

Лекция №1.
Основы химической
термодинамики

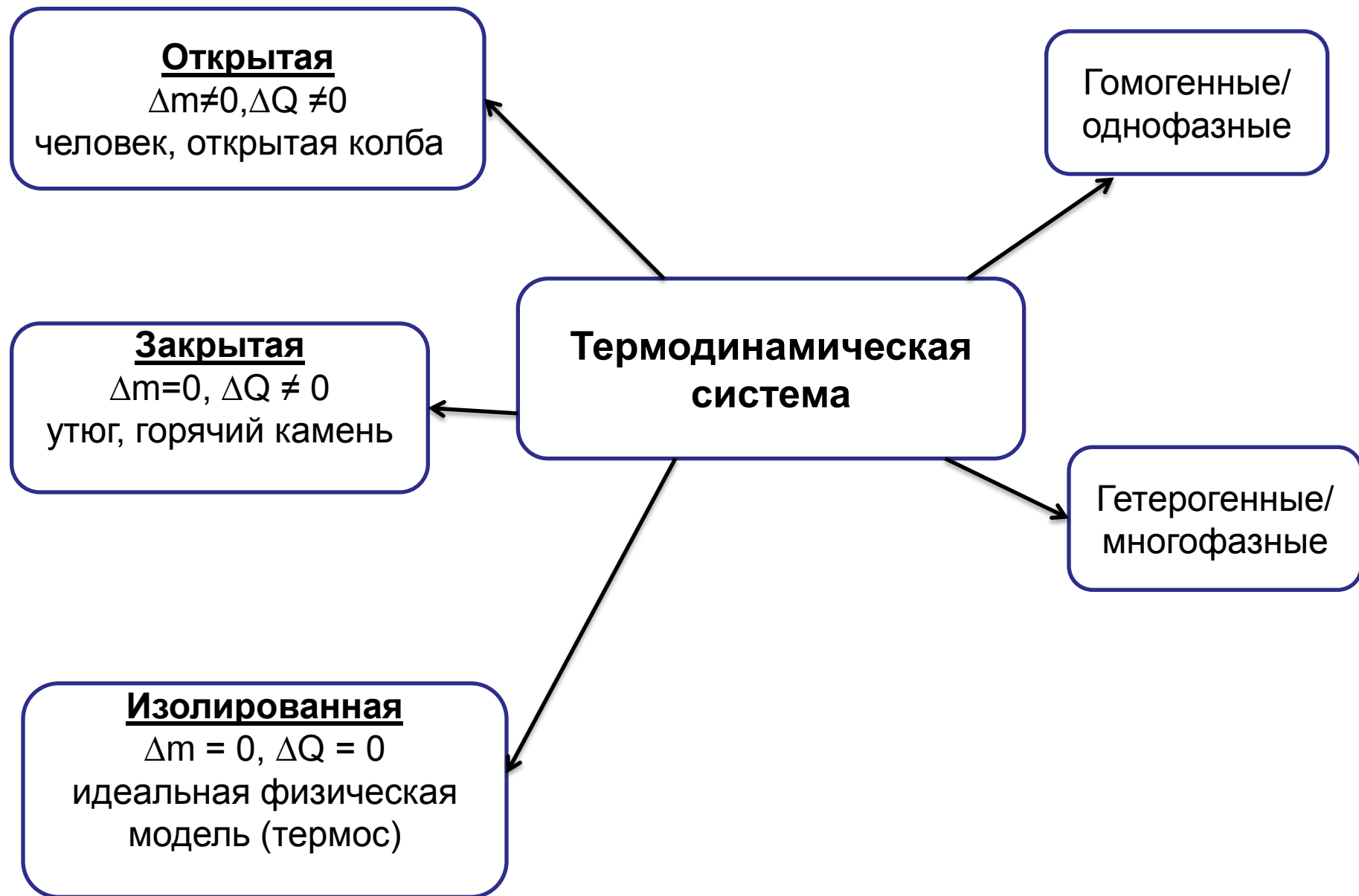
Химическая термодинамика — это раздел физической химии, рассматривающий термодинамические явления в области химии, а также зависимости термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния.

