

## 4. Термодинамика

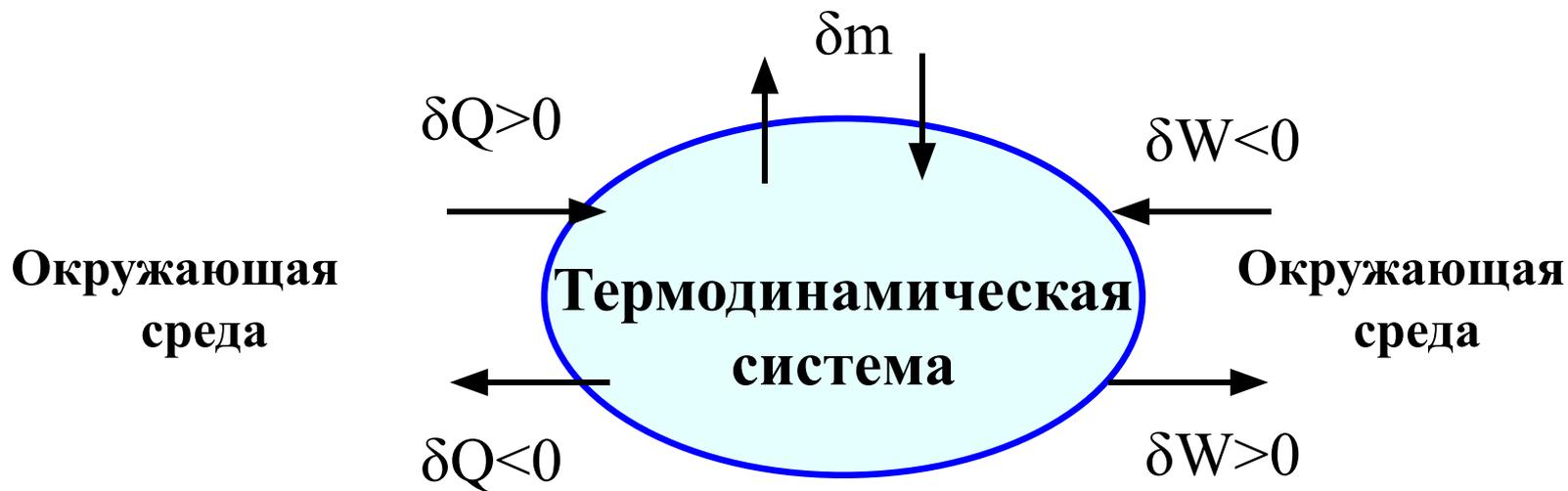
наука, изучающая

- превращения (переходы) энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой
- энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы
- возможность, направления и предел самопроизвольного протекания процессов.

*Химическая термодинамика* -  
термодинамика химических процессов.  
Описывает статистически значимые  
процессы (большое число частиц)

# Основные понятия

## 4.1 Термодинамическая система



Обмен энергией -  $\delta E$

Передача  
теплоты -  $\delta Q$

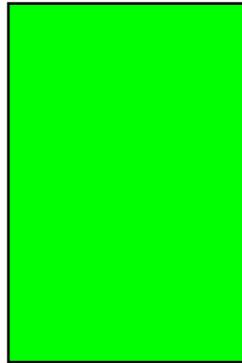
Совершение  
работы -  $\delta W$

- *изолированные*  $\delta m = 0$ ;  $\delta E = 0$
- *закрытые*  $\delta m = 0$ ;  $\delta E \neq 0$
- *открытые*  $\delta m \neq 0$ ;  $\delta E \neq 0$

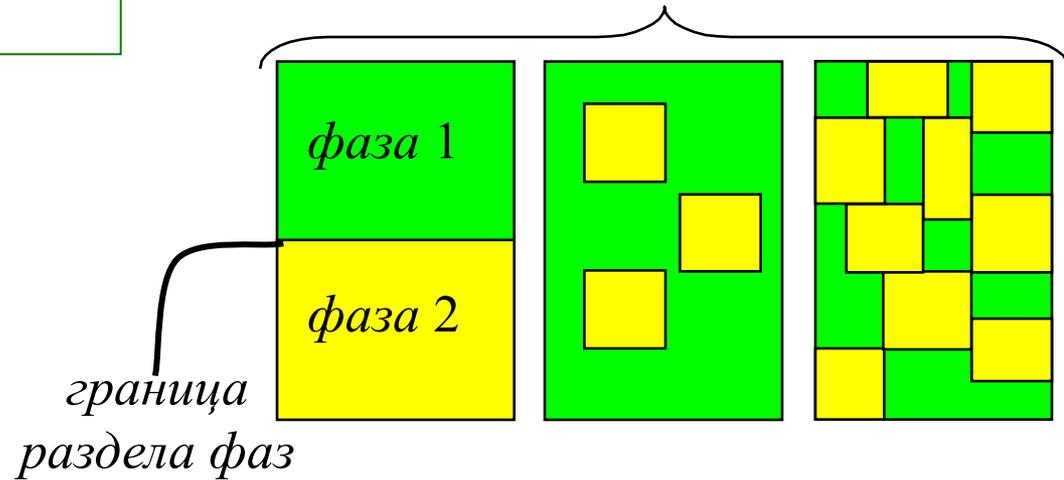
# Термодинамическая система

от свойств и состояния её образующих физических тел

Гомогенная(однофазная)



гетерогенная



## Фаза:

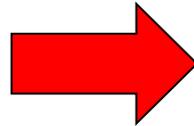
совокупность частей системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами.

