

Термодинамика

наука, изучающая

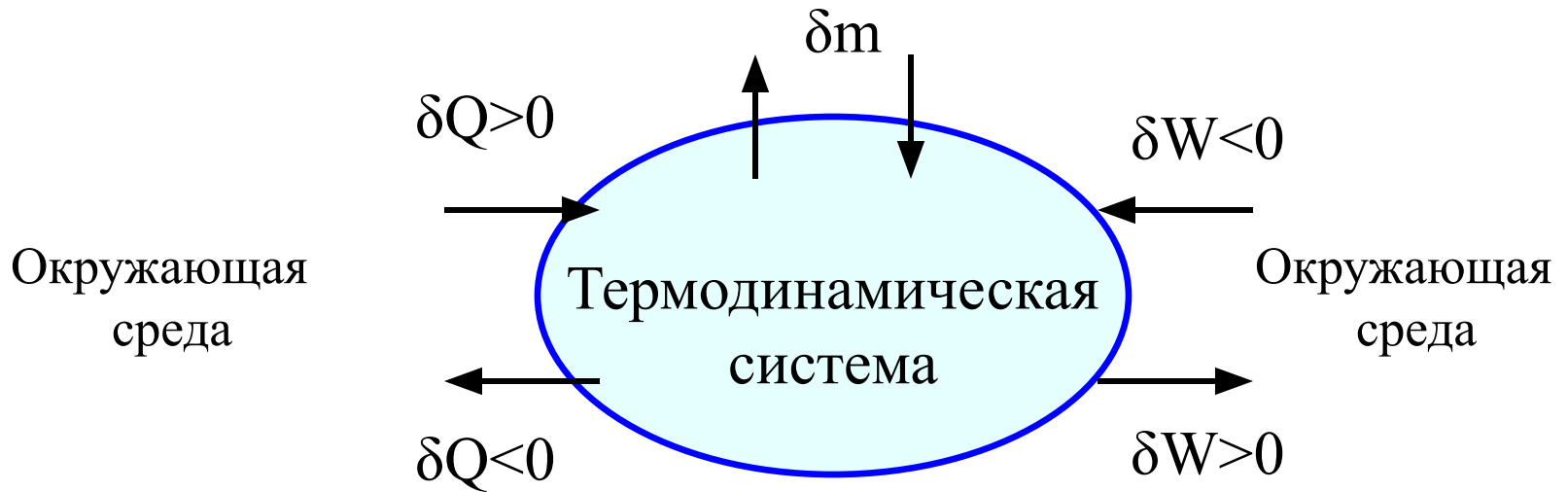
- превращения (переходы) энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой,
- энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы,
- возможность, направления и предел самопроизвольного протекания процессов.

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 - δQ

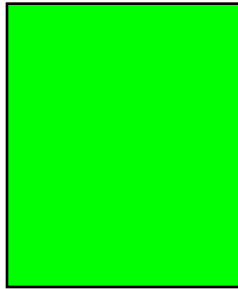
Обмен энергией - δE

работа - δW

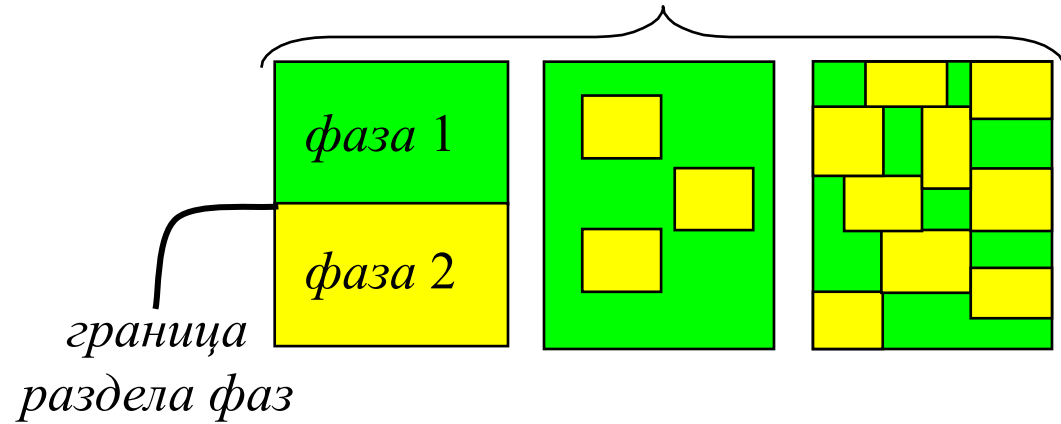
- *изолированные* $\delta m = 0$; $\delta E = 0$
- *закрытые* $\delta m = 0$; $\delta E \neq 0$
- *открытые* $\delta m \neq 0$; $\delta E \neq 0$

