

# Термодинамика

наука, изучающая

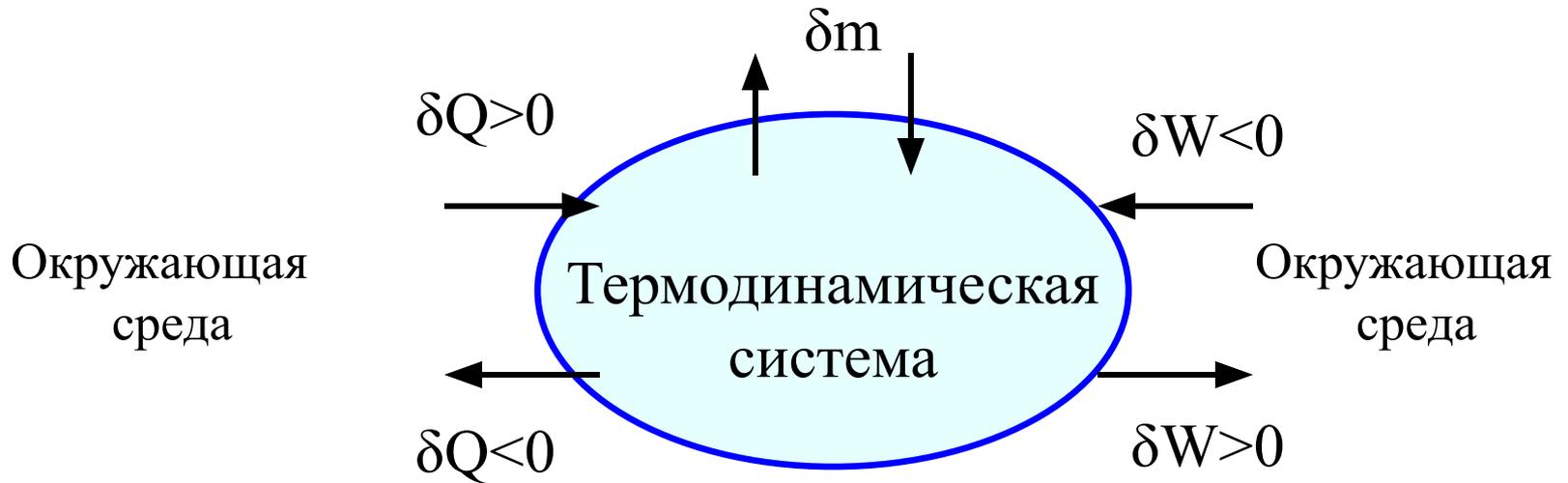
- превращения (переходы) энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой,
- энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы,
- возможность, направления и предел самопроизвольного протекания процессов.

*Химическая термодинамика* -  
термодинамика химических процессов.

# Термодинамика

- не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов;
- изучает только макроскопические системы (порядка моля вещества);
- отсутствует понятие "время".

# Термодинамическая система



теплота -  $\delta Q$

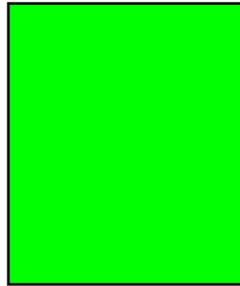
Обмен энергией -  $\delta E$

работа -  $\delta W$

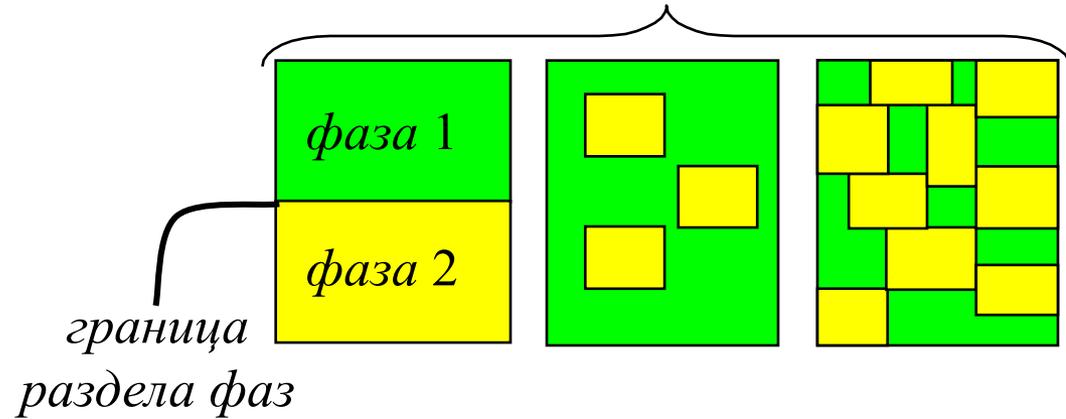
- *изолированные*  $\delta m = 0$ ;  $\delta E = 0$
- *закрытые*  $\delta m = 0$ ;  $\delta E \neq 0$
- *открытые*  $\delta m \neq 0$ ;  $\delta E \neq 0$