Основные направления

- Классическая химическая термодинамика.
- Термохимия
- Теория растворов

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.



Системы характеризуют

1. Параметрами состояния – свойствами, которые могут быть измерены
 T, P, V, m, C
2. Функциями состояния – свойствами, которые не могут быть измерены, но
которые являются математическими функциями
параметров состояния $S, \Delta H, \Delta G, \Delta F, \Delta U$.

Параметры состояния

1. Экстенсивные - зависящие от общего количества вещества m, V, U, H и S
2. Интенсивные - не зависят от массы системы T, P

Процессы

- | | | |
|-------------------------------------|--|--------------------|
| 1. Равновесные | 4. Изотермические ($T = \text{const}$) | 7. Экзотермические |
| 2. Неравновесные | 5. Изохорные ($V = \text{const}$) | 8. Эндотермические |
| 3. Изобарные ($p = \text{const}$) | 6. Адиабатические ($Q = \text{const}$) | |

Обмен энергией



Выполнение работы

$$A = - p \cdot \Delta v, [\text{Дж}]$$

$$\text{где } \Delta v = v_2 - v_1$$

Передача теплоты

$$Q = m \cdot \Delta T$$

$$\text{где } \Delta T = T_2 - T_1$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T, [\text{Дж}]$$

внутренняя энергия системы

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{п}} + E_{\text{к}} + \Delta U,$$

$$[E] = [\text{Дж}]$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ конечное изменение внутренней энергии

dU бесконечно малое изменение внутренней энергии; является полным дифференциалом.

$$\int_1^2 dU = \Delta U = U_2 - U_1$$

Энтальпия – это энергия, которой обладает система при постоянном давлении; энтальпия численно равна сумме внутренней энергии и потенциальной энергии.

$$H = U + pV$$

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

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

Первое начало термодинамики

$$(1) \quad Q = \Delta U + W$$

$$(2)$$

$$(3) \quad \delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W'$$

1. Для изохорных процессов $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $p \Delta V = 0$. $\delta Q_V = dU$

$$Q_V = U_2 - U_1$$

2. Для изобарных процессов $p = \text{const}$.

$$\Delta Q_p = \Delta U + p \Delta V = (U_2 - U_1) + (p \Delta V_2 - p \Delta V_1) = (U_2 + p \Delta V_2) - (U_1 + p \Delta V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

3. Для изотермического процесса $T = \text{const}$. $U = \text{const}$, $dU = 0$.

$$\delta Q_T = \delta A = p dV = RT \frac{dV}{V}$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

4. Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$.

$$\delta A = -dU$$

$$A = -\Delta U = U_1 - U_2$$

Применение первого начала термодинамики для расчета теплоемкости

Истинная теплоемкость

$$C_{\text{и}} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Средняя теплоемкость

$$\bar{C} = \frac{Q}{|T_2 - T_1|}$$

Связь между истинной и средней теплоемкостью

$$\bar{C}_P = \frac{1}{|T_2 - T_1|} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Изохорная теплоемкость

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

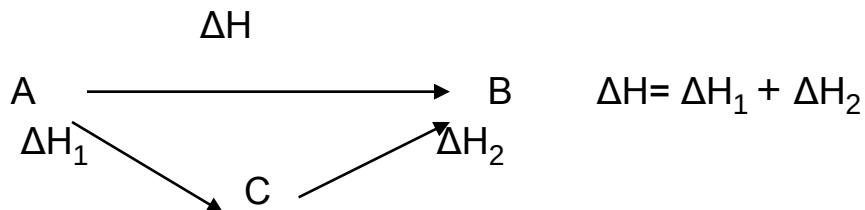
Изобарная теплоемкость

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_P$$

Связь между изохорной и изобарной теплоемкостью

$$C_P = R + C_V$$

Закон Гесса



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Энтальпия образования

$$\Delta H^0_{298, f(X)}$$

Энтальпия сгорания вещества

$$\Delta H^0_{298, c(X)}$$

Следствия из закона Гесса

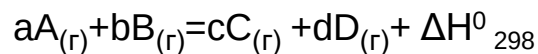
1-е следствие

$$\Delta H^0_{298, r} = \sum v_i \Delta H^0_{298, f(\text{продуктов})} - \sum v_i \Delta H^0_{298, f(\text{исх. вещ.})}$$

