

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

- **Химическая термодинамика** - это раздел физической химии, рассматривающий термодинамические явления в области химии, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния.

ОСНОВНЫМИ НАПРАВЛЕНИЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ЯВЛЯЮТСЯ:

- ◎ *Классическая химическая термодинамика*, изучающая термодинамическое равновесие вообще.
- ◎ *Термохимия*, изучающая тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции.
- ◎ *Теория растворов*, моделирующая термодинамические свойства вещества исходя из представлений о молекулярном строении и данных о межмолекулярном взаимодействии.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТАКИХ ЗАДАЧ, КАК:

- Определение возможности протекания химической реакции;
- Определение направления химической реакции;
- Определение характера химического процесса.

ОСНОВНЫМ ОБЪЕКТОМ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ЯВЛЯЕТСЯ СИСТЕМА

- ⊙ **Система** - это тело (или группа тел) мысленно или реально отделенное от окружающей среды (газ в баллоне, образец вещества, тепловая машина и т.д.).
- ⊙ Остальная часть материального мира - за пределами условно выделенной из него системы - называется **окружением** или **окружающей средой**. Между средой и системой возможен обмен веществом и энергией.

КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ:



ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ

- Параметры системы можно разделить на две группы: экстенсивные и интенсивные.
- **Экстенсивные параметры** системы зависят от массы и обладают аддитивностью (можно складывать): $V, H, U_{вн}, S, G, F$.
- **Интенсивные параметры** системы не зависят от массы и не обладают свойством аддитивности: Q, A, T, P .

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

- Любой параметр состояния системы является функцией остальных ее параметров. Например, $T = f(p, v)$. Такие функции в термодинамике называются функциями состояния.
Значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от пути перехода системы в состояние равновесия.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

- Термодинамическая система может переходить из одного состояния в другое в результате протекания термодинамического процесса.
- Термодинамическим процессом называется совокупность последовательных состояний, через которые проходит система при взаимодействии ее с внешней средой. При этом ее параметры претерпевают изменения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- ⊙ В равновесном процессе В термодинамической системе определенное свойство системы не изменяется во времени, т. е. оно будет одинаковым во всех точках объема.
- ⊙ В неравновесном процессе свойство системы изменяется во времени без воздействия окружающей среды.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- ◎ Обратимые процессы - процессы, в которых система возвращается в первоначальное состояние.
- ◎ Необратимые - процессы, в которых система не возвращается в первоначальное состояние.

ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ МЕЖДУ СИСТЕМОЙ И
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ МОЖЕТ ПРОИСХОДИТЬ
СЛЕДУЮЩИМИ ПУТЯМИ:

- Передача теплоты
- Выполнение работы

ТЕПЛОТА

- ⊙ Передача теплоты - способ передачи энергии, в результате разности температур между системой и окружающей средой или между двумя разными системами. Такой способ передачи энергии осуществляется за счет хаотичного, беспорядочного движения молекул. Количество энергии, передаваемой таким образом, обозначается Q .

РАБОТА

- Выполнение работы. Эта форма передачи энергии от одной системы к другой (или к окружающей среде) за счет упорядоченного, целенаправленного движения молекул. Система выполняет работу, если действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. Например, чаще всего в химии рассматривают работу, выполняемую системой при расширении.

РАБОТА И ТЕПЛОТА

- Работа и теплота не являются функциями состояния, так как их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

ЭНЕРГИЯ

⊙ Энергия - это мера
способности системы
совершать работу.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ (U)

- ⦿ **Внутренняя энергия (U)** - это общий запас энергии системы и включает все виды энергии взаимодействия и движения частиц, составляющих систему: кинетическую энергию молекулярного движения; межмолекулярную энергию притяжения и отталкивания частиц; внутримолекулярную или химическую энергию; энергию электронного возбуждения; внутриядерную и лучистую энергию.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ (U)

- ◎ Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где U_2 - внутренняя энергия системы в конечном состоянии,

U_1 - внутренняя энергия системы в начальном состоянии.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ (U)

- ⦿ ΔU имеет отрицательное значение в том случае, когда система теряет энергию, т.е. когда энергия передается от системы к ее окружению.