Отделена от другой фазы поверхностью раздела(граница раздела фаз)

# Состояние системы

Совокупность всех физических и химических свойств системы, определяется термодинамическими параметрами (параметрами состояния системы)

термодинамические  
параметры системы :  
 $T; P; V; v_{ij}; C_{ij}; \dots$



**Термодинамическое  
равновесие**  
параметры—const во времени

(механическое, термическое и  
химическое равновесия)

## Функции состояния

(определяют\_через параметры)

Внутренняя энергия —  $U$

Энтальпия —  $H$

Энтропия —  $S$

Энергия Гиббса —  $G$

Энергия Гельмгольца —  $A$



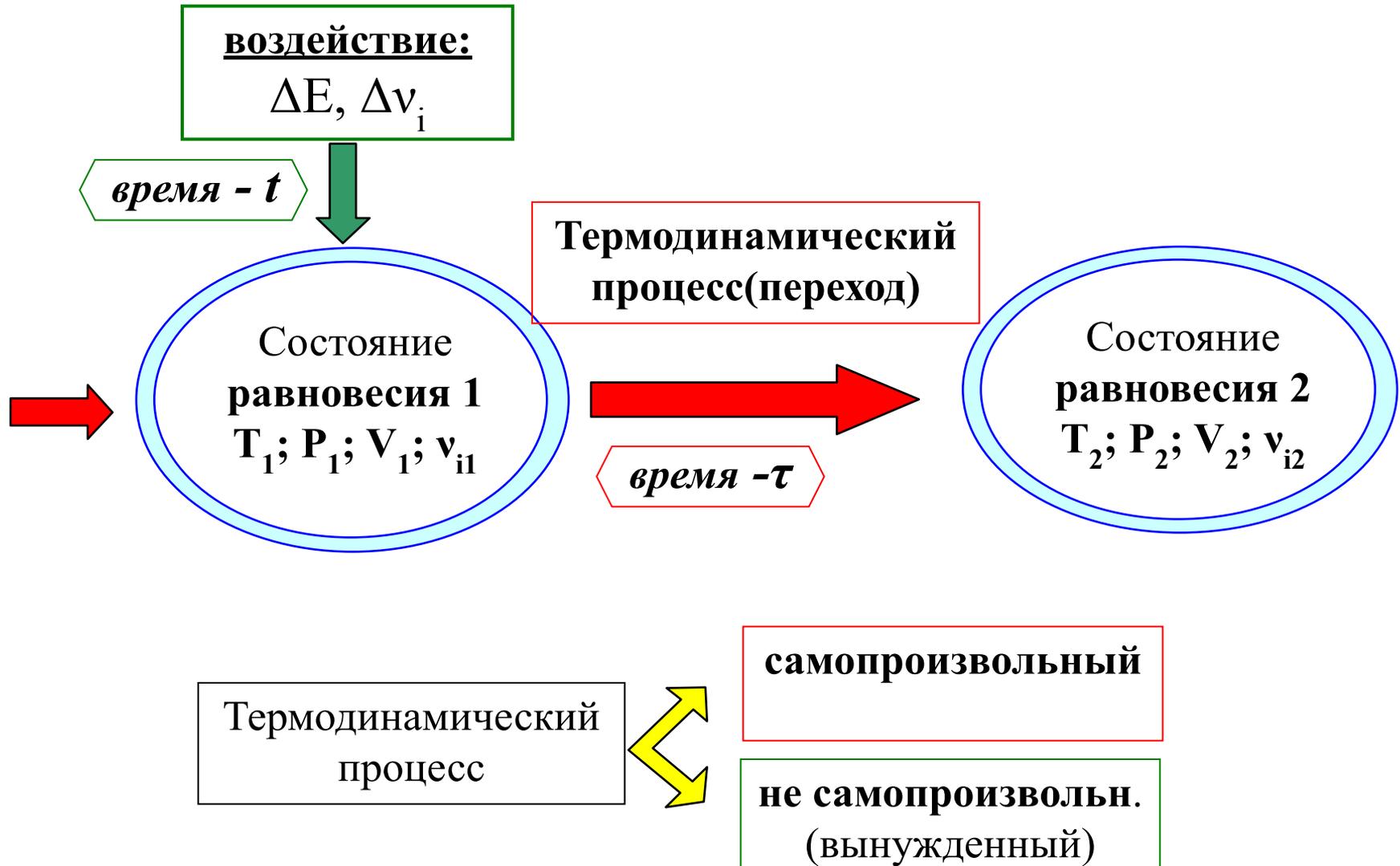
## Уравнение состояния

(функциональная зависимость  
параметров равновесной системы,  
например, идеального газа)

$$P \cdot V = v \cdot R \cdot T$$

## 4.2 Термодинамический процесс

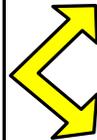
(изменяется хотя бы один из параметров системы)



