло затрачивается и на нагревание газа, и на совершение работы.

Следовательно, $C_P > C_V$

Теплоемкости C_P и C_V связаны простыми соотношениями.

- Изменение со временем одного из параметров системы или нескольких, следует что в системе протекает процесс.

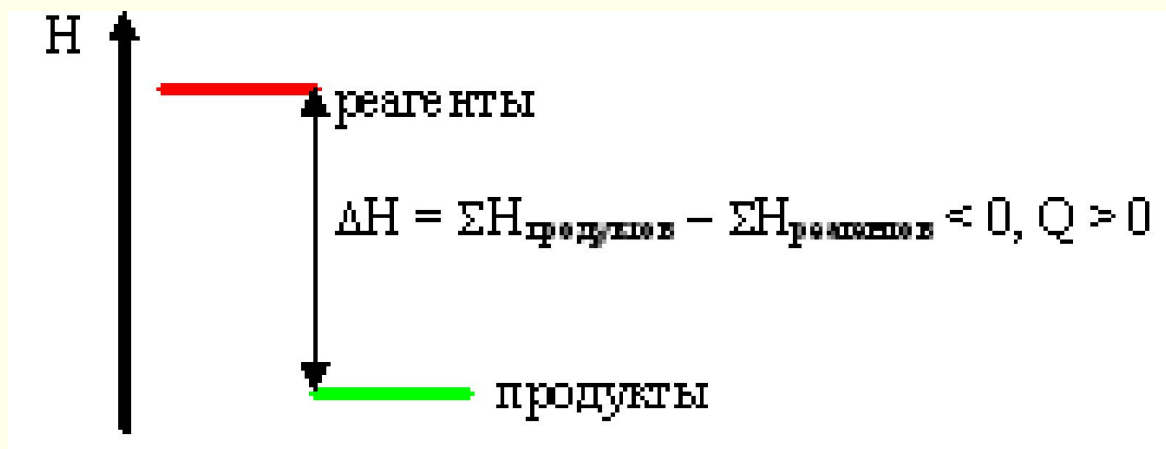


- 
- Термодинамические функции:
 - E – внутренняя энергия
 - H - энтальпия
 - S - энтропия
 - G – свободная энергия Гиббса
 - A - работа
 - Q - теплота

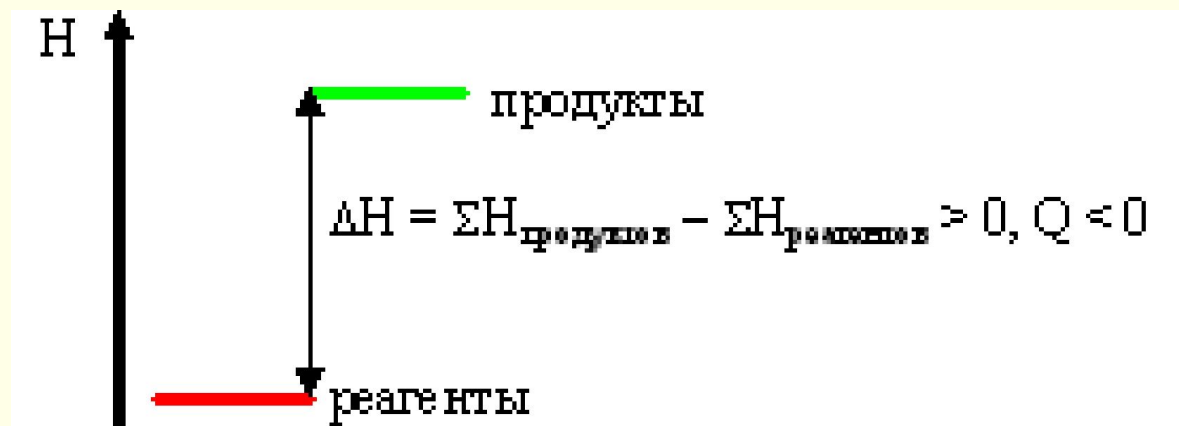
- 
- 1. $H = E + PV$
 - 2. $A = E - TS$
 - 3. $G = H - TS$
 - 4. $dE = TdS - PdV$
 - 5. $dH = TdS + VdP$
 - 6. $dA = -SdT - PdV$
 - 7. $dG = -SdT + VdP$

Тепловые процессы:

■ Экзотермический процесс

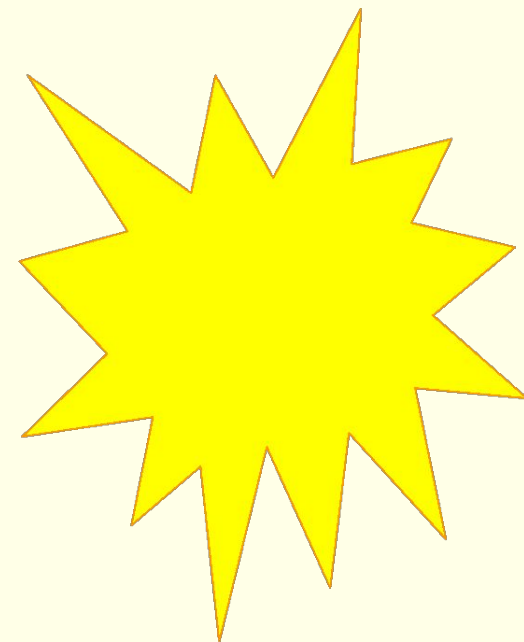
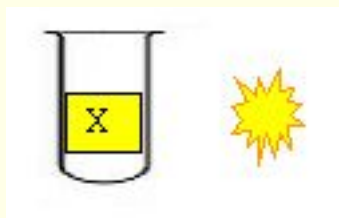


■ Эндотермический процесс

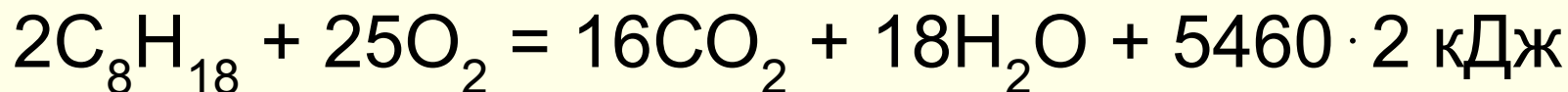
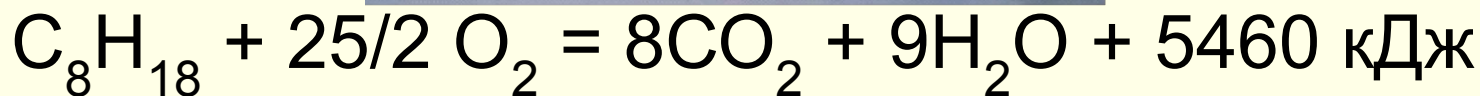