Термодинамическая система

ГОМОГЕННАЯ



гетерогенные



Фаза \neq агрегатное состояние

Фаза:

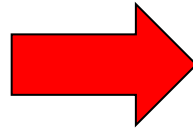
совокупность частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами



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

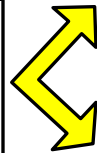
самопроизвольный

вынужденный

Термодинамический процесс

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

Термодинамический
процесс



равновесный (обратимый)

неравновесный (необратимый)

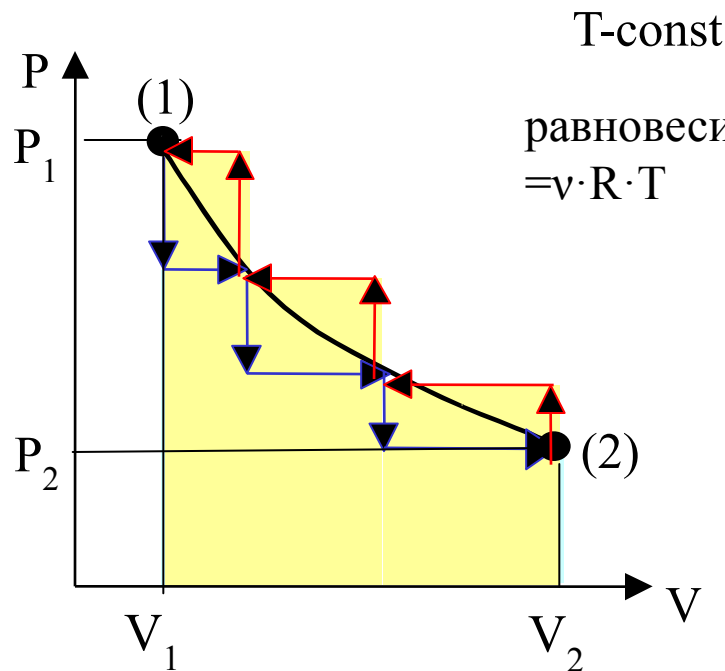
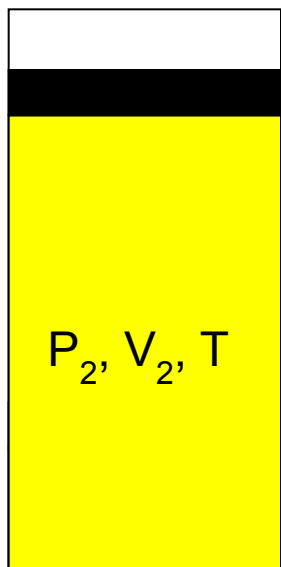
Термодинамический процесс

Равновесный
процесс

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

Неравновесный
процесс

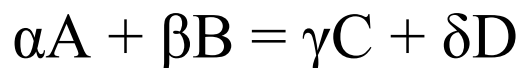
$$|W_1| < W_{\text{рав}} \quad |W_2| > W_{\text{рав}}$$



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

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

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 (ΔU) 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