# Термодинамический процесс

изотермический -  $T = \text{const}$   
изохорический -  $V = \text{const}$   
изобарический  $P = \text{const}$

**Термодин. процесс** по  
характеру перехода из  
состояний равновесия



**равновесный (обратимый)**

$$t > \tau$$

>

**неравновесный (необратимый)**

$$t < \tau$$

<

# Термодинамический процесс

( $t$ -время воздействия,  $\tau$ -время перехода системы в новое сост.равновесия)

Равновесный(обратимый)процесс

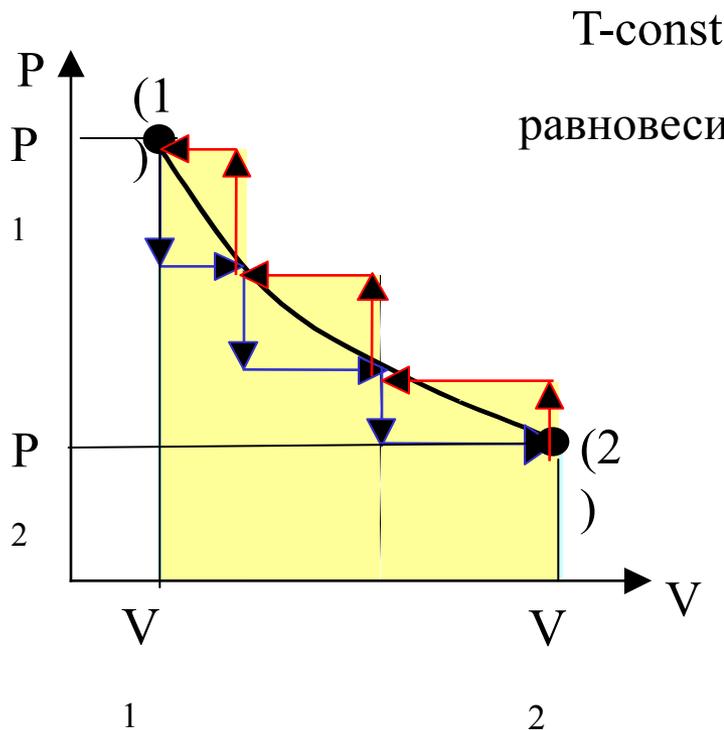
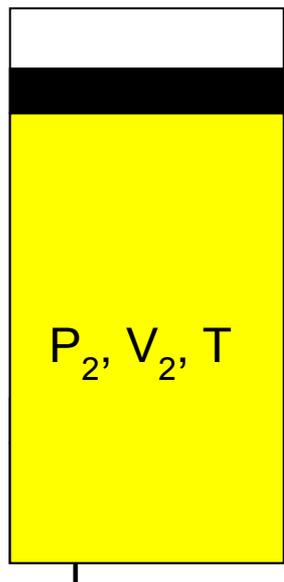
$$t > \tau$$

$$W_{\text{рав}} = |W_1| = |W_2|$$

Неравновесный(необратимый) процесс

$$t < \tau$$

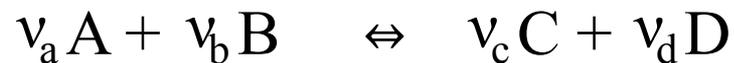
$$|W_1| < W_{\text{рав}} \quad |W_2| > W_{\text{рав}}$$



$$dW = P \cdot dV = \nu \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \nu \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

## Химическая реакция



исходные  $\rightleftharpoons$  продукты

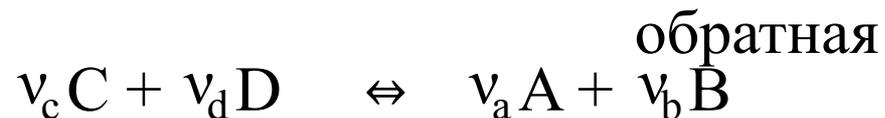
веществ



количество исходных веществ уменьшается  
количество продуктов увеличивается-прямая  
реакция



количество продуктов уменьшается  
количество исходных веществ увеличивается-



## 4.3 Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии)-Джеймс Джоуль

Теплота ( $\Delta Q$ ), сообщенная термодинамической системе, идет на увеличение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы и на совершение системой работы ( $\Delta W$ ).