Факторы ΔH , ΔU :

- 1) Природа реакции
- 2) Количество вещества

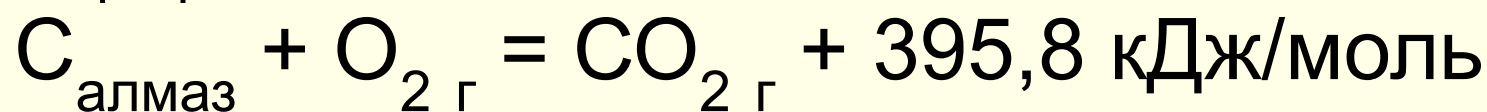
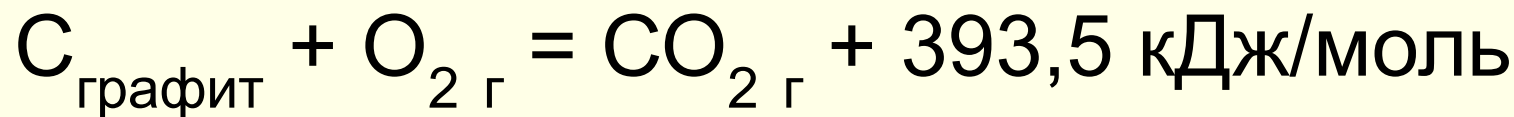
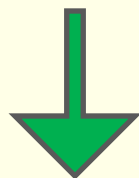
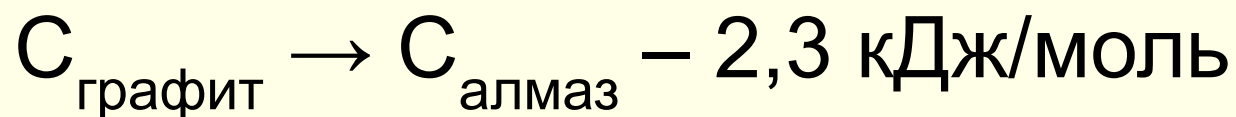
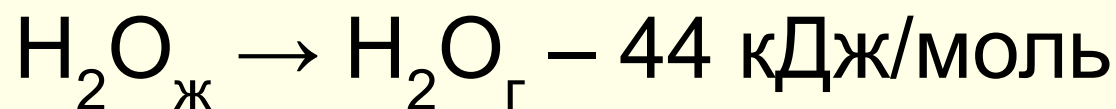


кДж/моль!



Факторы ΔH , ΔU :

■ Агрегатное состояние и аллотропные модификации



Факторы ΔH , ΔU :

■ **Т и р**

Стандартные условия:

■ $p = 10^5 \text{ Па} \approx 1 \text{ атм}$

■ $T = 298 \text{ К}$

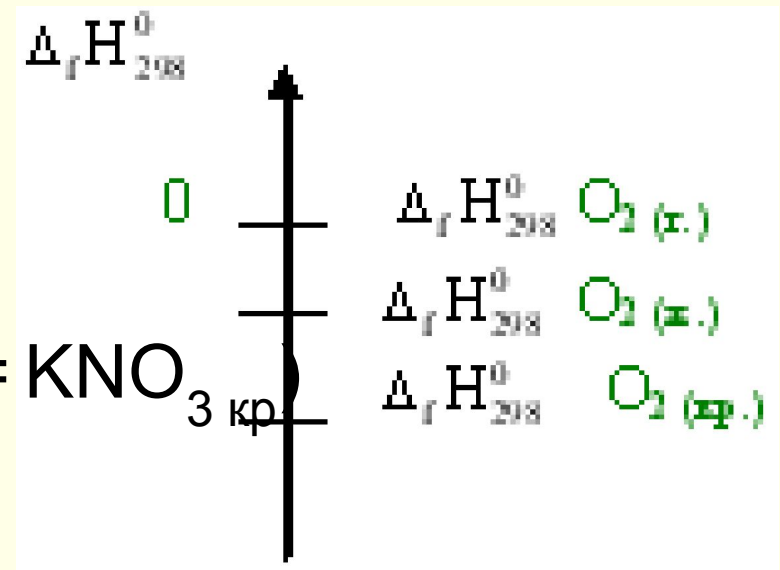
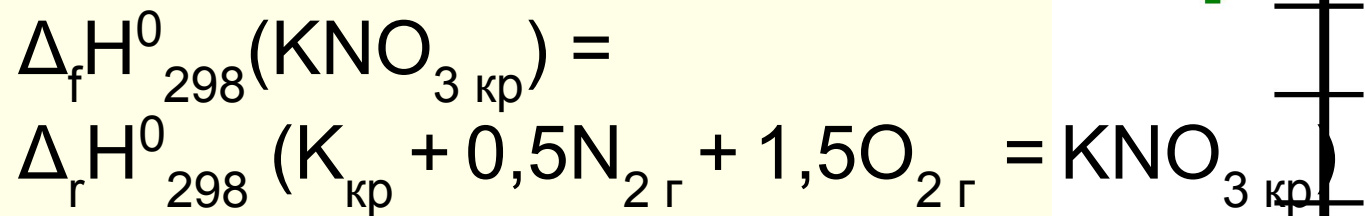
Для стандартных условий и
стандартного состояния:

$$\Delta H^0_{298}, \Delta U^0_{298}$$

Стандартная энтальпия образования

- $\Delta_f H^0_{298} (X)$ – это стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля вещества X из простых веществ, взятых в агрегатном состоянии и аллотропной модификации, устойчивых при станд. усл.

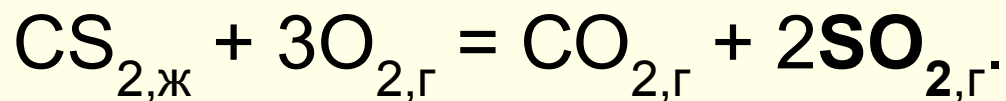
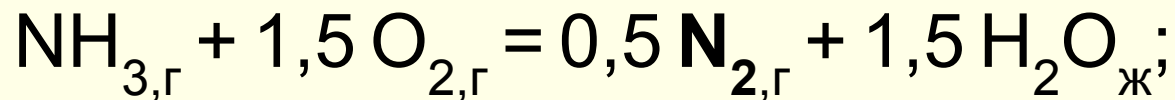
(f – formation, r – reaction)



Стандартная энтальпия сгорания

- $\Delta_b H^0_{298}(X)$ – это энтальпия реакции сгорания 1 моля вещества X в кислороде с образованием:
- оксидов элементов, до которых сгорает соответствующее простое вещество, или
- простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды.