ЭНТАЛЬПИЯ

- ⊙ Энтальпия - это энергия, которой обладает система при постоянном давлении; энтальпия численно равна сумме внутренней энергии и потенциальной энергии.
- ⊙ Энтальпия - это тепловой эффект химической реакции.

ЭНТАЛЬПИЯ

$$H = U + pV$$

- Энтальпия является функцией состояния системы и не зависит от пути процесса, а зависит от конечного и начального состояния системы. В термодинамике оперируют величиной ΔH :

$$\Delta H = H_{\text{к.}} - H_{\text{н.}}$$

ЭНТАЛЬПИЯ

- Величину ΔH выражают в КДж/моль и принимают положительной, если при протекании процесса энтальпия увеличивается (такой процесс называется эндотермическим), если энтальпия уменьшается, то значение ΔH будет отрицательным (такой процесс называется экзотермическим).

I ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Общий запас энергии в изолированной системе остается постоянным.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
3. Невозможно построить вечный двигатель первого рода, который бы давал механическую энергию, не затрачивая на это определенное количество молекулярной энергии.

I ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

4. Количество теплоты, подводимое к системе, расходуется на изменение $U_{вн}$ и совершаемую работу.
5. $U_{вн}$ - функция состояния, т. е. она не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

I ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

$$Q = \Delta U + W$$

Где Q - количество теплоты сообщенное системе;

ΔU - приращение внутренней энергии;

W - суммарная работа, совершаемая системой.

ИЗОХОРНЫЙ ПРОЦЕСС ($V = \text{CONST}$).

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

$V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$,

следовательно $p\Delta V = 0$.

$$Q_v = \Delta U$$

ИЗОБАРНЫЙ ПРОЦЕСС (P = CONST)

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

$p = \text{const}$, то

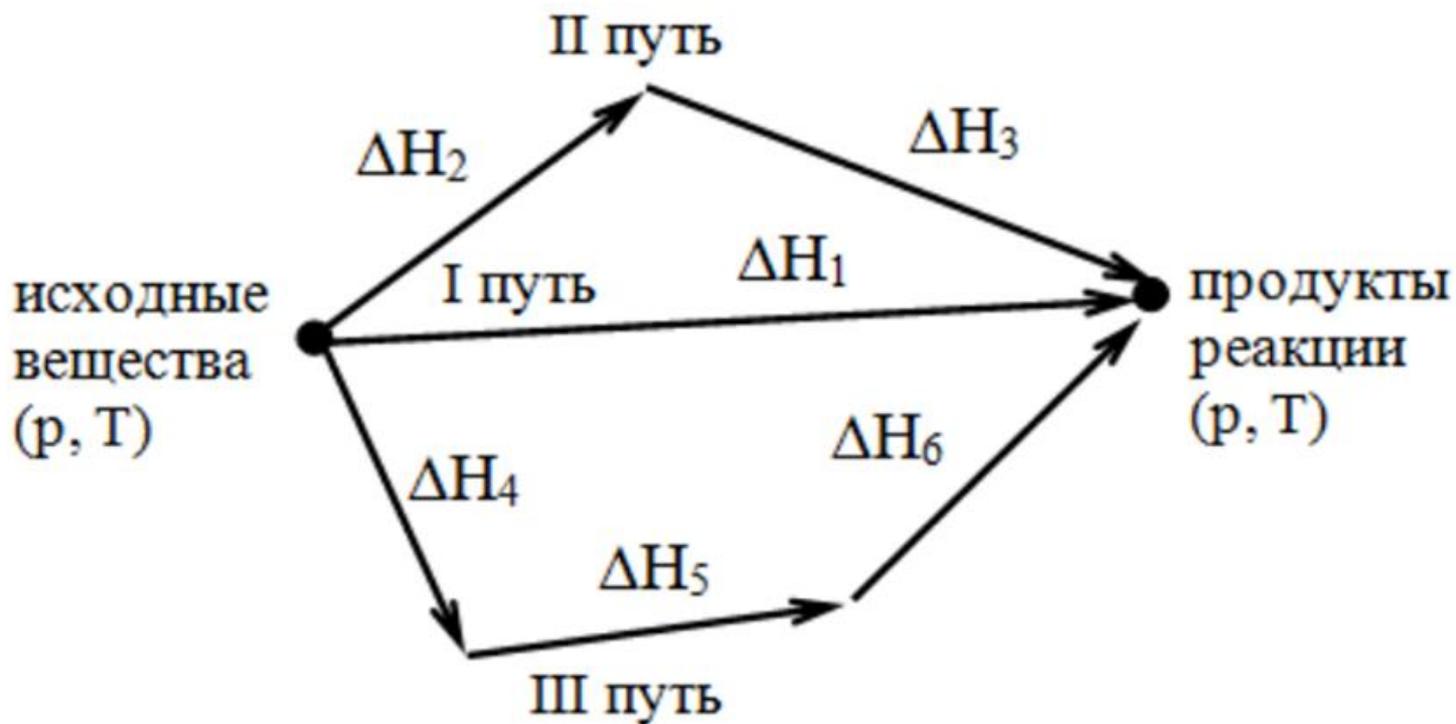
$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