$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

# Внутренняя энергия U

**U** это сумма всех видов энергии ТДС, за исключением кинетической и потенциальной энергии системы в \_\_\_\_\_.

**U** [кДж]; [кД / моль], [кД / кг]

целом ж

**U** ж функция состояния системы изменение = полный дифференциал

$$\Delta U = \int_{\text{н}}^{\text{к}} dU = U_{\text{к}} - U_{\text{н}}$$

$$\oint_{\text{U}} d = 0 \text{ для кругового процесса}$$

Внутренняя энергия в химическом процессе

**ΔU**-изменение 2-х составл.

- Химическая(Е
- ~~Т~~вязанная(кинет.Е)

Величину U характеризует T. Если  $T_2 > T_1$ , то  $U_{T_2} > U_{T_1}$   
Термодинамическая шкала температур T, K > 0

# Энтальпия

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta W = P \cdot dV$$

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

$$V = \text{const}$$

$$\Delta Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$P = \text{const}$$

$$\Delta Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$\delta Q_P = dU + P \cdot dV$$

$$\delta Q_P = d(U + P \cdot V)$$

$$\delta Q_P = dH$$

$$H = U + P \cdot V - \text{Энтальпия}$$

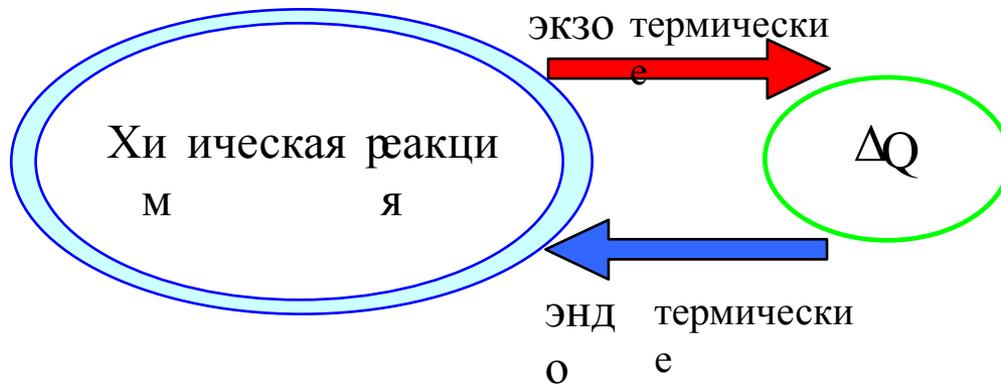
$$[\text{кДж}]; \text{кДж} / \text{моль}, [\text{кДж} / \text{кг}]$$

$$[\text{ж} \quad \text{ж} \quad ]$$

## 4.4 Тепловой эффект химической реакции

- количество теплоты  $\Delta Q$

- ♦ процесс необратим при  $P = \text{const}$  или  $\text{const}$
- ♦ только работа расширения
- ♦ T-одинакова для реагентов и продуктов реакции



Изохорный тепловой эффект химической реакции -  $\Delta Q_V = \Delta U$

Изобарный тепловой эффект химической реакции -  $\Delta Q_P = \Delta H$

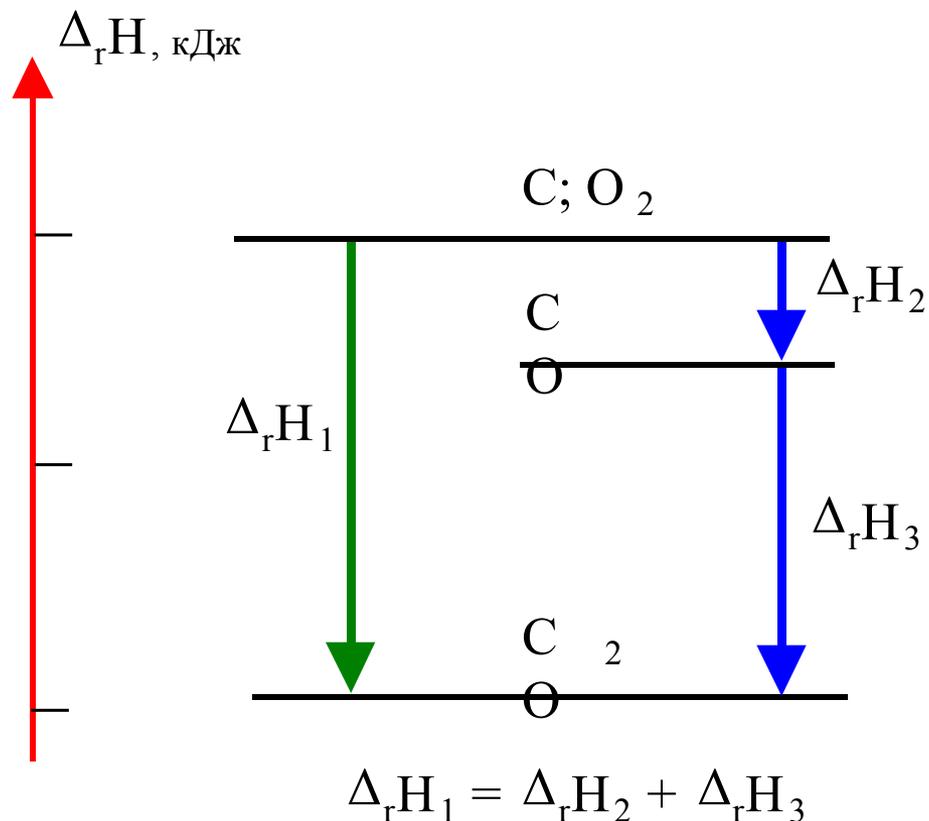
$\Delta_r H < 0$  - экзотермические реакции

$\Delta_r H > 0$  - эндотермические реакции (+Q)

# Закон Гесса

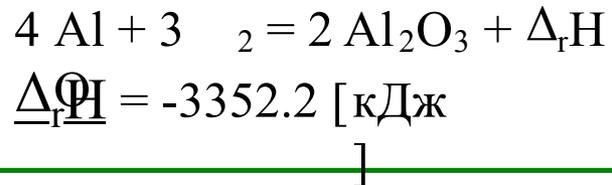
«тепловой эффект реакции зависит ТОЛЬКО от вида и состояния ИСХОДНЫХ веществ и конечных продуктов и не зависит от пути превращения одних веществ в другие (промежуточных стадий)»

- $C + O_2 = CO_2$   
 $\Delta_r H_1 = -393.51$  кД
- $C + 0.5O_2 = CO$  ж  
 $\Delta_r H_2 = -110.53$  кД
- $CO + 0.5O_2 = CO_2$  ж  
 $\Delta_r H_3 = -282.98$  кД

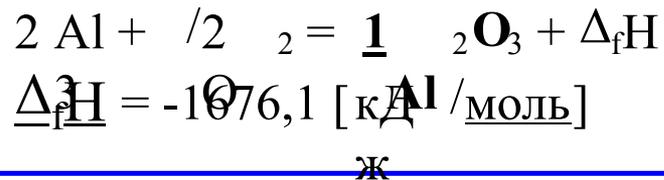


# Термохимические уравнения

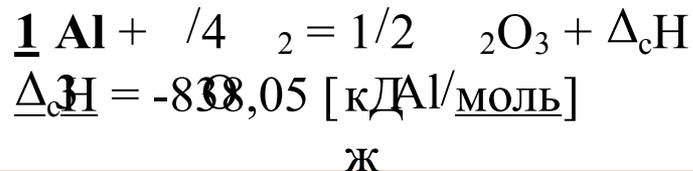
(включают тепловой эффект реакции)



Превращени  
одного моля



→  $\Delta_f \text{H}$  –  
образовани  
ва



→  $\Delta_c \text{H}$  –  
сгорания в  
ва

# Термохимические расчеты

• *Стандартные условия:*

$$P^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$T^0 = 298,15 \text{ К}$$

$$C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$\Delta_f H^0_{298}$  стандартная  
энтальпия (теплота)  
образования

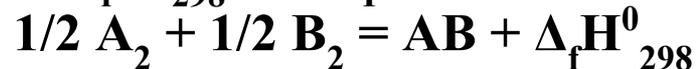
∀  $\Delta_f H^0_{298}$  – Стандартная  
энтальпия образования веществ:

1. простые в-ва

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль}$$

2. сложные в-ва

$$\Delta_f H^0_{298} = -\Delta Q_p \text{ кДж/моль}$$



1. Газообразный водород

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль.}$$

2. Ртуть жидкость

$$\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль.}$$

3. Углерод твердый

графит  $\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль,}$

алмаз

$$\Delta_f H^0_{298} = 1,83 \text{ кДж/моль}$$

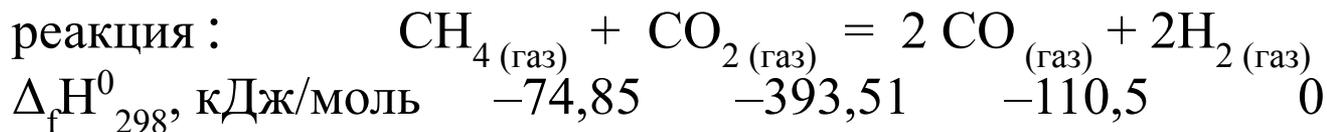
## Следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = \left( \sum v_i \Delta_f H^0_i \right)_{\text{продукты}} - \left( \sum v_i \Delta_f H^0_i \right)_{\text{исходные вещества}}$$



$$\Delta_r H^0_{298} = (v_c \cdot \Delta_f H^0_C + v_d \cdot \Delta_f H^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f H^0_A + v_b \cdot \Delta_f H^0_B)$$

Пример.



Расчет теплового эффекта реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [(-74,85) + (-393,51)] = 247,36 \text{ [кДж]}$$

## Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

$c_p$  – молярная изобарная  
теплоемкость [Дж/мольК]

$$c_p = \frac{\Delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\Delta_f H_T - \Delta_f H_{298}^0 = \int_{298}^T c_p \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta_f H_T = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p \cdot dT$$

Если в интервале  $T_1 - T_2$  фазовые переходы: плавление  $T_{пл}$ , кипение  $T_{кип}$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_{пл}} c_{pm} \cdot dT + \Delta_m H^0 + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{pj} \cdot dT + \Delta_v H^0 + \int_{T_{кип}}^{T_2} c_{pn} \cdot dT$$

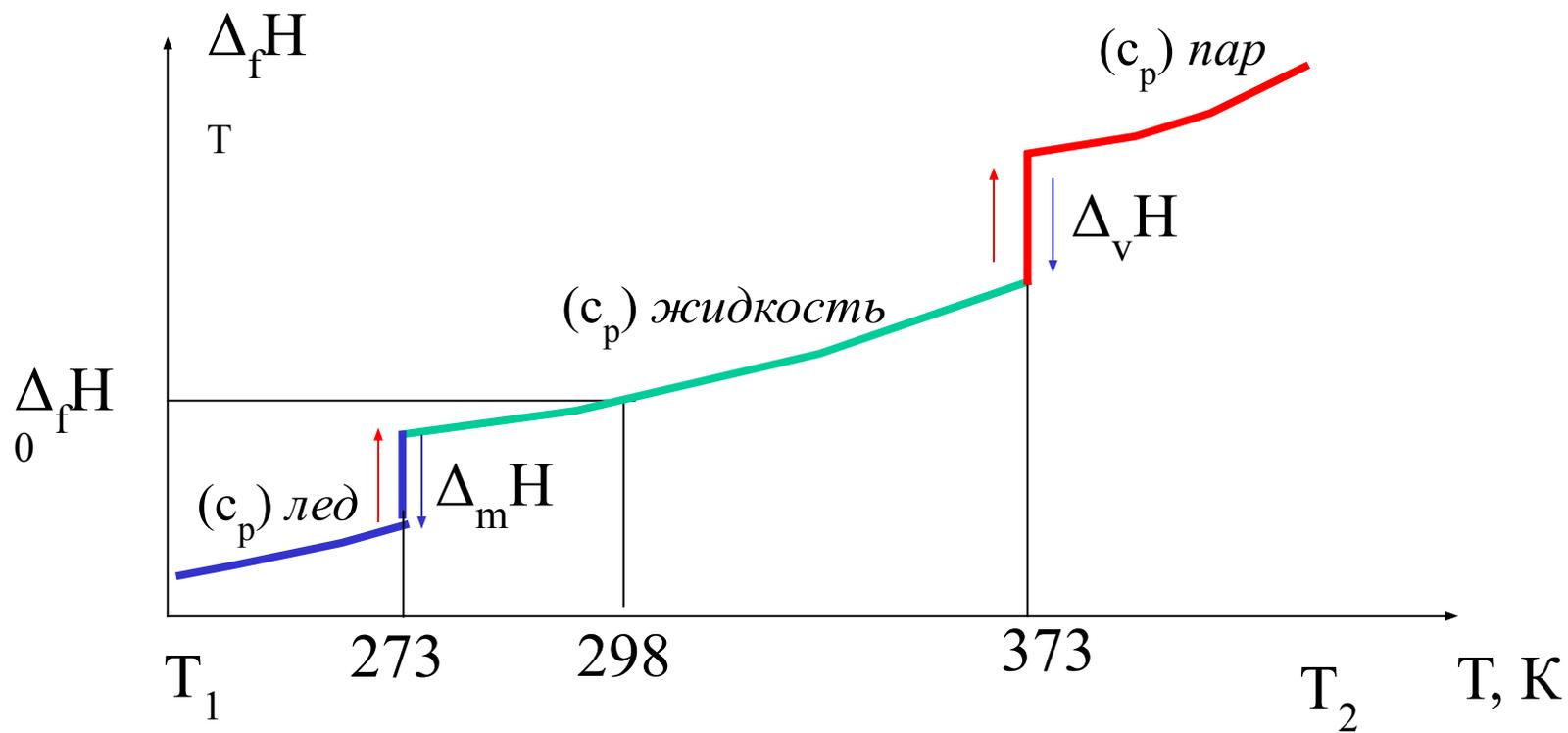
$\Delta_m H^0$  [кДж/моль] – энтальпия плавления

$\Delta_v H^0$  [кДж/моль] – энтальпия испарения

$$\check{c}_p - const \quad \rightarrow \quad \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \check{c}_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots$$

пример - H<sub>2</sub>O



## 4.5 Второе начало термодинамики

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad \longrightarrow \quad \oint \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{Q}{T} = S$$

Функция состояния

S - энтропия

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU_{\text{равн}} = dU_{\text{нерав}}$$

$$W_{\text{нерав}} < W_{\text{равн}}$$

$$\delta Q_{\text{нерав}} > \delta Q_{\text{равн}}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{нерав}}}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \longrightarrow \quad T \cdot dS \geq \delta Q$$

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0, \quad dU = dV = 0 \quad \longrightarrow \quad T dS \geq 0 \quad \longrightarrow \quad dS \geq 0$$

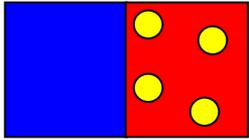
в изолированной системе

самопроизвольно протекают процессы с увеличением энтропии  $(dS > 0)$

равновесие - S максимальна  $(dS = 0)$

# Энтропия

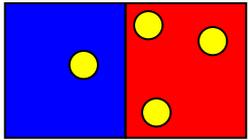
I



$$W_1 = 1$$

I – V варианты распределения по двум половинам (макросостояния системы)

II

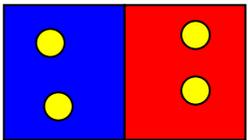


$$W_2 = 4$$

$W_i$  – число способов (микросостояний) реализации макросостояний

$\sum W_i = 16$  - всего способов размещения 4-х молекул по двум половинам

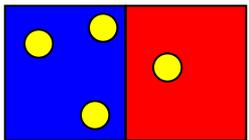
III



$$W_3 = 6$$

$P = 6/16$  математическая вероятность } **Max**  
 $W_3 = 6$

IV

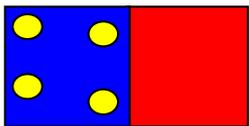


$$W_4 = 4$$

$W$  – термодинамическая вероятность

$$0 \leq P \leq 1$$

V



$$W_5 = 1$$

$$1 \leq W \leq \infty$$

## Энтропия. Уравнение Больцмана

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

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – константа Больцмана ( $k = R/N_A$ )

$W$  – термодинамическая вероятность состояния системы

число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние системы  $W \geq 1$

### Второе начало термодинамики

В изолированной системе **самопроизвольно** идут только процессы в которых реализуется более вероятное состояние системы, т.е. процессы сопровождающиеся увеличением термодинамической вероятности  $W$  и следовательно энтропии  $S$ .

**Т.о. в изолированной системе для самопроизвольного процесса  $\Delta S > 0$**

## Второе начало термодинамики

В изолированной системе самопроизвольно будут протекать процессы с увеличением термодинамической вероятности, а состояние равновесия соответствует состоянию с максимальной вероятностью.

*\*Энтропия идеального кристалла при 0 K равна нулю -3-е начало термодинамики* (Постулат Планка), поэтому энтропия любого вещества абсолютна и положительна

- число частиц должно быть велико, статистически значимо ( $>10^{12}-10^{14}$ )
- число частиц – конечно
- не распространяется на неограниченную (бесконечную) систему (W становится неопределенной (бесконечное число состояний))

# Факторы влияющие на величину энтропии

$S$  [Дж/К]

$S^0_{298}$  [Дж/моль·К]

- **Фазовый переход**

$$S_{\phi_1} - S_{\phi_2} = \frac{\Delta_{\phi\pi} H}{T_{\phi\pi}} = \Delta_{\phi\pi} S$$

Фаза	лед	жидкая вода	водяной пар
$S^0_{298}$ , Дж/моль·К	39,33	69,95	188,72

- **Химическая реакция**

$$\Delta_r S^0 = (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{исх.}}$$

- **Температура** вещества

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_{\phi\pi}} (c_p)_1 \cdot \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{\phi\pi} H}{T_{\phi\pi}} + \int_{T_{\phi\pi}}^{T_2} (c_p)_2 \cdot \frac{dT}{T}$$

## 4.6 Энергия Гиббса. Направление химического процесса

$$\begin{aligned} T \cdot dS &\geq dU + p \cdot dV \\ dU + p \cdot dV - T \cdot dS &\leq 0 \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} dU + p \cdot dV - T \cdot dS < 0 \quad - \text{самопр. процесс} \\ dU + p \cdot dV - T \cdot dS = 0 \quad - \text{равновесие} \end{array} \right.$$

- Изобарно-изотермический процесс ( $p$ -const,  $T$ -const).

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0 \quad \longrightarrow \quad dH - T \cdot dS = d(H - T \cdot S) = dG \leq 0$$

$G \equiv H - T \cdot S$  - энергия Гиббса

[кДж; кДж/моль]

- Изохорно-изотермический процесс ( $V$ -const,  $T$ -const).

$$dU - T \cdot dS = d(U - T \cdot S) = dA \leq 0$$

$A \equiv U - T \cdot S$  - энергия Гельмгольца

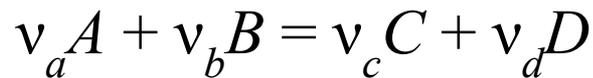
[кДж; кДж/моль]

# Энергии Гиббса образования в-ва $\Delta G^0_{298}$

## Энергия Гиббса реакции

$$\Delta_r G^0_{298} = (\sum v_i \cdot \Delta_f G^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \cdot \Delta_f G^0_i)_{\text{исходные вещества}}$$

$$\Delta_r \overset{\rightarrow}{G} = -\Delta_r \overset{\leftarrow}{G}$$



$$\Delta_r G^0 = (v_c \cdot \Delta_f G^0_C + v_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f G^0_A + v_b \cdot \Delta_f G^0_B)$$

$$\Delta_f G^0_{298} = \Delta_f H^0_i -$$

$$\Delta_r G^0_{298} = [\sum v_i (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{продукты}} - [\sum v_i (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{исходные вещества}} =$$

$$= [(\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{исх. в.}}] - 298 \cdot [(\sum v_i S^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i S^0_i)_{\text{исх. в.}}] =$$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0 - 298 \cdot \Delta_r S^0$$

## Температурная зависимость $\Delta_r G$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \cdot \Delta_r S(T)$$



$$\Delta_r G(T) \approx \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

$\Delta_r G < 0$  - самопроизвольный процесс

$\Delta_r G(T) \approx \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 < 0$   
Энтальпийный и энтропийный факторы

### Направление протекания химической реакции

$$\Delta_r H^0 < 0$$

$$\Delta_r S^0 > 0$$

$\Delta_r G < 0$  при любой T

$$\Delta_r S^0 < 0$$

$\Delta_r G < 0$  при  $T < \left| \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \right|$

$$\Delta_r H^0 > 0$$

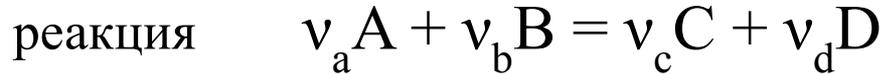
$$\Delta_r S^0 > 0$$

$\Delta_r G < 0$  при  $T > \left| \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \right|$

$$\Delta_r S^0 < 0$$

$\Delta_r G > 0$  при любой T

## Энергия Гиббса реакции



$$\Delta_r G^0 = (v_c \cdot \Delta_f G^0_C + v_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f G^0_A + v_b \cdot \Delta_f G^0_B) \quad C^0 = 1 \text{ моль/л}$$

$$C \neq C^0 \quad \Delta_f G_i = \Delta_f G_i^0 + R \cdot T \cdot \ln C_i$$

$$C_i \equiv X_i \equiv \frac{p_i}{p^0} \equiv \frac{C_i}{C^0} \quad - \quad \text{безразмерная концентрация}$$

$$X_i = \frac{v_i}{\sum v_i} \quad - \quad \text{мольная доля;} \quad C_i - [ \text{моль/л} ]$$

$$\frac{p_i}{p^0} \quad - \quad \text{относительное парциальное давление [атм]}$$

$$\Delta_r G = (v_c \cdot \Delta_f G^0_C + v_d \cdot \Delta_f G^0_D) - (v_a \cdot \Delta_f G^0_A + v_b \cdot \Delta_f G^0_B) + R \cdot T \cdot (v_c \cdot \ln C_C + v_d \cdot \ln C_D - v_a \cdot \ln C_A - v_b \cdot \ln C_B)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}}$$

## 4.7 Равновесие

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}} = 0$$

$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}}$$

**Стандартн.термод.константа равновесия**

$$\Delta_r G^0_T + R \cdot T \cdot \ln K^0 = 0 \quad \longrightarrow \quad \ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0_T}{R \cdot T} \quad \longrightarrow \quad K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0_T}{R \cdot T}}$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_T - T \cdot \Delta_r S^0_T \quad \longrightarrow \quad \ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0_T}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0_T}{R}$$

# Сдвиг равновесия

$$K^0 = \frac{(C_C)_p^{v_c} \cdot (C_D)_p^{v_d}}{(C_A)_p^{v_a} \cdot (C_B)_p^{v_b}}$$

## Изобара реакции P-const

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r H^0_T}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0_T}{R} \quad \longrightarrow \quad \frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$$

$\Delta_r H^0 < 0$  —  $K(T)$  убывающая функция

$\Delta_r H^0 > 0$  —  $K(T)$  возрастающая функция

## Изотерма реакции T-const

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}} \neq 0$$

$$\Delta_r G^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K^0$$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \left( \ln \frac{C_C^{v_c} \cdot C_D^{v_d}}{C_A^{v_a} \cdot C_B^{v_b}} - \ln K^0 \right)$$

$$\begin{array}{l} \Delta_r G < 0 \\ \Delta_r G > 0 \\ \Delta_r G = 0 \end{array}$$