(b – burning)

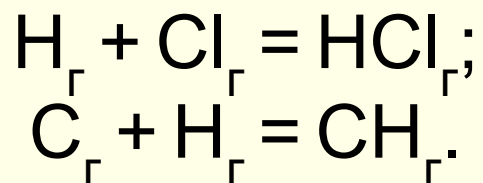


Стандартные энтальпии фазовых переходов:

- Стандартная энтальпия сублимации $\Delta_s H^0_{298}$ (X)
 - Стандартная энтальпия испарения $\Delta_v H^0_{298}$ (X)
 - Стандартная энтальпия плавления $\Delta_m H^0_{298}$ (X)
- это стандартное изменение энтальпии при переходе 1 моля вещества из одного состояния в другое.
- (s – sublimation, v – vaporization, m – melting)

Стандартная энтальпия химической связи:

- — это изменение энтальпии в реакции образования 1 моля газообразных двухатомных частиц из атомов, находящихся в газообразном состоянии на бесконечном удалении.



Всегда < 0!

Энергия связи — это энергия, которая выделяется при образовании 1 моля связей.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ (ТПСС)

1. Основные – T , p , V , m , ρ , η и т.д.

2. Функции состояния :

внутренняя энергия (U),

$$U = E_{\text{кин.}} + E_{\text{потенц.}}$$

$$\Delta U = U_2 \text{ кон.} - U_1 \text{ нач.}$$

В СИ : Дж.

Вне СИ – калория.

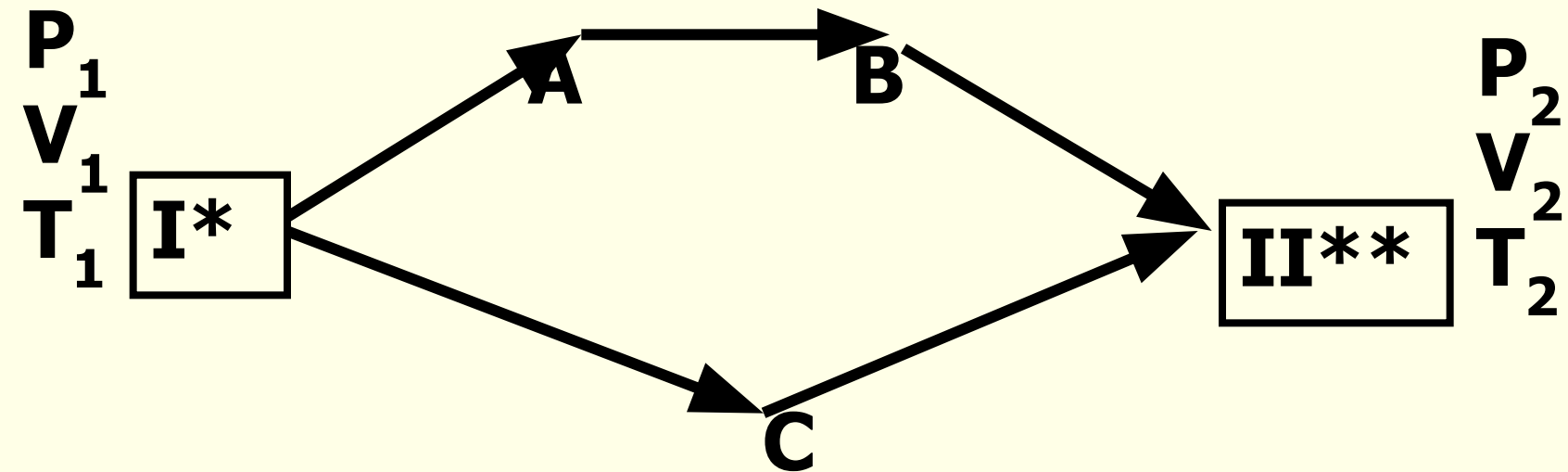
1 кал – 4,18 Дж.

- энтальпия, - энтропия, - свободная энергия Гиббса

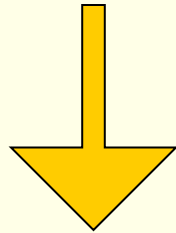

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

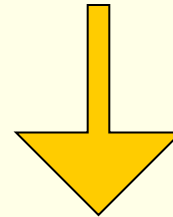
$$\Delta T = T_2 - T_1$$



■ Состояние термодинамической системы:



Равновесные
Параметры
системы
не зависят
от времени

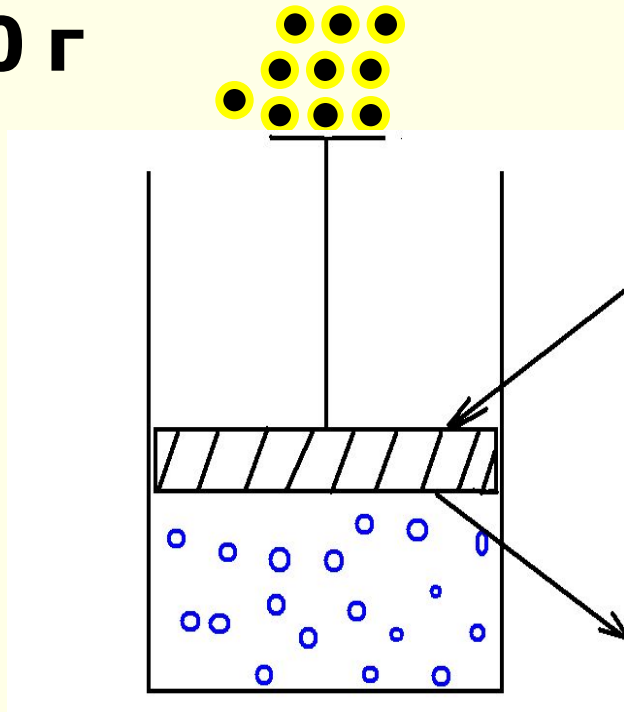


Неравновесные
Параметры
системы
зависят
от времени

Термодинамические процессы.

1. термодинамически обратимые процессы
2. термодинамически необратимые процессы.

100 г



$$P_e = P_i$$

P_e (externus)-наружный

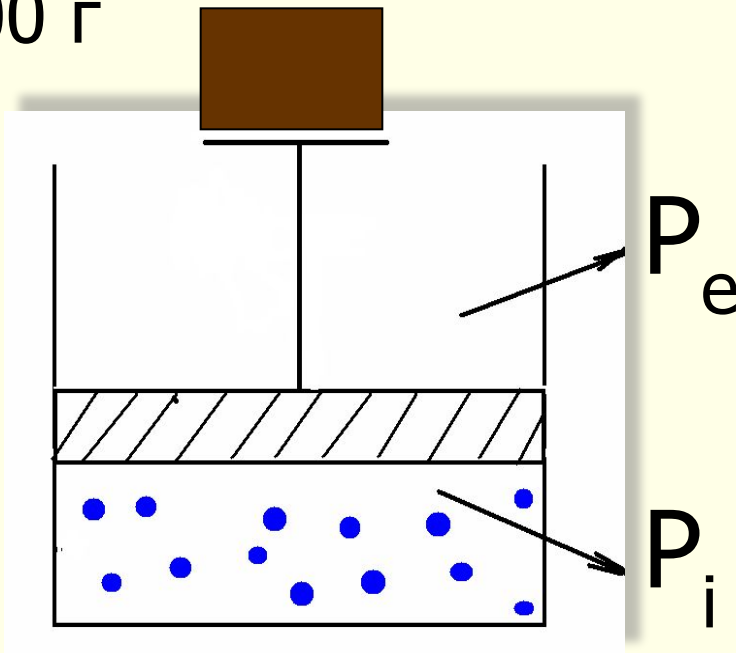
P_i (internus)-внутренний

Термодинамически необратимые процессы

1. Равновесие $P_e = P_i$
2. $P_e > P_i \Rightarrow A_e > A_i$

$$A_e - A_i = Q$$

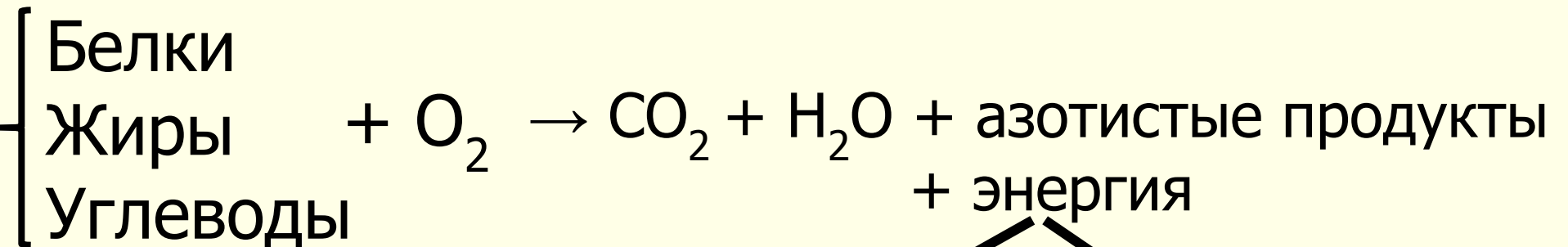
100 г



$$A_{\text{обр.процесса}} > A_{\text{необр.процесса}}$$

$$A_{\text{обр.}} - A_{\text{необр.}} = Q$$

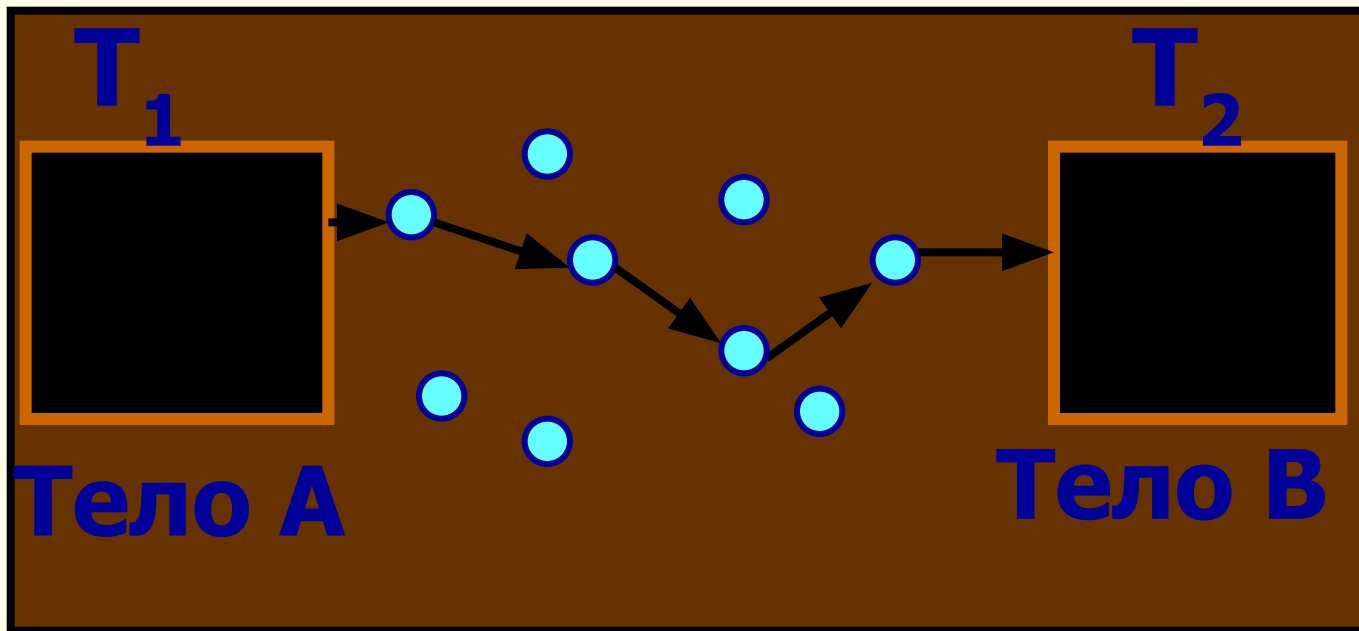
$\text{К.п.д.}_{\text{необр.}} < 100 \%$
--



25% на совершение
работы (A)