# Термодинамическая система

гомогенная



гетерогенные



Фаза  $\neq$  агрегатное состояние

Фаза:

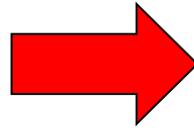
совокупность частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами



# Состояние системы

Совокупность всех физических и химических свойств системы

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



Термодинамическое  
равновесие  
параметры—const во времени

## Функции состояния

Внутренняя энергия —  $U$

Энтальпия —  $H$

Энтропия —  $S$

Энергия Гиббса —  $G$

Энергия Гельмгольца —  $F$



Уравнение состояния  
например, идеальный газ  
 $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$

# Термодинамический процесс

воздействие:

$$\Delta E, \Delta v_i$$

Состояние  
равновесия 1  
 $T_1; P_1; V_1; v_{i1}$

Термодинамический  
процесс

Состояние  
равновесия 2  
 $T_2; P_2; V_2; v_{i2}$

Термодинамический  
процесс

самопроизвольный

вынужденный

# Термодинамический процесс

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

Термодинамический  
процесс



равновесный (обратимый)

неравновесный (необратимый)

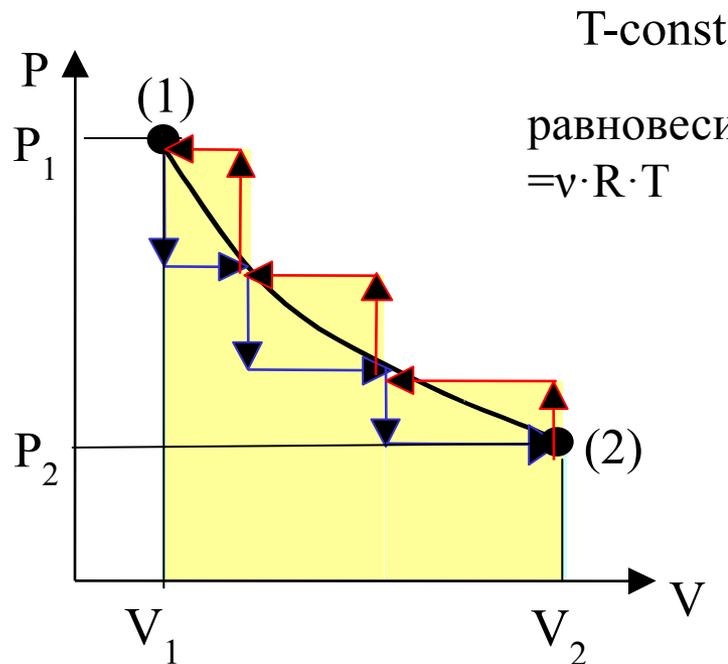
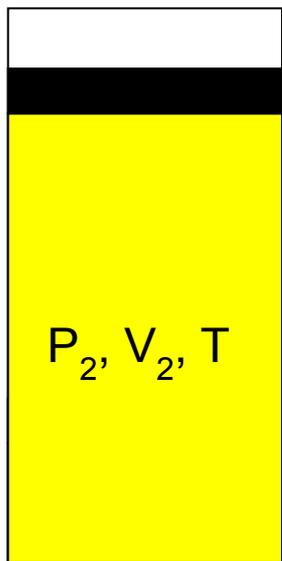
# Термодинамический процесс

Равновесный процесс

$$W_{\text{рав}} = |W_{12}| = |W_{21}|$$

Неравновесный процесс

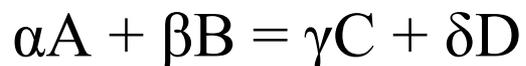
$$|W_1| < W_{\text{рав}} \quad |W_2| > W_{\text{рав}}$$



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

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

## Химическая реакция



$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  –

исходные  $\Leftrightarrow$  продукты  
вещества

стехиометрические  
коэффициенты



количество исходных веществ уменьшается  
количество продуктов увеличивается



количество продуктов уменьшается  
количество исходных веществ увеличивается

## Первое начало термодинамики

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



$$Q = \Delta U + W$$

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

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

# Внутренняя энергия U

- это сумма всех видов энергии ТДС,  
за исключением кинетической и потенциальной энергии

системы **U** [кДж]; [кДж/моль], [кДж/кг]

целом

Внутренняя  
энергия в энергетическом процессе

**$\Delta U$**

- химическая
- тепловая

**U** - функция состояния  
системы

$$\Delta U = \int_H^K dU = U_K - U_H$$

$$\oint dU = 0$$

если  $T_2 > T_1$ , то  $U_{T_2} > U_{T_1}$   
термодинамическая шкала температур  
T, K

# Энтальпия

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

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

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

$$V = \text{const}$$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$P = \text{const}$$

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

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

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

$$\delta Q_P = dH$$

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

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

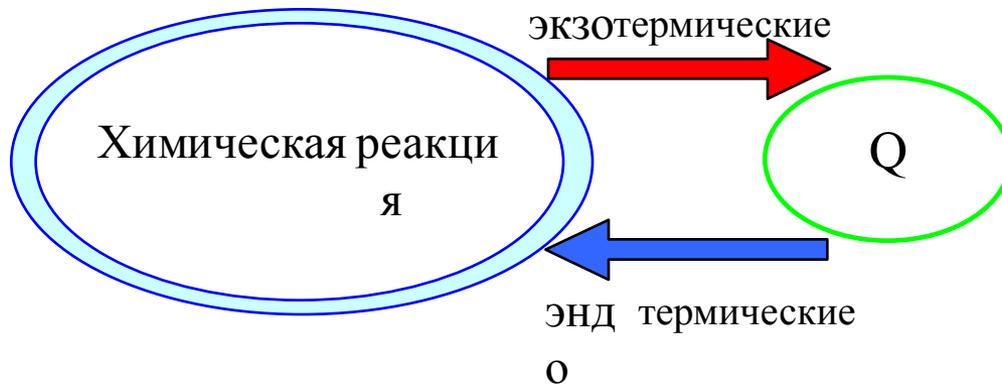
$$[\text{ж}]$$

$$[\text{ж}]$$

Тепловой эффект химической реакции - количество теплоты  $\Delta Q$

$P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$

$T = \text{const}$   
 $t$



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

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

$\Delta_r H < 0$  - экзотермические реакции

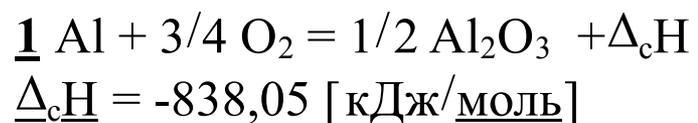
$\Delta_r H > 0$  - эндотермические реакции



$\Delta_r H < 0$  - экзотермические реакции

$\Delta_r H > 0$  - эндотермические реакции

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.



→  $\Delta_c$  H –  
одного моля вещества



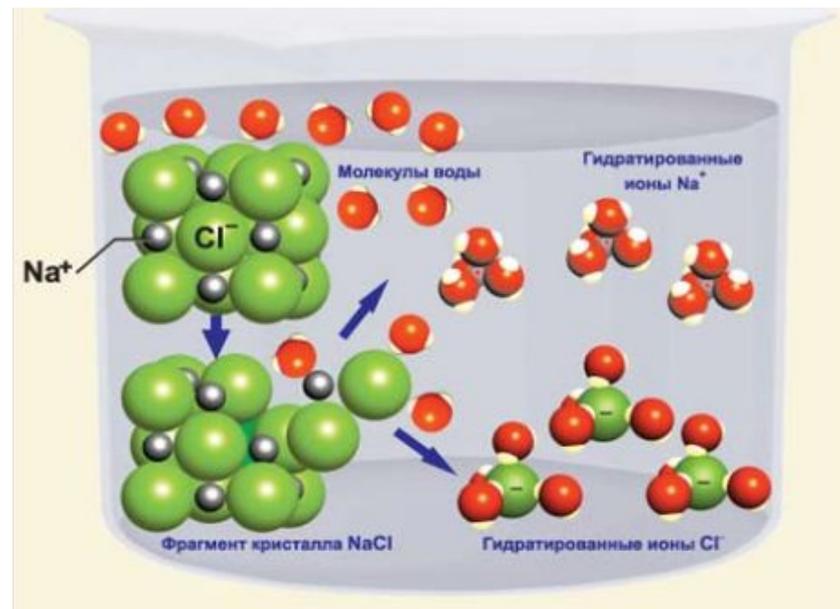
Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

$$\Delta H_{\text{кр.реш}} < 0$$

$$\Delta H_{\text{сольв}} > 0$$

Формула соли	Молярная масса, г/ моль	$q$ , Дж/моль
NaCl	58,5	+ 4 944
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142	-1 927
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *10H <sub>2</sub> O	322	+78 600
NaNO <sub>3</sub>	85	+21 080
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *1,5H <sub>2</sub> O	165	+ 1 590
KCl	74,6	+ 17 560
KNO <sub>3</sub>	101	+35 700
KOH*2H <sub>2</sub> O	92	+126
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132	+9 930
CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	219	+18 060
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	203	-12 360



Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых.  
Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.



# Стандартная энтальпия образования вещества

- *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

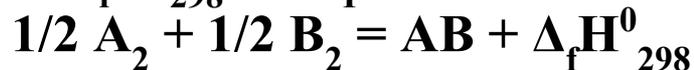
- $\Delta_f H^0_{298}$  – *Стандартная энтальпия образования веществ:*

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

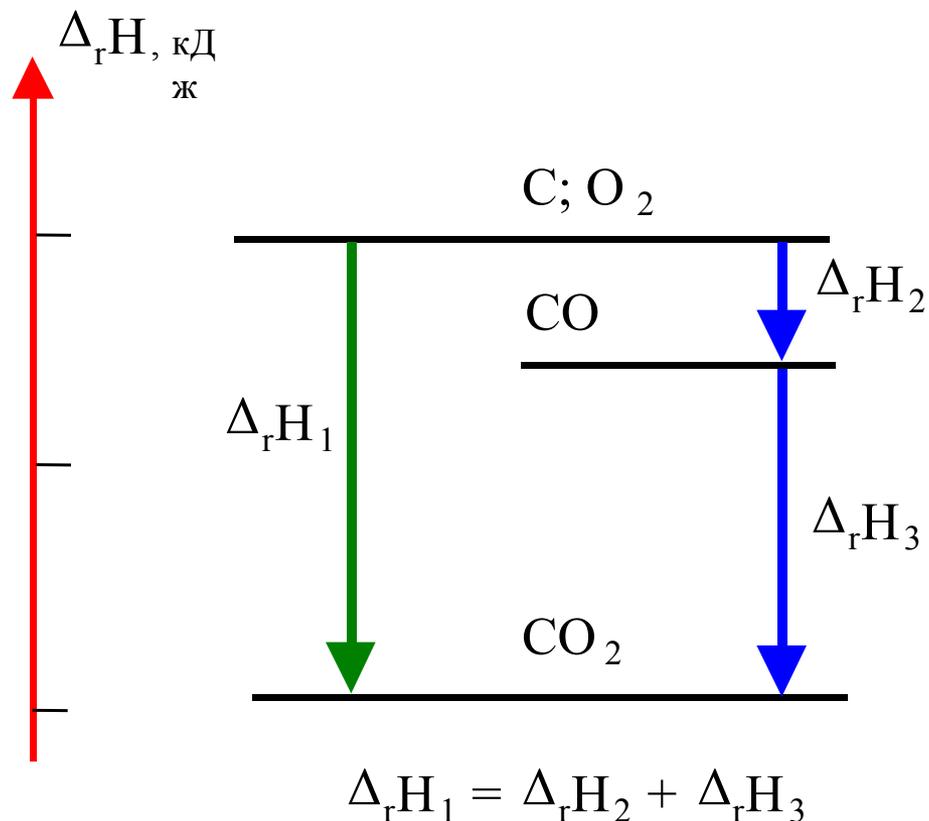
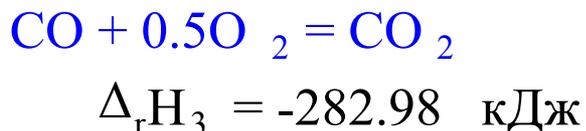
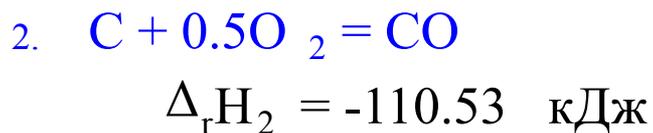
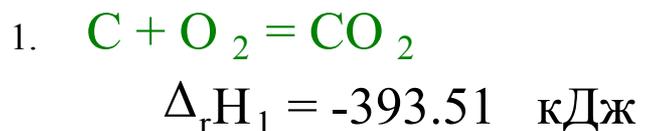
графит  $\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль,}$

алмаз

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

# Закон Г.И.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)»



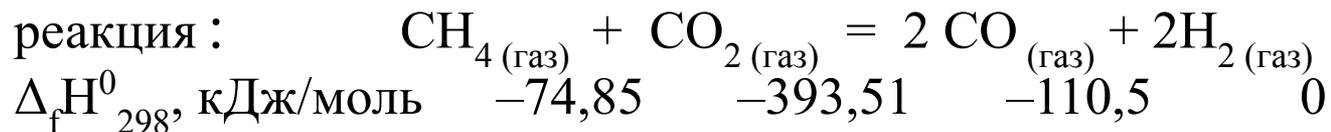
## Следствие из закона Гесса:

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

Для реакции  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

$$\Delta_r H^0_{298} = (\gamma \cdot \Delta_f H^0_C + \delta \cdot \Delta_f H^0_D) - (\alpha \cdot \Delta_f H^0_A + \beta \cdot \Delta_f H^0_B)$$

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 энтальпии образования в-ва от температуры

$c_p$  - изобарная теплоемкость,  
молярная [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  $T_{кип}$

$$\Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = \int_{T_1}^{T_{пл}} c_{pT} \cdot dT + \Delta_m H^0 + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{pж} \cdot dT + \Delta_v H^0 + \int_{T_{кип}}^{T_2} c_{pп} \cdot dT$$

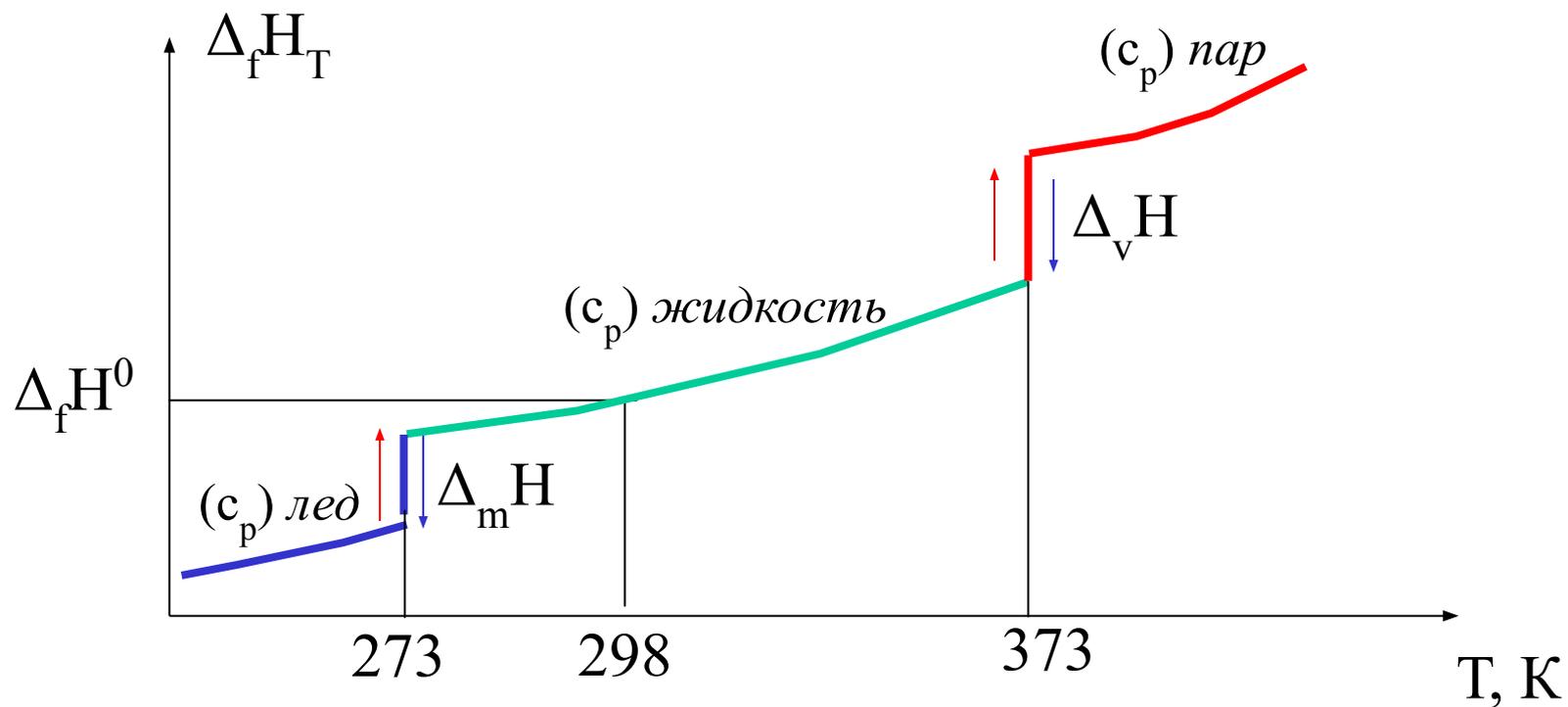
$\Delta_m H^0$  [кДж/моль] – энтальпия плавления

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

$$\check{c}_p - const \quad \rightarrow \quad \Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = \check{c}_p \cdot (T_2 - T_1)$$

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

пример - H<sub>2</sub>O



## Второе начало термодинамики.

*Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.*

*Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.*

*Невозможно построить машину, все действия которой сводились бы к производству работы за счет охлаждения теплового источника (вечный двигатель второго рода).*

## Второе начало термодинамики. Энтропия

Термодинамическая энтропия - термодинамическая функция, характеризующая меру необратимого рассеяния энергии в системе. (Клаузиус, 1865г.)

$\frac{Q}{T} = S$       S - энтропия    мера отклонения реального процесса от идеального.

Для обратимых (равновесных) процессов

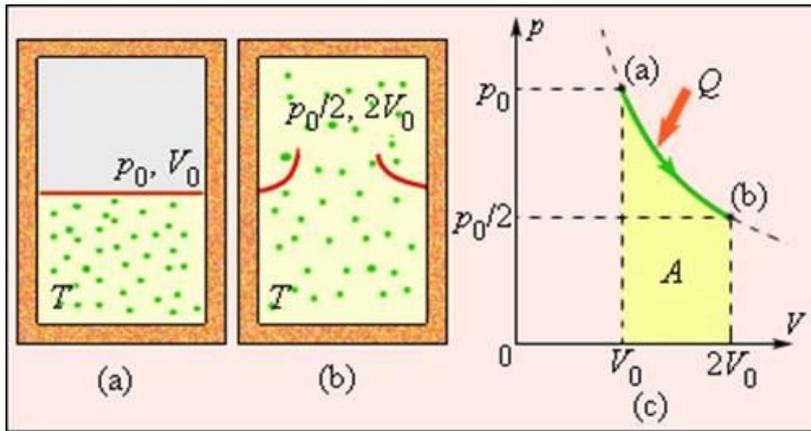
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad \oint dS = 0$$

Функция состояния

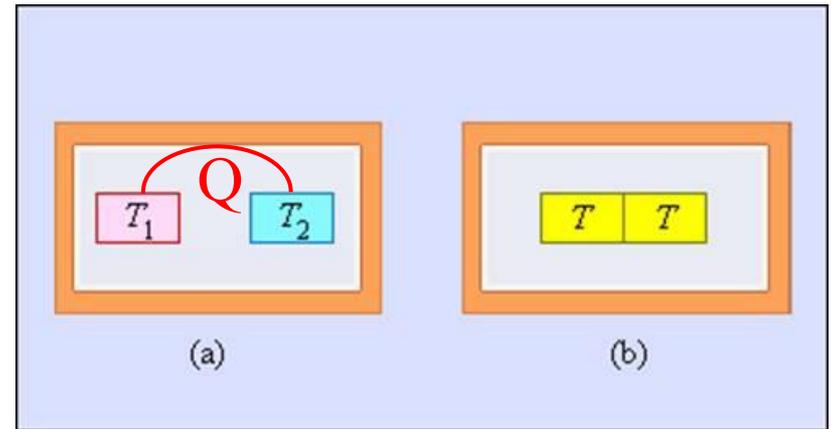
# Неравновесный процесс

$$\delta A < T dS - dU$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$



$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{A}{T} > 0,$$



$$T_2 < T_1.$$

$$\Delta S > 0.$$

в изолированной системе  $\delta Q = 0$

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

при равновесии  $S$  максимальна ( $dS = 0$ )

# Энтропия

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

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

$W$  – термодинамическая вероятность состояния системы

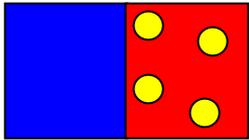
число микросостояний, которым можно реализовать данное

макросостояние системы  $W \geq 1$

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  $S$ .

# Энтропия

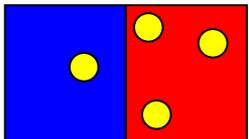
I



$$W_1 = 1$$

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

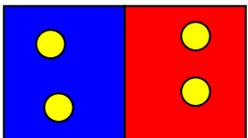
II



$$W_2 = 4$$

$W_i$  – число способов (микросостояний) реализации макросостояний

III



$$W_3 = 6$$

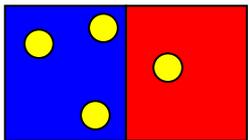
$\sum W_i = 16$  - всего способов размещения 4-х молекул по двум половинам

$P = 6/16$  математическая вероятность

$$W_3 = 6$$

Max

IV

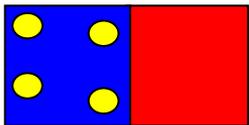


$$W_4 = 4$$

$W$  – термодинамическая вероятность

$$0 \leq P \leq 1$$

V



$$W_5 = 1$$

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

## Третье начало термодинамики

При приближении к абсолютному нулю, приращение энтропии не зависит от конкретных значений термодинамических параметров состояния системы и стремится к вполне определенному конечному пределу.

$$\lim_{T \rightarrow 0 K} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0 K} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0,$$

где  $x$  — любой термодинамический параметр.

*Энтропия каждого индивидуального вещества в состоянии совершенного кристалла при  $T=0$  равна нулю*

# 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

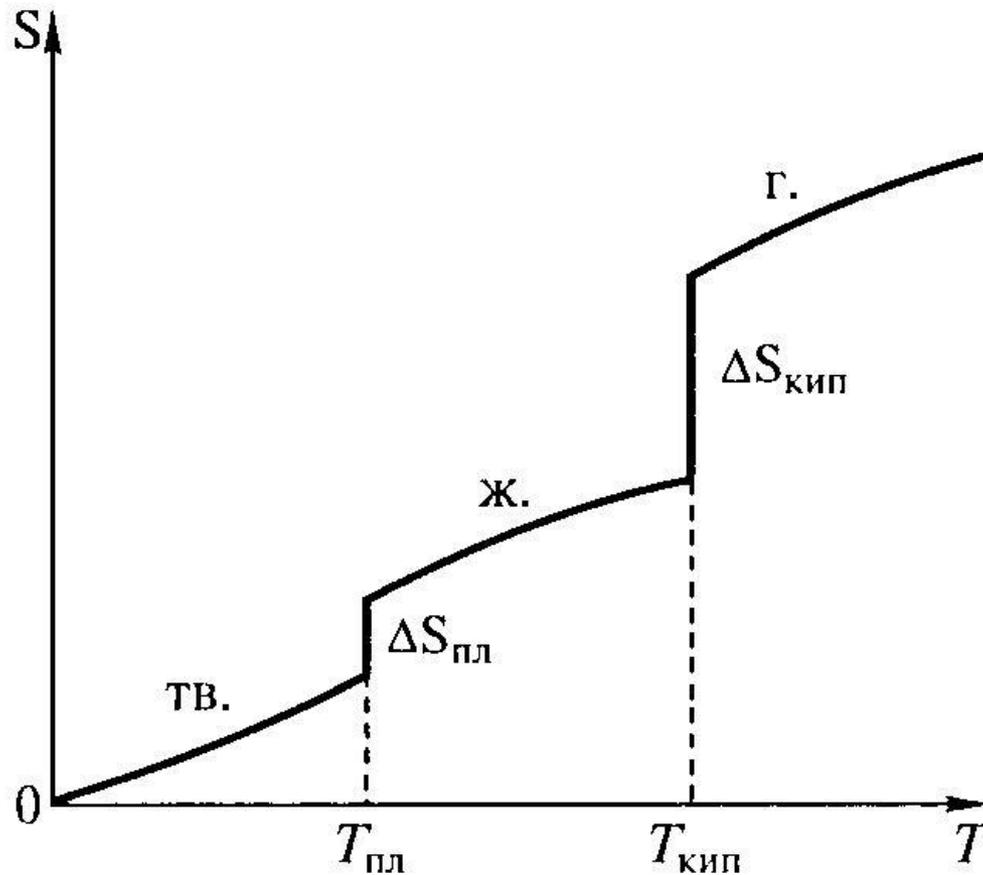
- Химическая реакция

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

- Температура вещества

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

# Зависимость энтропии вещества от температуры



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

# Критерии самопроизвольности протекания химических процессов

Для изолированной системы: реакция протекает в сторону увеличения энтропии.

- увеличение числа молей газа
- увеличение числа фаз (выпадение осадка)

Для закрытых систем: потенциалы

Гельмгольца (изохорно-изотермический)  $F \equiv U - T \cdot S$

Гиббса (изобарно-изотермический)  $G \equiv H -$

$T \cdot S$   
[кДж; кДж/моль]

# Свободная энергия

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

## ***Критерий самопроизвольного протекания процесса:***

*Изолированная система:  $\Delta S > 0$  (энтропия стремится к максимуму)*

*$P, T = \text{const}$ :  $\Delta G < 0$  (энергия Гиббса системы стремится к минимуму)*

*$V, T = \text{const}$ :  $\Delta F < 0$  (энергия Гельмгольца системы стремится к минимуму)*

## **Критерий равновесия системы:**

Изолированная система:  $\Delta S = 0$

$P, T = \text{const}$ :  $\Delta G = 0$

$V, T = \text{const}$ :  $\Delta F = 0$

# Свободная энергия Гиббса

По физическому смыслу свободная энергия Гиббса - это та часть теплосодержания  $H$ , которое тело может превратить в работу при постоянных температуре и давлении.

**Свободная энергия Гиббса** - это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая ответ на вопрос о возможности протекания химической реакции

## 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

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

### Направление протекания химической реакции

$$\Delta_r H^0 < 0 \begin{cases} \Delta_r S^0 > 0 \\ 0 \\ \Delta_r S^0 < 0 \\ 0 \end{cases}$$

$\Delta_r G < 0$  при любой T

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

$$\Delta_r H^0 > 0 \begin{cases} \Delta_r S^0 > 0 \\ 0 \\ \Delta_r S^0 < 0 \\ 0 \end{cases}$$

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

# Вопросы для конспектирования

1. Термодинамика как наука. Основные понятия, границы применимости. : Системы и их классификации, термодинамическая фаза, термодинамические переменные (параметры состояния), термодинамические функции, равновесие.
2. I начало термодинамики. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования вещества. Зависимость энтальпии от температуры.
3. II начало термодинамики. Энтропия. . Статистический смысл энтропии по Больцману.
4. Свободная энергия Гиббса.
5. Условия равновесия и самопроизвольности протекания процесса.