ΔU

- 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

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

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

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

$$V = \text{const}$$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

$$P = \text{const}$$

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

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

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

$$\delta Q_P = dH$$

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

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

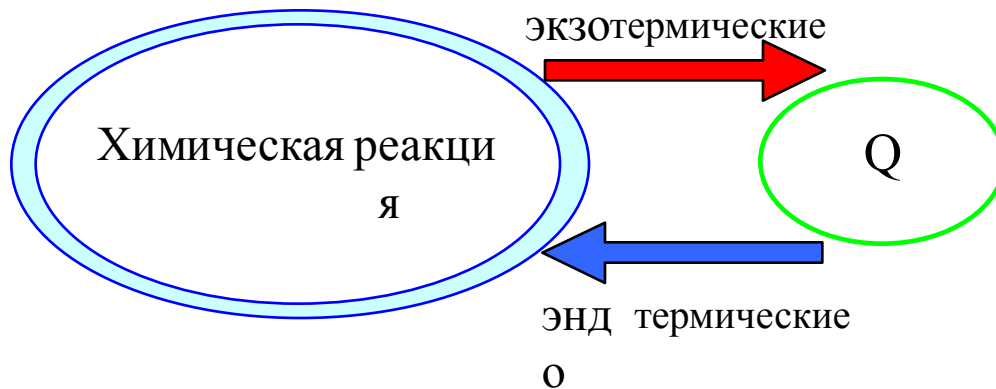
$$[\text{ж}]$$

$$[\text{ж}]$$

Тепловой эффект химической реакции - количество теплоты ΔQ

$P = \text{const}$ 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

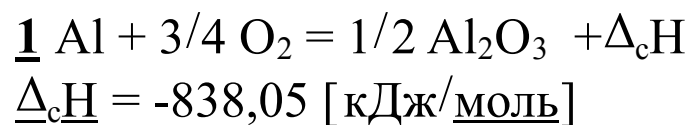
$\Delta_r H > 0$ - эндотермические реакции



$\Delta_r H < 0$ - 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.



→ Δ_c Н –
одного моля вещества



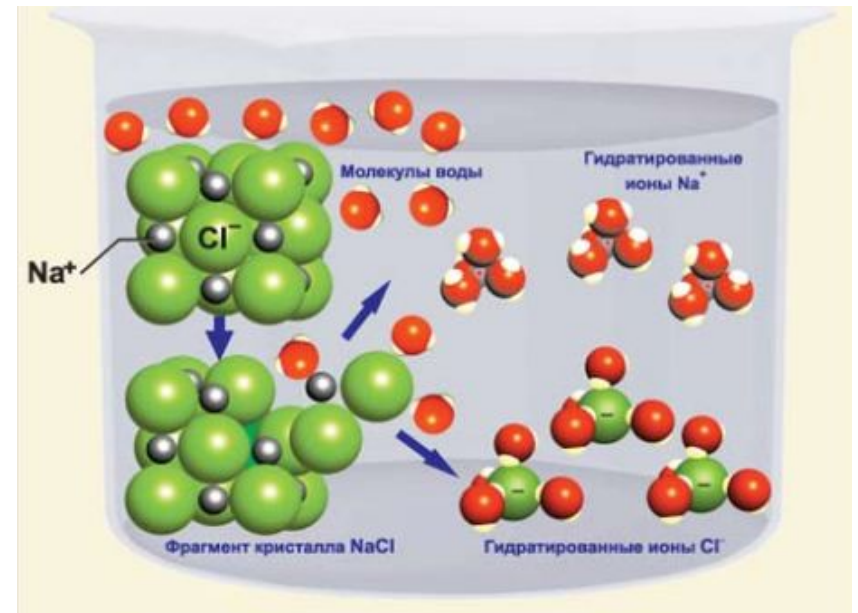
Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

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

$$\Delta H_{\text{кр.реш}} < 0$$

$$\Delta H_{\text{сольв}} > 0$$

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

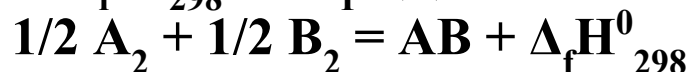
- $\Delta_f H^0_{298}$ – *Стандартная энтальпия образования веществ:*

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

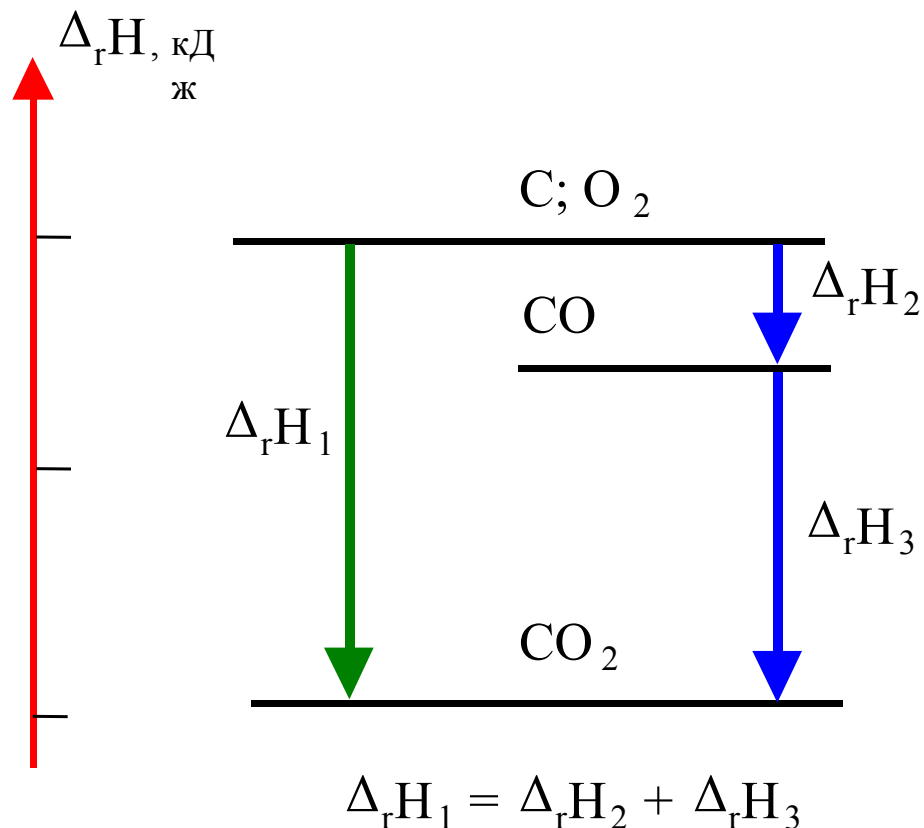
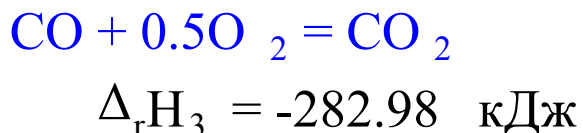
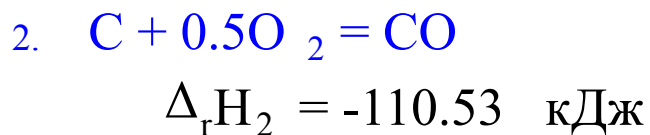
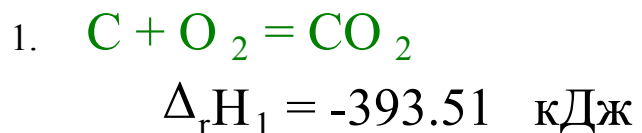
графит $\Delta_f H^0_{298} = 0 \text{ кДж/моль,}$

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)»



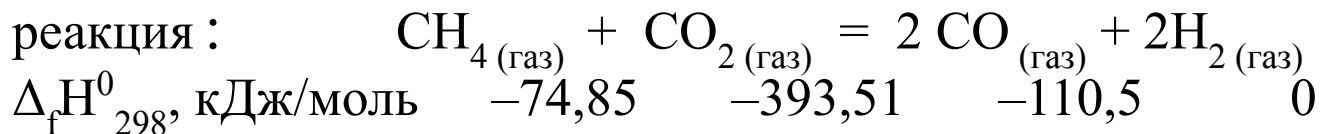
Следствие из закона Гесса:

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

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 $T_{кип}$

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

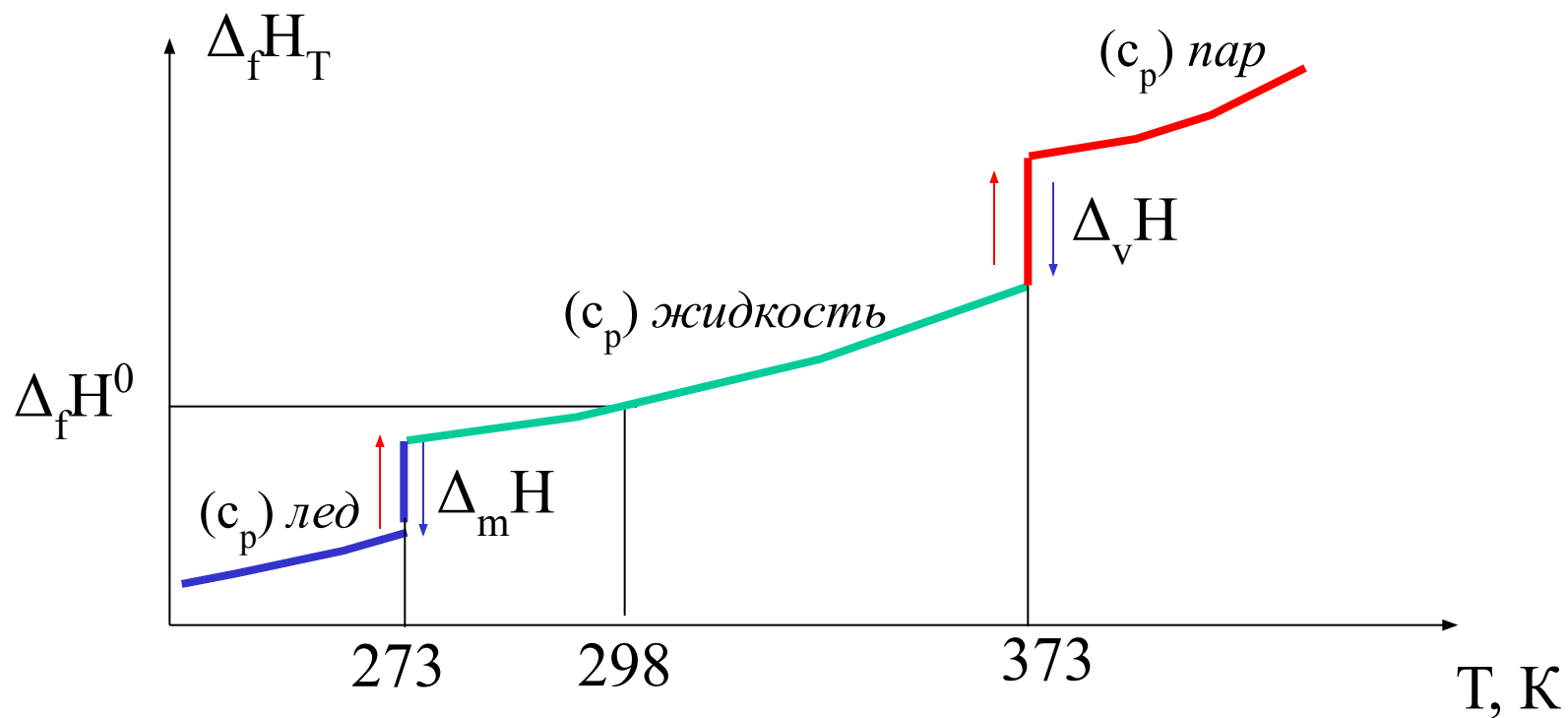
$\Delta_m H^0$ [кДж/моль] – энтальпия плавления

$\Delta_v H^0$ [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 - H₂O



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

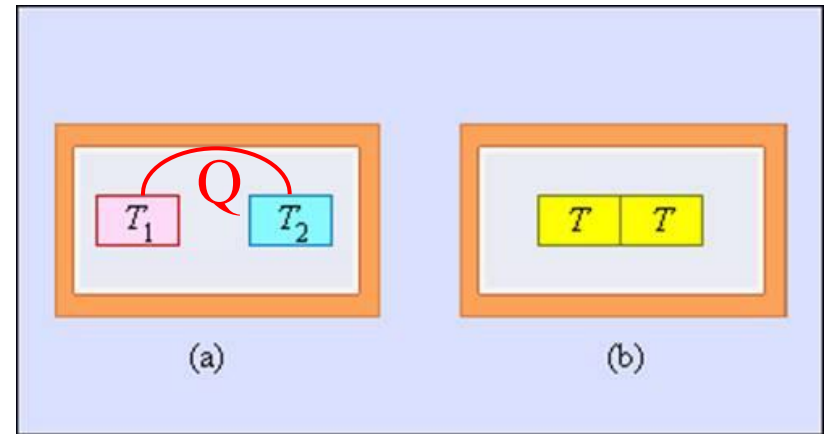
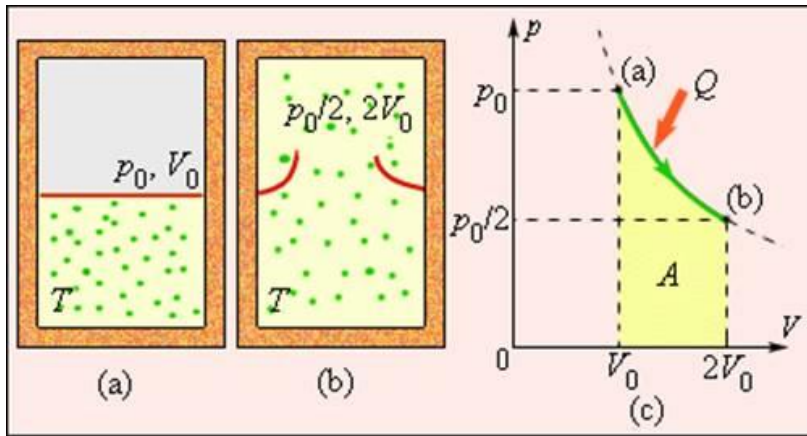
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad \oint dS = 0$$

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

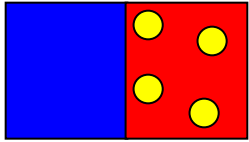
число микросостояний, которым можно реализовать данное

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

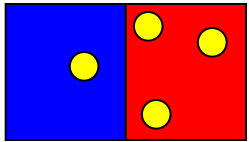
I



$$W_1 = 1$$

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

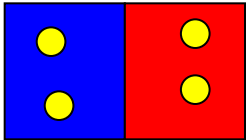
II



$$W_2 = 4$$

W_i – число способов (микросостояний) реализации макросостояний

III



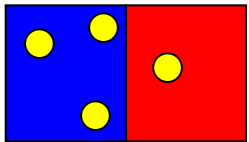
$$W_3 = 6$$

$P = 6/16$ математическая вероятность

$$W_3 = 6$$

Max

IV

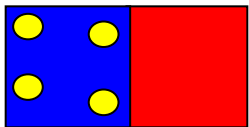


$$W_4 = 4$$

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

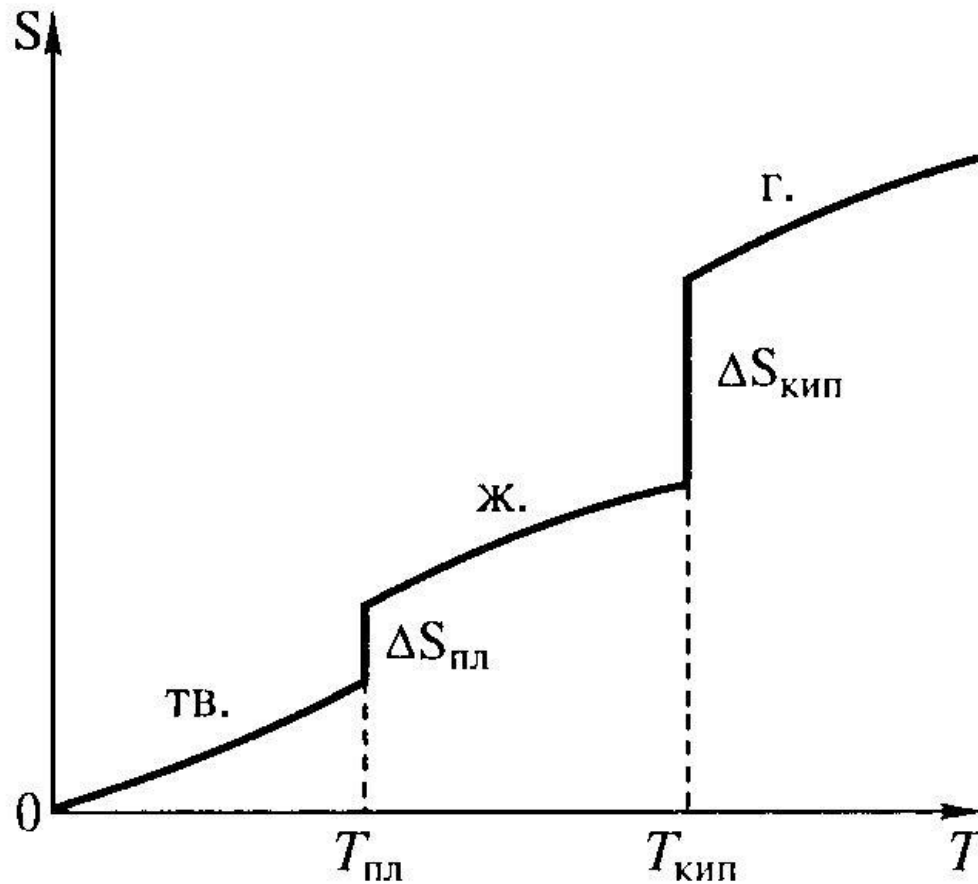
- Химическая реакция

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

- 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.