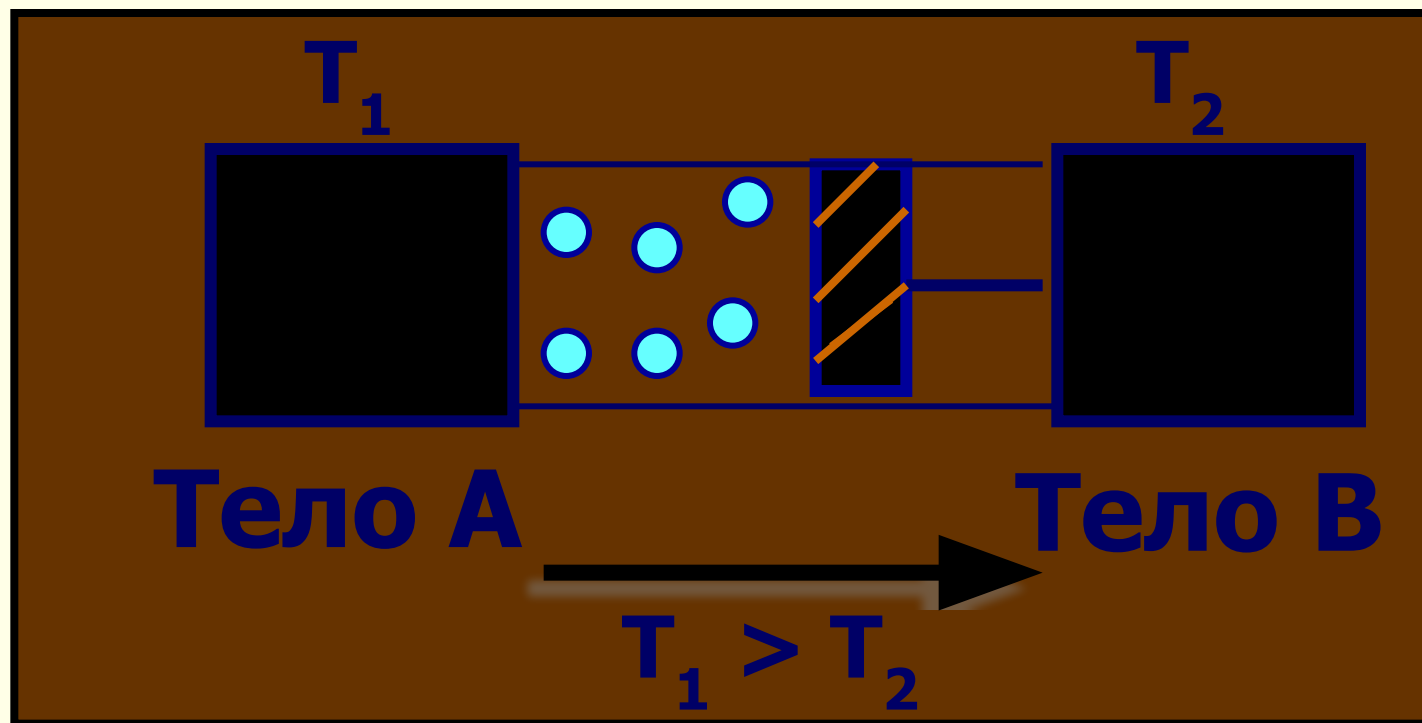
75% рассеивание
в окр.среду в
виде теплоты (Q)

ТЕПЛОТА



$$T_1 > T_2$$

РАБОТА



Первый закон термодинамики

- Количество энергии, которое выделяется или поглощается в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии

$$\Delta U_{\text{системы}} = -Q + A_{\text{над системой}}$$

$$V = \text{const} \quad Q_V = -\Delta U$$

$$p = \text{const} \quad Q_p = -\Delta H$$

$$\text{Энтальпия } H \equiv U + pV$$

энтальпия – «энергосодержание»

Первый закон термодинамики

Р.Майер (1842 г.), Д. Джоуль (1842 г.),
Л. Гельмгольц (1847 г.)

$$Q = \Delta U + A$$

Применение первого закона ($Q = \Delta U + A$) термодинамики к различным процессам.

1. Изохорные процессы. $V = \text{const}, \Delta V = 0$

$$A = p \cdot \Delta V$$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда $\boxed{Q_V = \Delta U}$

Q_V - изохорный тепловой эффект реакции

2. Изобарные процессы. $p = \text{const}$, $\Delta p = 0$,

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

Q_p - изобарный тепловой эффект реакции

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

H - энтальпия

$$H = U + p \cdot V; \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\boxed{Q_p = \Delta H}$$

3. Изотермические процессы. $T = \text{const}$, $\Delta T = 0$

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta T = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$Q_T = A$$

4. Адиабатические процессы.

$$\Delta Q = 0. \quad 0 = \Delta U + A$$

$$A = -\Delta U$$

ТЕРМОХИМИЯ -

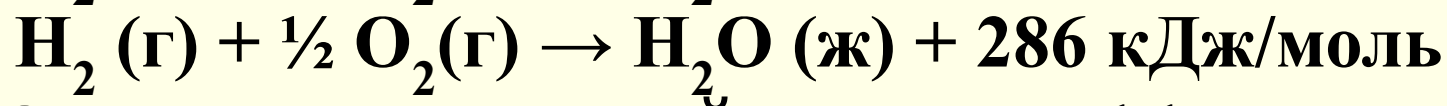
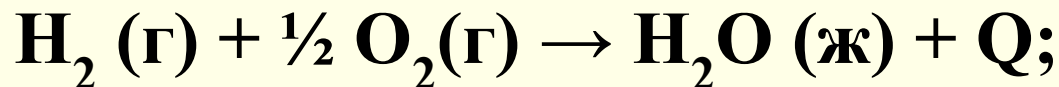
Тепловой эффект реакции - Q

Стандартный тепловой эффект – Q_0

$P = 1 \text{ атм}; 101,3 \text{ кПа}; T = 298 \text{ К}; 25 \text{ }^\circ\text{C}; n = 1 \text{ моль}$

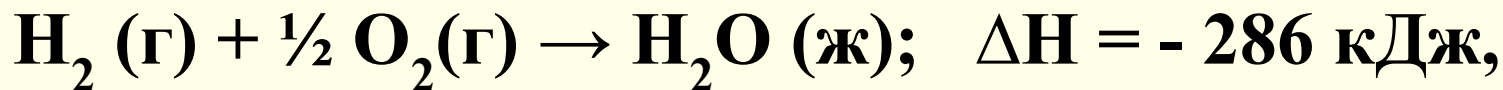
Термохимические уравнения:

1) Термохимическая форма записи:



Q – термохимический тепловой эффект реакции

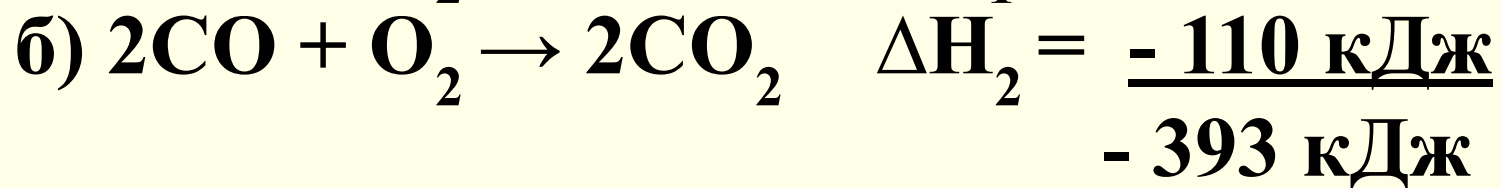
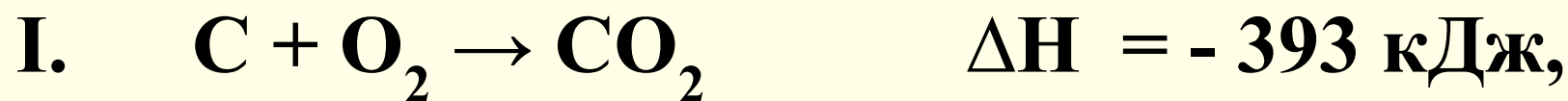
2) Термодинамическая:



ΔH – термодинамический тепловой эффект

$$Q = - \Delta H$$

Закон Гесса (1840 г.)



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Следствия из закона Гесса

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$) –

$$1. \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.прод.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{обр.исх.в-в.}}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = (6\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{CO}_2 + 6\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\Delta H^\circ_{\text{обр}} \text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -2800 \text{ кДж}$$

Стандартная энтальпия сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сг.}}$) –

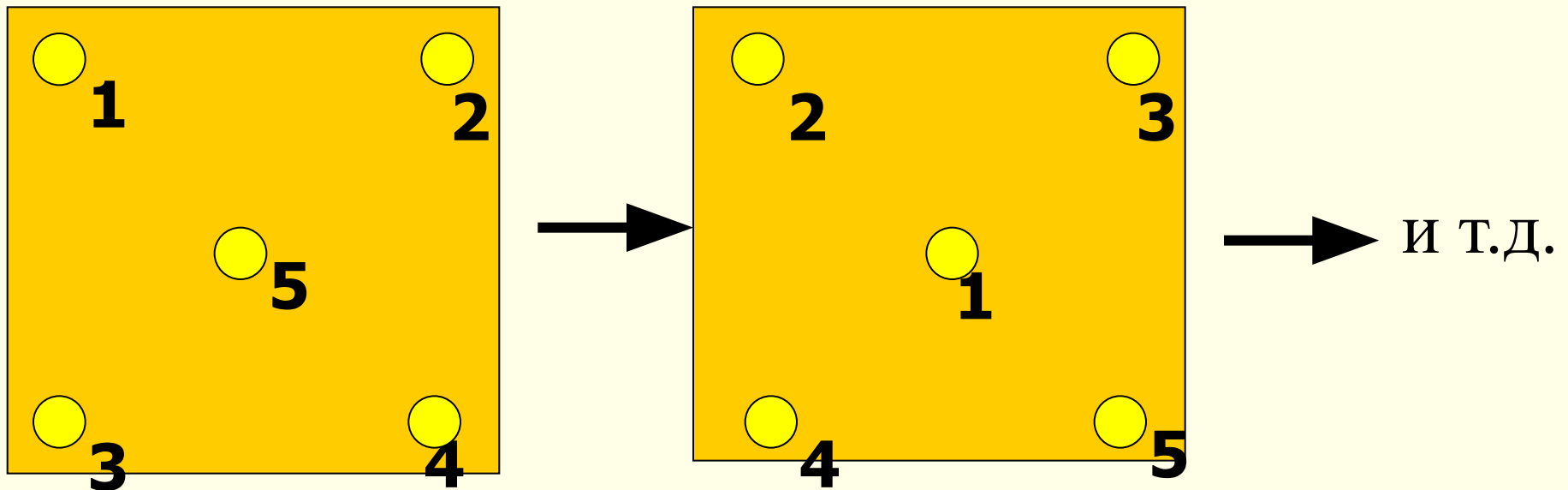
$$2. \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.исх.в-в.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{сг.прод.}}$$

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Статистическое толкование энтропии (S)

Людвиг Больцман

термодинамическая вероятность (W)




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

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

Чем $\uparrow W$, тем $\uparrow S$

W - термодинамическая
вероятность; S – энтропия;
 k – постоянная Больцмана;
 $R = 8,31$ Дж/моль·К;
 N_A - число Авогадро.

Твердое вещество $\rightarrow$ Жидкость $\rightarrow$ Газ

Min S

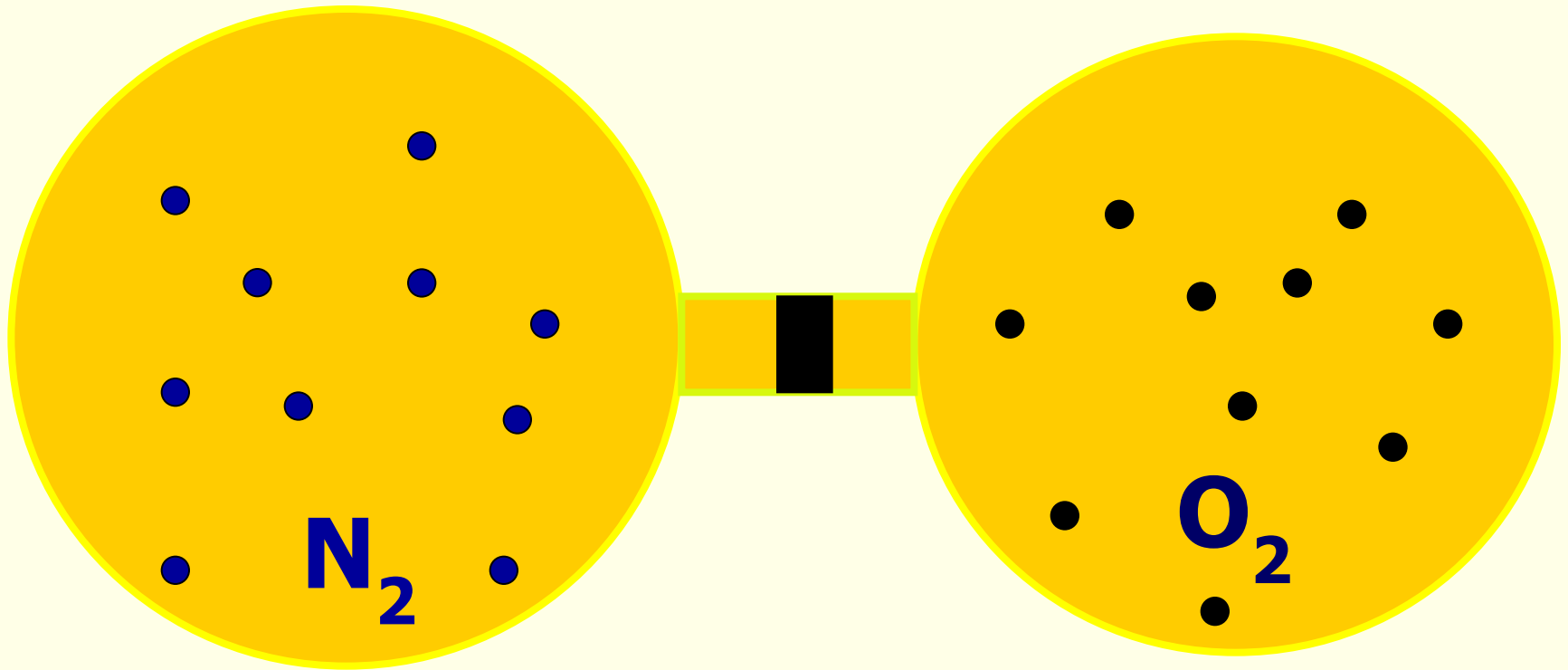
Max S



S $\uparrow$

**Энтропия (S) – термодинамическая
функция состояния, которая служит мерой
беспорядка (неупорядоченности) системы.**

I система:



$$T_{N_2} = T_{O_2}$$

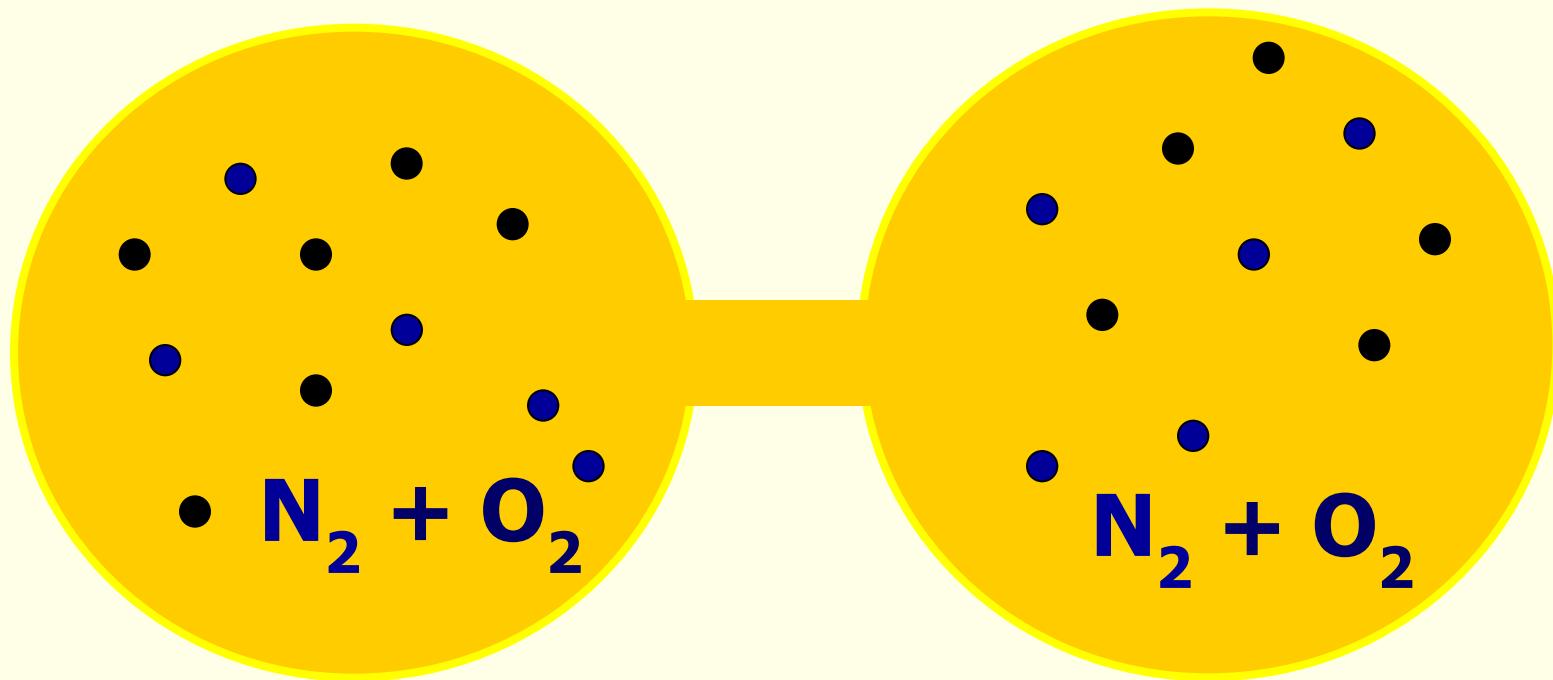
$$P_{N_2} = P_{O_2}$$

$$V_{N_2} = V_{O_2}$$

$$W_1$$

$$S_1 = k \ln W_1$$

II система



$$W_2 \quad S_2 = k \ln W_2$$


$$W_2 > W_1 \Rightarrow S_2 > S_1$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} > 0$$

$\Delta S > 0$ - критерий самопроизвольности протекания процесса.

$\Delta S = 0$ - критерий термодинамического равновесия.

$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ математическое выражение второго закона термодинамики.

[S] – [Дж/ моль·К]

Изолированная система: $Q = 0 \quad \Delta S \geq 0$

Второй закон термодинамики:

«Если в изолированной системе протекают самопроизвольные процессы, то ее энтропия возрастает» (закон возрастания энтропии)

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.

$$\text{I. } Q = \Delta U + A \qquad \text{II. } \Delta S = \frac{Q}{T} \qquad Q = T \cdot \Delta S$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A$$

$$A_{\text{общ.}} = p \cdot \Delta V + A_{\text{полезн.}}$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta U + A$$

↑
общая

$$T \cdot \Delta S = \underbrace{\Delta U + p \cdot \Delta V}_{\Delta H} + A_{\text{полезн.}}$$

ΔH

$$T \cdot \Delta S = \Delta H + A_{\text{полезн.}}$$

$$- A_{\text{полезн.}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$- A_{\text{полезн.}} = (H_2 - H_1) - (T \cdot S_2 - T \cdot S_1);$$

$$- A_{\text{полезн.}} = \underbrace{(H_2 - T \cdot S_2)}_{G_2} - (H_1 - T \cdot S_1);$$

$H - TS = G$ — свободная энергия Гиббса

$$- A_{\text{полезн.}} = G_2 - G_1 = \Delta G$$

$A_{\text{полезн.}} = - \Delta G$

1. $A > 0, \Delta G < 0$

2. $A = 0, \Delta G = 0$

3. $A < 0, \Delta G > 0$

**Влияние энтальпийного (ΔH) и
энтропийного (ΔS) фактора на ΔG .**

1) если $\Delta H < 0$ (экзо-) и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$

2) если $\Delta H > 0$ (эндо-) и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$

3) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, или $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то знак ΔG зависит от абсолютных значений ΔH и ΔS .

$|\Delta H| > |T\Delta S|$; то $\Delta G < 0$ – самопроизвольный процесс;
 $|\Delta H| < |T\Delta S|$; то $\Delta G > 0$ – самопроизвольно
в стандартных условиях не идет.

$|\Delta H| = |T\Delta S|$; то $\Delta G = 0$ – равновесие.

Расчет свободной энергии Гиббса при стандартных условиях (ΔG^0) в химических реакциях.

$\Delta G^0_{298 \text{ обр.}}$ - стандартная из справочника

1) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр.исх. в-в.}}$
с учетом стехиометрических коэффициентов.

2) $\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} - T \Delta S^0_{\text{реакции}}$

$\Delta G < 0$, самопроизвольные (экзергонические) реакции

$\Delta G > 0$, не самопроизвольные (эндергонические) реакции.

$\Delta G = 0$, равновесие.

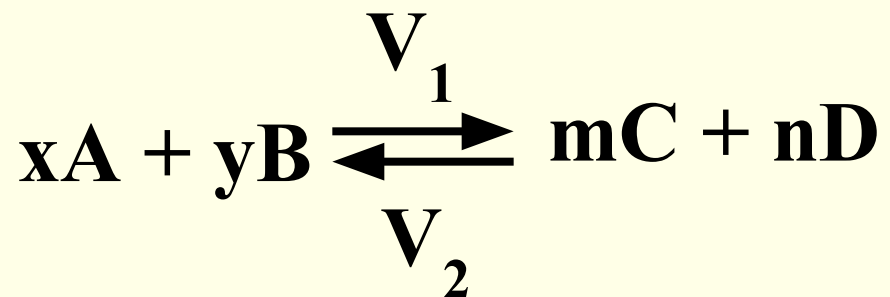
Расчет ΔG реакции в реальных условиях.
A + B $\rightleftharpoons$ C + D

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

R – 8,31 Дж/моль·К ;

ΔG^0 – const для данной реакции

Термодинамика химического равновесия.



$$V_1 = V_2 \text{ химическое равновесие.}$$

Равновесные концентрации -

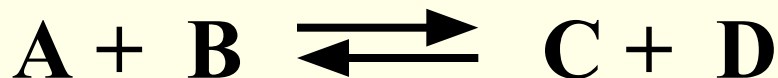

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[C]^m [D]^n}{[A]^x [B]^y}$$

Чем $> K_{\text{х.р.}}$, тем более глубоко процесс идет вправо $\longrightarrow$

$K_{\text{х.р.}}$ зависит:

- 1. от T ;**
- 2. от природы реагентов**

Уравнение изотермы химической реакции.



(*) $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ Реальные концентрации веществ и T

в равновесии: $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{- равновесные концентрации}$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_{x.p.}$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{x.p.}$$

! Взаимосвязь ΔG^0 и $K_{x.p.}$

Подставим это выражение в формулу (*).

$$\Delta G = RT (\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} - \ln K_{x.p.}) \quad \text{- уравнение изотермы}$$



Анализ: $\Delta G = RT \left(\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} - \ln K_{x.p} \right)$

R, T, $K_{x.p.}$ - это const в уравнении, поэтому, знак ΔG зависит от соотношения концентрационного переменного члена – $\ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$ обозначим (1)

и постоянного члена $\ln K_{x.p}$ обозначим (2).

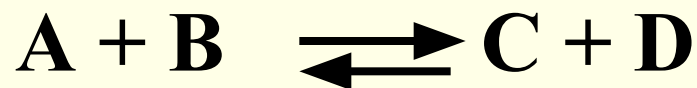
1) Если (1)>(2), то $\Delta G > 0$ и равновесие влево ←

2) Если (1)<(2), то $\Delta G < 0$ и равновесие вправо →

3) Если (1)=(2), то $\Delta G = 0$ состояние равновесия.

Уравнение изобары химической реак-и

$p = \text{const};$



$$\left. \begin{array}{l} \Delta p = 0 \\ \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{x.p.} \\ \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{интегральная форма} \\ \text{уравнения изобары:}$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ где}$$

K_1 - это $K_{x.p}$ при T_1 ;

K_2 - это $K_{x.p}$ при T_2 ;

ΔH° - тепловой эффект реакции;

$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$

Анализ:

1. экзотермические реакции: $\Delta H < 0$

а) повышаем $T \Rightarrow T_2 > T_1$ и $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} < 0$;

тогда $\ln \frac{K_1}{K_2} > 0$ и $K_1 > K_2 \Rightarrow \text{равновесие} \leftarrow$

б) понижаем $T \Rightarrow T_2 < T_1$ и $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$

тогда $\ln \frac{K_1}{K_2} < 0$ и $K_1 < K_2 \Rightarrow$ равновесие $\rightarrow$

2. эндотермические реакции: $\Delta H > 0$

а) $\uparrow T \rightarrow$ равновесие вправо

б) $\downarrow T \leftarrow$ равновесие влево



•**Томсон:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара (источника тепла, нагревателя).

•**Клаузиус:** теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому, т.е. невозможно создать какое-либо устройство или придумать способ, когда без всяких изменений в природе можно передавать тепло от менее нагретого тела к более нагретому.

Но если процесс не самопроизвольный, сопровождается изменениями в окружающей среде, то это возможно, что, например, осуществляется за счёт работы машины в холодильнике.