$$Q_p = \Delta H$$

ЗАКОН ГЕССА

"Тепловой эффект процесса не зависит от пути перехода, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов".

ЗАКОН ГЕССА



По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_{\text{обр.}}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H_{r, 298} = \sum \nu_i \Delta H_{f, 298}^0 (\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta H_{f, 298}^0 (\text{исх})$$

Стандартные теплоты образования простых веществ (элементов) в устойчивом агрегатном состоянии приняты за нуль.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{\text{сгор.}}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{r,298} = \sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0(\text{исх}) - \sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0(\text{прод}).$$

Стандартные теплоты образования простых оксидов приняты за нуль.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА.

3. Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции, но с противоположным знаком.

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

- Стандартной теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ (или элементов) при давлении $1,01,3 \cdot 10^5$ Па и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.
- Стандартные теплоты образования обозначают H_f^0 298.

СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ

- Стандартной теплотой сгорания называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па до простейших оксидов. При этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.
- Теплоты сгорания обозначаются символом H^0_c

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1. "Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему"
2. "Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу"

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3. "Невозможно создать вечный двигатель второго рода, т.е. машину, все действие которой сводится к производству работы и охлаждению теплоисточника"
4. Самопроизвольно в изолированных системах процессы протекают только в сторону увеличения энтропии.

II ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

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

- ⊙ Для обратимых процессов

$$\Delta S = \Delta Q/T, \text{ [Дж/К} \cdot \text{ моль].}$$

- ⊙ Для необратимых процессов

$$\Delta S > \Delta Q/T, \text{ [Дж/К} \cdot \text{ моль].}$$

ЭНТРОПИЯ (S)

- Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка в системе.
- При протекании химической реакции изменение энтропии рассчитывают с использованием стандартных энтропий ее участников:

$$\Delta S_{, 298} = \sum (v_i S_i^{\circ})_{\text{прод}} - \sum (v_i S_i^{\circ})_{\text{исх}},$$

ЭНТРОПИЯ (S)

- Любое макросостояние системы может быть определено множеством микросостояний.
- Число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью ω .

Формула Больцмана:

$$S = k \cdot \ln \omega,$$

где k - константа Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$.

III ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ (ПОСТУЛАТ ПЛАНКА).

- При абсолютном нуле энтропия S^0 чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна нулю.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

- Для процессов, протекающих при постоянных T и p , критерием, определяющим направление течения процесса, будет являться изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса G):

$$\Delta G = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298}.$$

КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА:

Изолированная система:

$S > 0$ (энтропия стремится к
максимуму)

Закрывающаяся система ($P, T = \text{const}$):

$\Delta G < 0$ (энергия Гиббса системы
стремится к минимуму)

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

⊙ Химическим равновесием

называется такое состояние химической системы, при котором количества исходных веществ и продуктов не меняются со временем.

⊙ $\Delta G=0$ - состояние равновесия.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ



$$K_c = [B]^b \cdot [B']^{b'} / [A]^a \cdot [A']^{a'}$$

$$K_p = P_B^b \cdot P_{B'}^{b'} / P_A^a \cdot P_{A'}^{a'}$$

$$\Delta G = - RT \ln K \text{ или } \Delta G = - 2,3 RT \lg K$$

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

- Если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие.