

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.

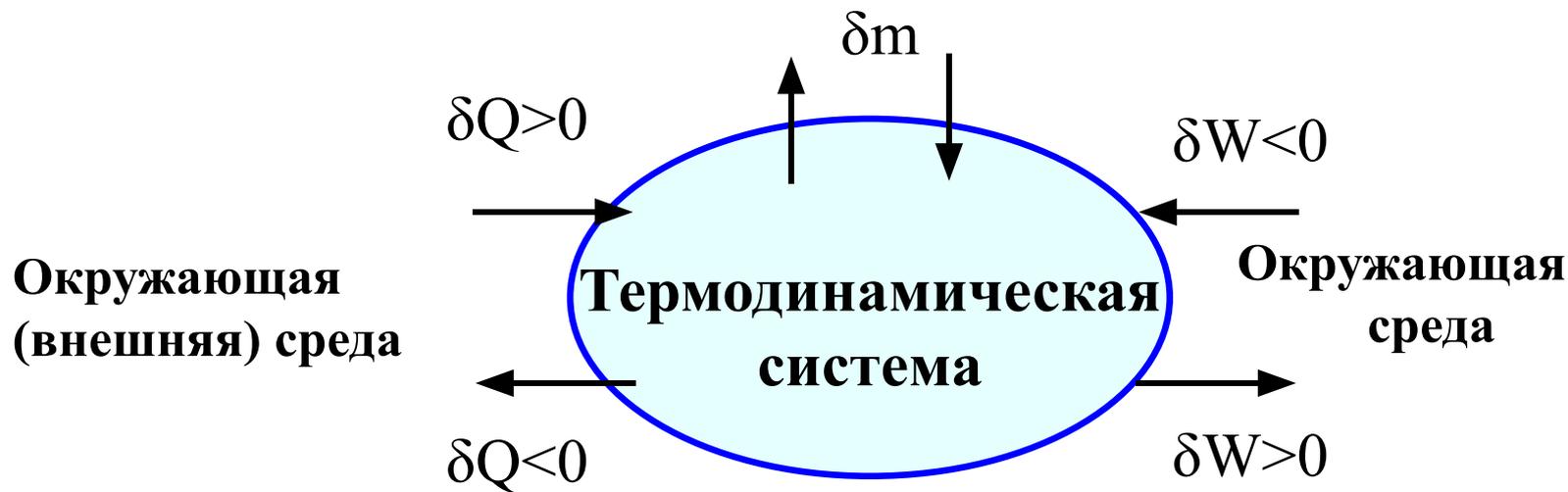
Химическая термодинамика -

термодинамика химических процессов.

Описывает статистически значимые процессы (большое число частиц или случаев)

Основные понятия

4.1 Термодинамическая система



Обмен энергией - δE

Передача
теплоты - δQ

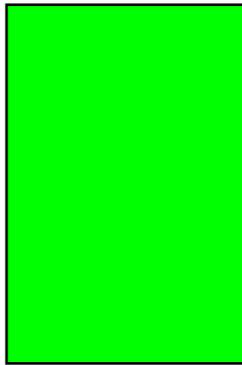
Совершение
работы - δW

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

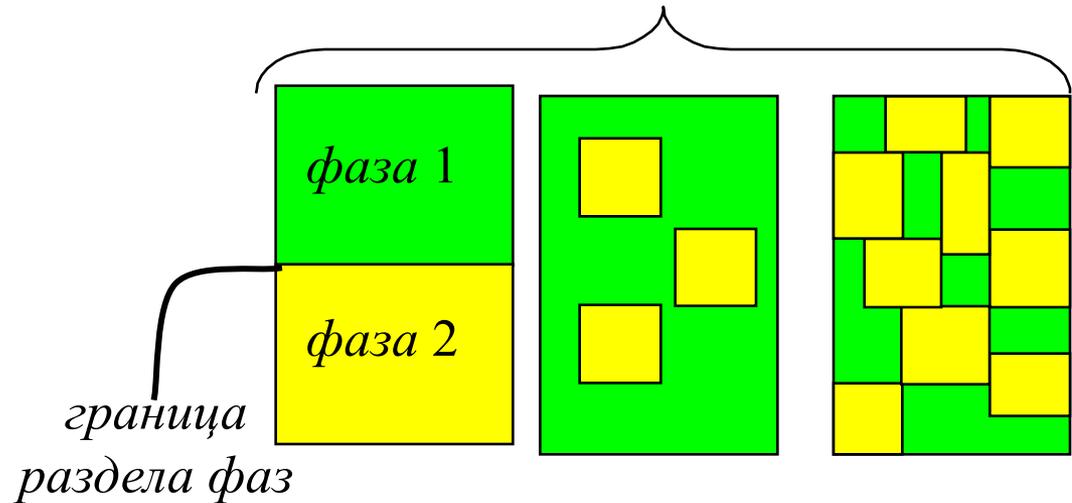
Термодинамическая система.

От свойств и состояния её образующих физических тел:

Гомогенная (однофазная)



Гетерогенная (многофазная)



Фаза:

совокупность частей системы с одинаковыми физико-химическими свойствами.

Отделена от другой фазы **поверхностью раздела**(граница раздела фаз)

Состояние системы

Совокупность всех физических и химических свойств системы (состояние системы), определяется основными термодинамическими параметрами (параметрами состояния системы – независимые свойства системы)

термодинамические
параметры системы :
P; T; V; v_{ij} ; C_{ij} ; ...

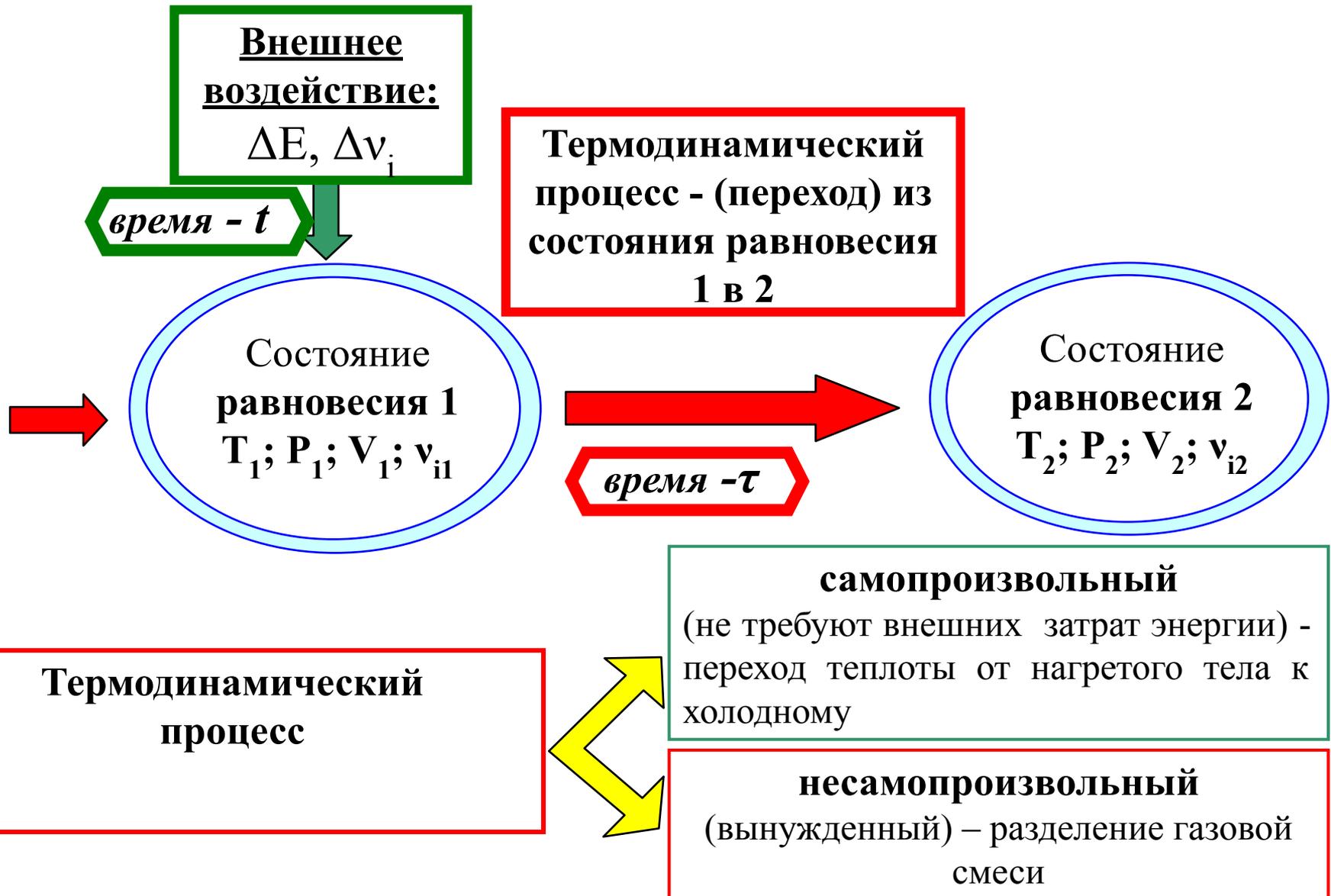
**Термодинамическое
равновесие** - постулат
параметры–const во времени
(механическое, термическое и
химическое равновесия)

Т/д функции состояния системы
(определяют через т/д параметры)
Внутренняя энергия – U
Энтальпия – H
Энтропия – S
Энергия Гиббса – G
Энергия Гельмгольца – A

Уравнение состояния
(функциональная зависимость
параметров равновесной системы,
например, идеального газа)
 $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$ ур. Менделеева-Клапейрона

4.2 Термодинамический процесс

(изменяется хотя бы один из параметров равновесной системы)



Термодинамический процесс

(при постоянстве одного из т/д параметра)

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

Термодин. процесс по
характеру перехода из
состояний равновесия

равновесный (обратимый); t - время
воздействия, τ - время установления
равновесия (релаксаци) $t \gg \tau$
- бесконечная последовательность отдельных
состояний равновесия

неравновесный (необратимый)

$$t < \tau$$

Термодинамический процесс

(t -время воздействия на систему, τ -время перехода системы
в новое сост.равновесия)

Равновесный(обратимый)процесс

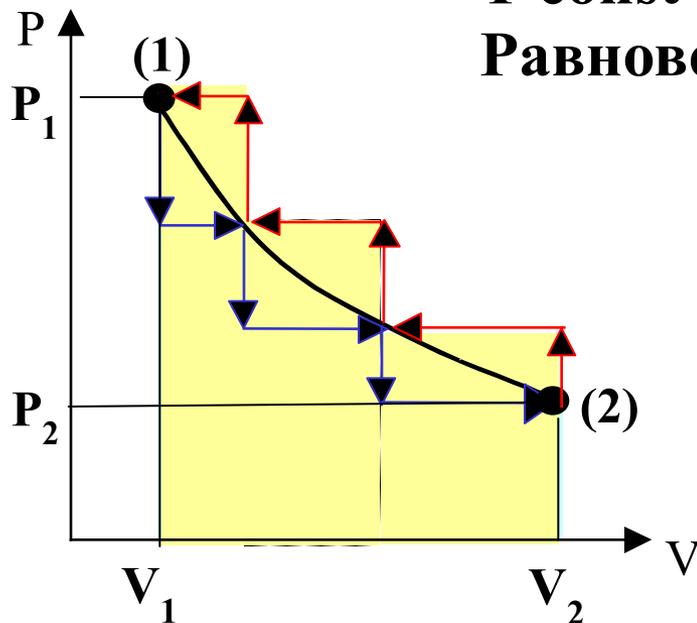
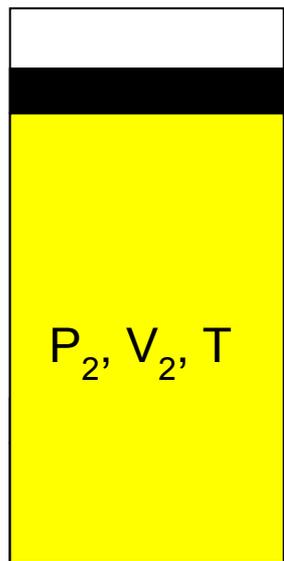
$$t > \tau$$

$$W_{\text{равн}} = |W_2| = |W_1|$$

Неравновесный(необратимый) процесс

$$t < \tau$$

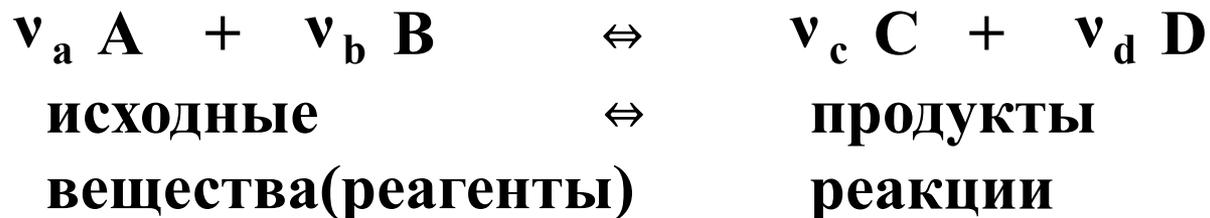
$$|W_2| < W_{\text{равн}} \quad |W_1| > W_{\text{равн}}$$



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

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

Химическая реакция



количество исходных веществ уменьшается
количество продуктов увеличивается-**прямая реакция**



количество продуктов уменьшается
количество исходных веществ увеличивается-**обратная реакция**



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

Теплота (ΔQ), сообщенная термодинамической системе, идет на увеличение внутренней энергии (ΔU) системы и на совершение системой работы (ΔW).



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

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

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

Т/Д функции состояния

I. Внутренняя энергия U

U - это сумма всех видов энергии ТДС,
за исключением кинетической и потенциальной энергии системы
в целом. **U** [кДж]; [кДж/моль], [кДж/кг]

Внутренняя энергия
в химическом процессе

ΔU-изменение 2-х составл.

- Химическая(Е связей)
- Тепловая(кинет.Е)

U функция состояния системы
беск.мал. изменение –полн. дифф-л
(dU)

$$\Delta U = \int_{U_n}^{U_k} dU = U_k - U_n$$

$$\oint dU = 0 \text{ для кругового процесса}$$

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

II. Энтальпия (теплосодержание системы)

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

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

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

$$V = \text{const}$$

$$\Delta Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$P = \text{const}$$

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

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

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

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

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

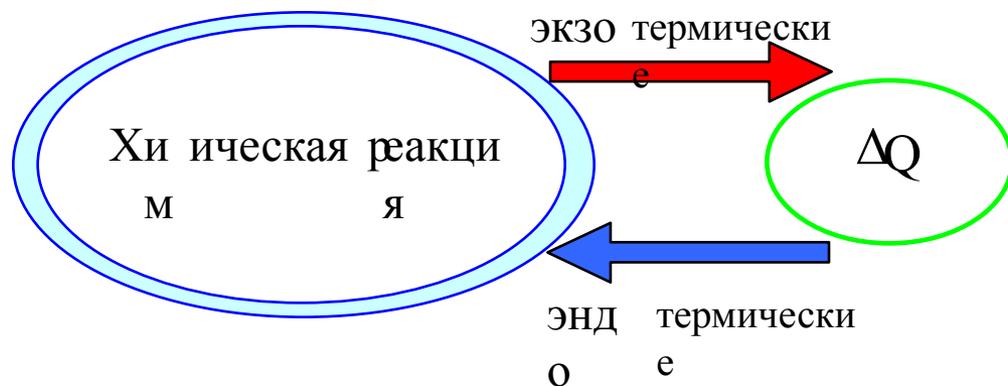
$$[\quad \text{ж} \quad \quad \quad \text{ж} \quad]$$

$$\delta Q_P = dH$$

Тепловой эффект химической реакции

- Это количество теплоты ΔQ при условии

- ♦ процесс необратим при $P = \text{const}$ или 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 - $\Delta Q_P = \Delta_r H$

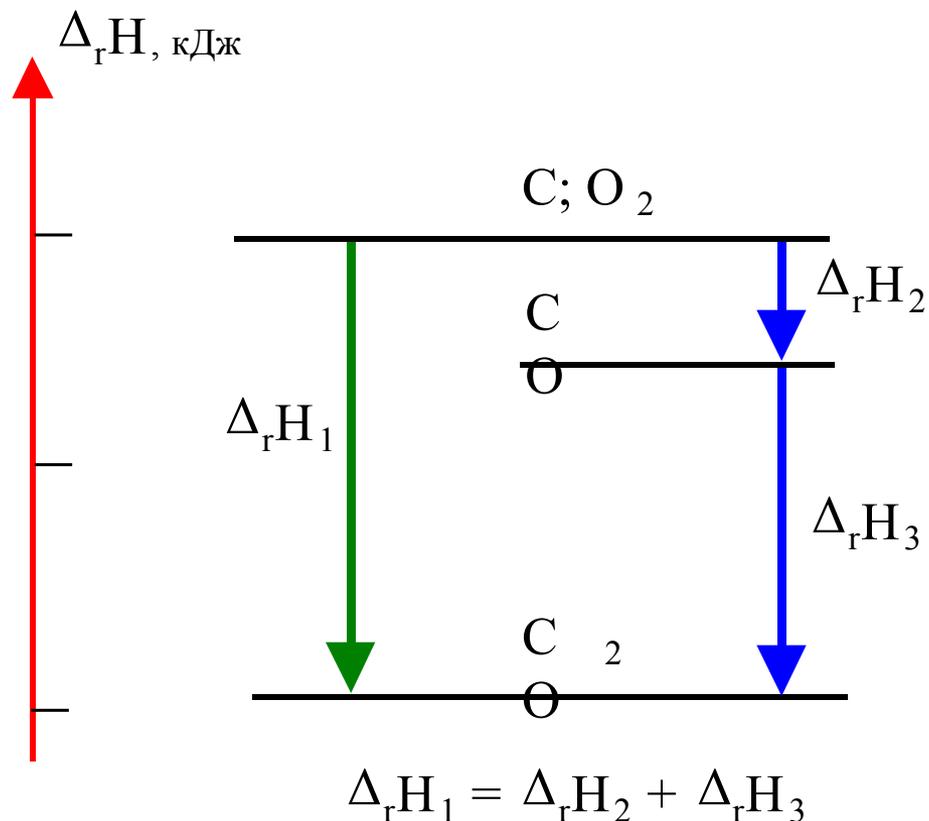
$\Delta_r H < 0$ - экзотермические реакции (+Q)

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

Закон Гесса

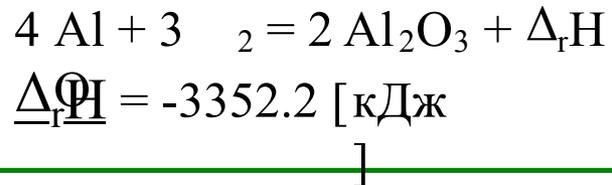
«тепловой эффект реакции зависит ТОЛЬКО от вида и состояния ИСХОДНЫХ веществ и конечных продуктов и не зависит от пути превращения одних веществ в другие (промежуточных стадий)»

- $C + O_2 = CO_2$
 $\Delta_r H_1 = -393.51$ 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

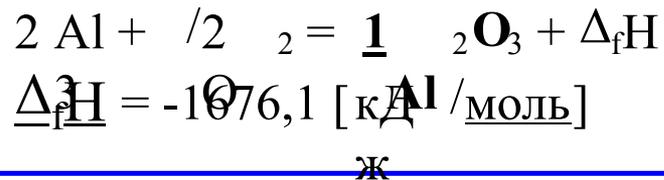


Термохимические уравнения

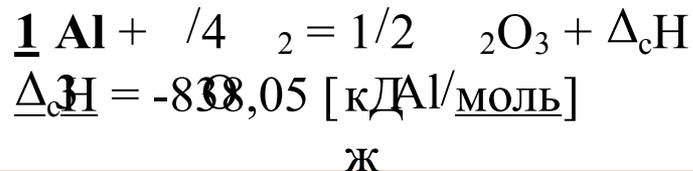
(включают тепловой эффект реакции)



Превращени
одного моля



→ $\Delta_f \text{H}$ –
образовани
ва



→ $\Delta_c \text{H}$ –
сгорания в
ва

Термохимические расчеты

(расчет тепловых эффектов реакций)

Стандартная (молярная) энтальпия образования

• *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 (тепловой эффект) хим.реакции

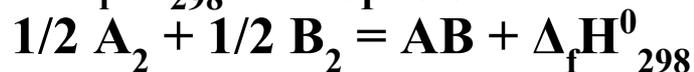
$\Delta_f H^0_{298}$ – Стандартная энтальпия образования веществ:

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. 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

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

2. При сгорании сложных веществ – продукты окисления



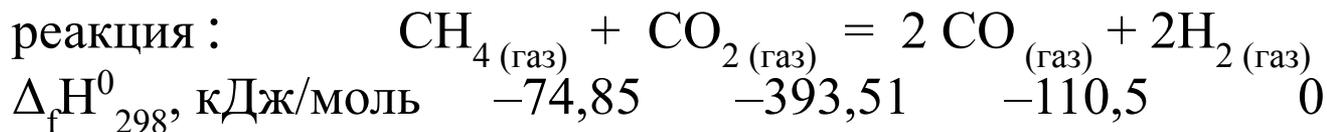
Следствие из закона Гесса:

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



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

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]

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

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

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

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

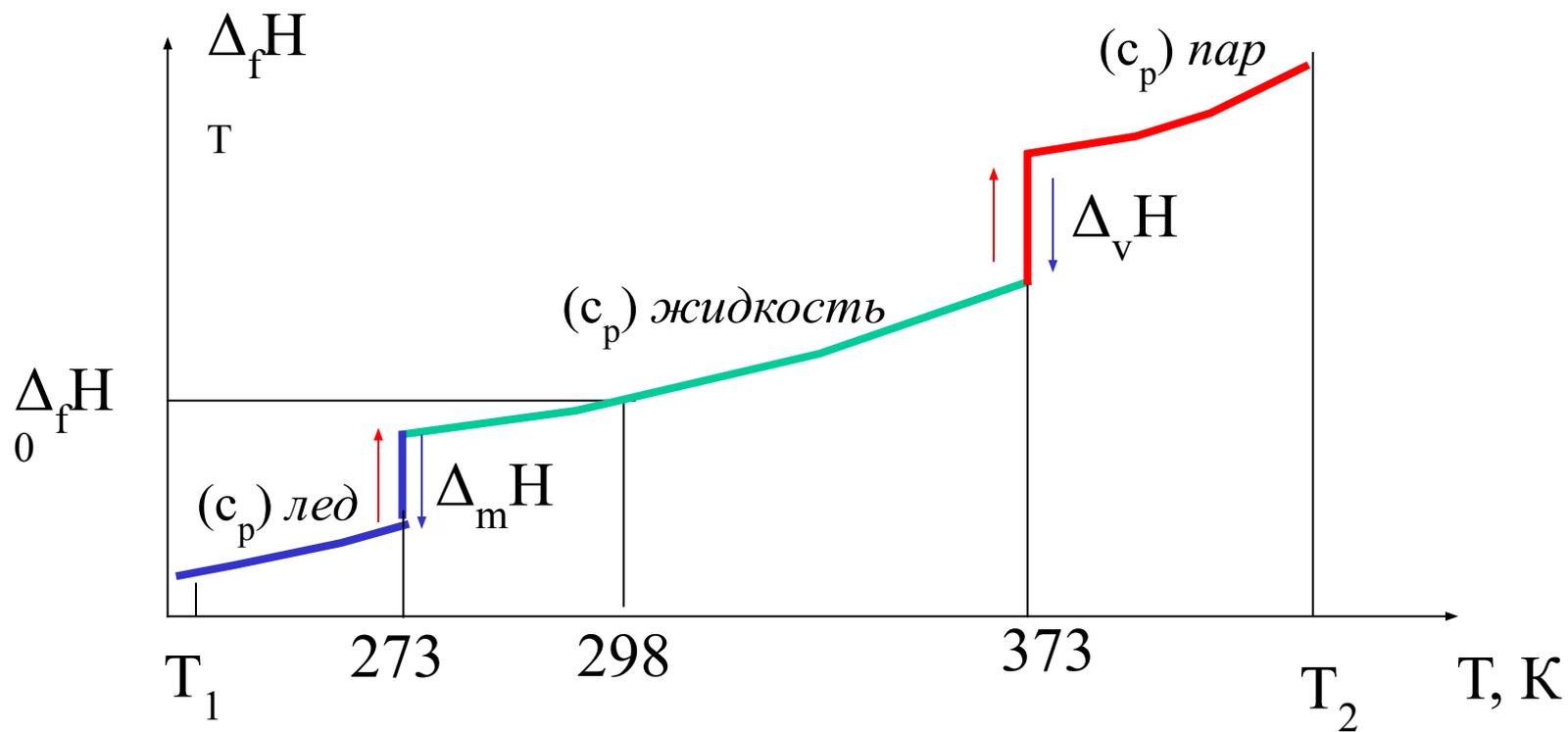
$\Delta_m H^0$ [кДж/моль] – энтальпия плавления

$\Delta_v H^0$ [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 - H₂O



Второе начало термодинамики

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

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

Под интегралом - функция состояния $S = \int \frac{\delta Q_{\text{равн}}}{T}$ – энтропия
(Рудольф Клаузиус)

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

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

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

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

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

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

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

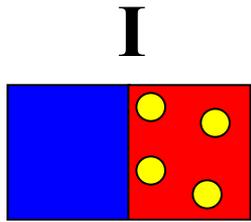
$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0 \text{ - 1-ое начало, } dU=dV=0 \rightarrow TdS \geq 0 \rightarrow dS \geq 0$$

в изолированной системе

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

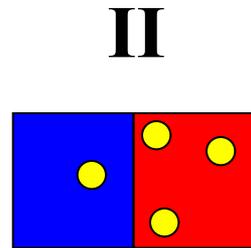
При равновесии - S максимальна ($dS = 0$)

III. Энтропия и т/д вероятность



$$W_1 = 1$$

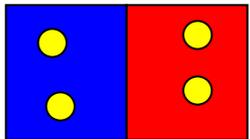
I – V варианты распределения по двум половинам (макросостояния системы)



$$W_2 = 4$$

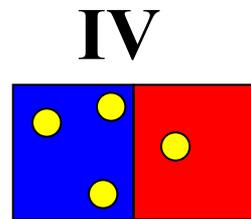
W_i – число способов (микросостояний) реализации макросостояний

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



$$W_3 = 6$$

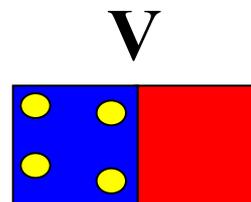
$P = 6/16$ математическая вероятность } **Max**
 $W_3 = 6$



$$W_4 = 4$$

W – термодинамическая вероятность

$$0 \leq P \leq 1$$



$$W_5 = 1$$

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

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

2-е начало т/д описывает системы:

- **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]

стандартная - S^0_{298} [Дж/моль·К]

- Фазовый переход
- Состав, структура

$$S_{\phi 1} - S_{\phi 2} = \frac{\Delta_{\phi \Pi} H}{T_{\phi \Pi}} = \Delta_{\phi \Pi} S$$

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

- Химическая реакция

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

- Температура $dS = \delta Q / T$ $\delta Q = c dT$ $dS = c \cdot dT / T$

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

IV. 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

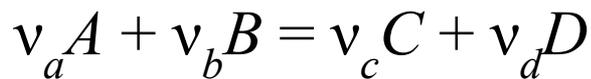
[кДж; кДж/МОЛЬ]

Стандартная энергия Гиббса (образования) вещества ΔG^0_{298}

Энергия Гиббса реакции

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

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



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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0_{298} &= [\sum v_i \cdot (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{продукты}} - [\sum v_i (\Delta_f H^0_i - 298 \cdot S^0_i)]_{\text{исходные вещества}} = \\ &= [(\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i)_{\text{исх. в.}}] - 298 \cdot [(\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{прод.}} - (\sum v_i \cdot S^0_i)_{\text{исх. в.}}] = \end{aligned}$$

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

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

$$\Delta_r H^0 > 0$$

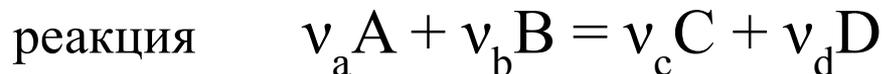
$$\Delta_r S^0 > 0$$

$\Delta_r G < 0$ 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 в нестандартных условиях



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

$$C \neq C^0 \quad \Delta_r G_i = \Delta_r G^0_i + R \cdot T \cdot \ln C_i$$

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

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

$$\frac{p_i}{p^0} \quad - \quad \text{относительное парциальное давление [атм], } p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

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

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

4.7 Равновесие

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

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

**Стандартная(термодинамическая)
константа равновесия хим.реакции**

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

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

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

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

$\Delta_r H^0 < 0$ (экзотермич. реакция) – $\ln K^0$ - убывающая функция

$\Delta_r H^0 > 0$ (эндотермич. реакция) – $\ln K^0$ - возрастающая функция

Изотерма реакции T-const

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

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