2-е следствие

$$\Delta H^0_{298, r} = \sum v_i \Delta H^0_{298, \text{сг. (исх. вещ)}} - \sum v_i \Delta H^0_{298, \text{сг. (продуктов.)}}$$

Термохимия



термохимическое уравнение

$\Delta v = (c+d) - (a+b)$ – суммарное изменение количества молей газообразных веществ

$$Q_p - Q_v = p\Delta V$$

$p\Delta V = \Delta vRT$ – работа расширения, совершаемая идеальным газом

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT \text{ или } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$Q_p = Q_v + \Delta vRT$ – тепловой эффект при постоянном давлении

$\Delta H = \Delta U + \Delta vRT$ – тепловой эффект при постоянном давлении

Для экзотермического процесса

$Q > 0$ (нагрев окружающей среды),

$\Delta H < 0$ (нагрев окружающей среды за счет системы, теплосодержание которой уменьшается)

Для эндотермического процесса

$Q < 0$,

$\Delta H > 0$

Стандартные условия

1. $P = 101,325 \text{ кПа}$ (1 атм).
2. $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298 K)
3. За стандартное состояние чистого жидкого или твердого вещества принимаются его наиболее устойчивое физическое состояние при данной температуре и стандартном давлении.

3.1 Вещества химически чистые и соответствуют приводимой химической формуле.

3.2 Твердые и жидкие вещества находятся в устойчивых для данных условий модификациях.

3.3 Вещества в растворе содержатся в количестве 1 моль на 1000 г растворителя.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа



$$\Delta H^0_{rT}=(c\Delta H_C+d\Delta H_D) - (a\Delta H_A+b\Delta H_B) = \sum \nu_i \Delta H_i$$

(с учетом знаков для исходных веществ и продуктов)

$$\frac{\partial [\Delta H^0_T]_p}{\partial T} = \left[c \left(\frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_p + d \left(\frac{\partial H_D}{\partial T} \right)_p \right] - \left[a \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_p + b \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p \right] = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p^0 = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = [cC_{pC}^0 + dC_{pD}^0] - [aC_{pA}^0 + bC_{pB}^0] = \sum \nu_i C_{pi}^0$$

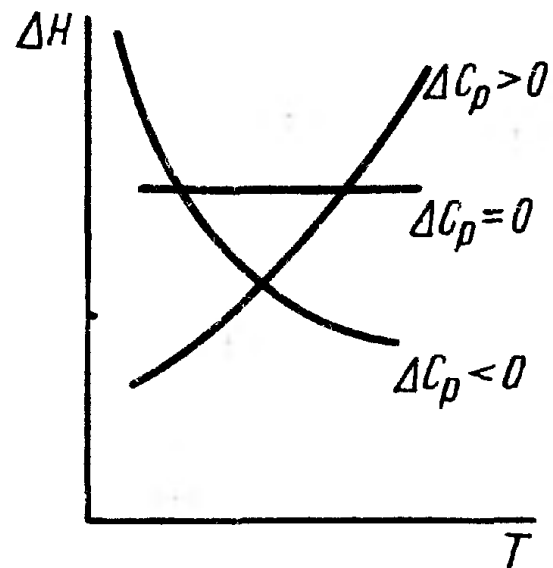
$$\frac{\partial [\Delta H^0_T]_p}{\partial T} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p^0 \quad \frac{\partial [\Delta U^0_r]_p}{\partial T} = \sum \nu_i \left(\frac{\partial U_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_v^0$$

Уравнение Кирхгофа в
дифференциальной форме
для изобарных и изохорных
процессов

После интегрирования получают уравнение Кирхгофа в интегральной форме

$$\int_{298}^T \partial \Delta H_r^0 = \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$



Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции обуславливается величиной изобарной теплоемкости ΔC_p исходных веществ и продуктов реакции.

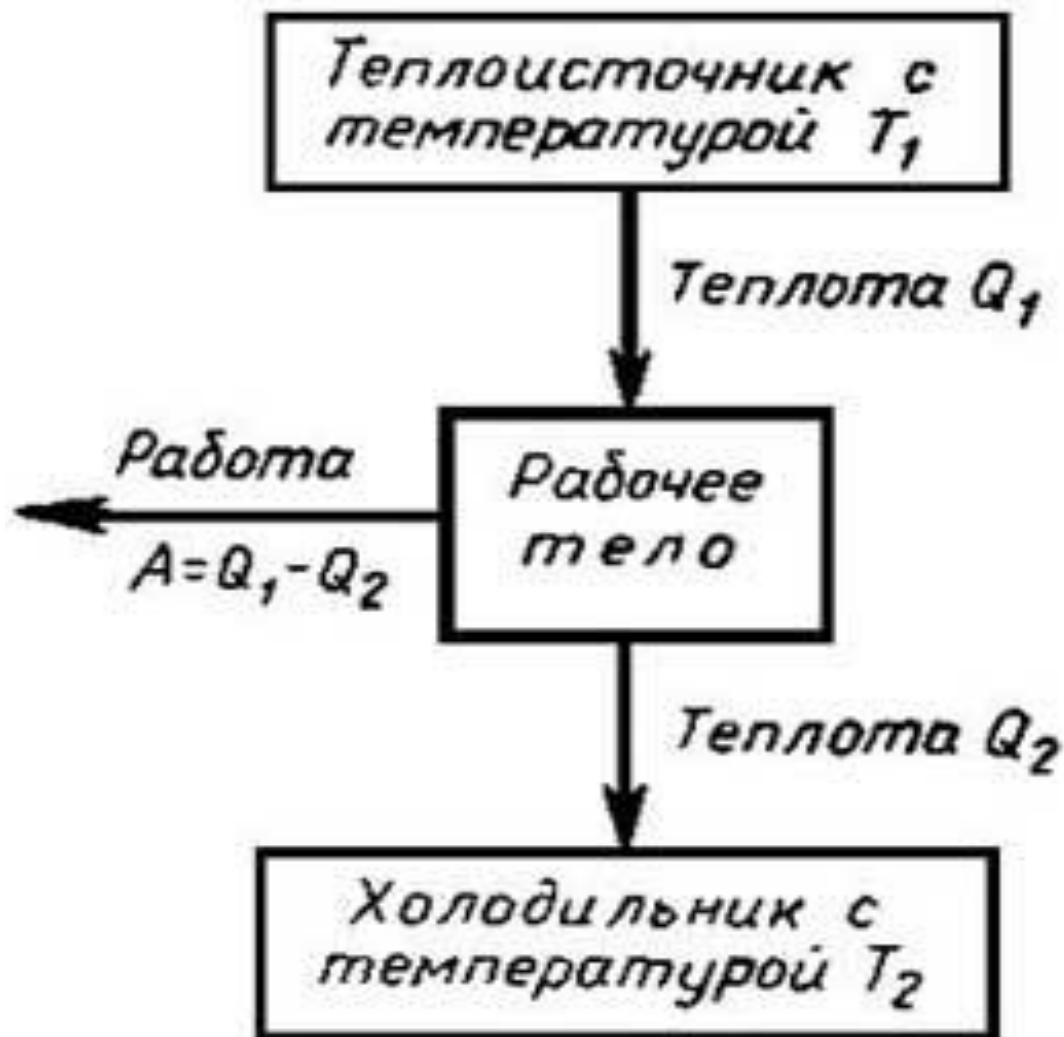
При этом можно рассмотреть несколько случаев.

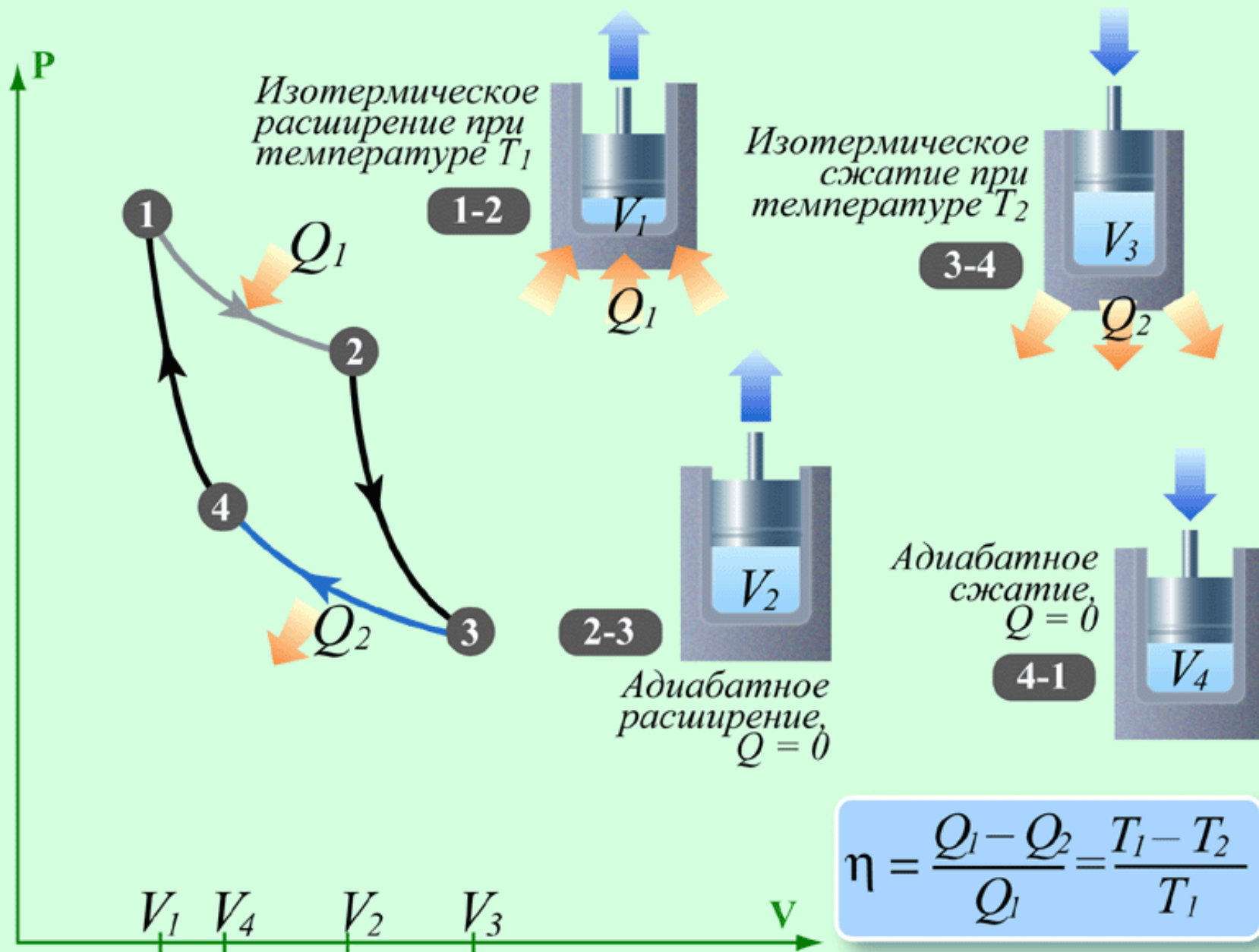
1. $\Delta C_p > 0$. Если суммарная теплоемкость продуктов реакции больше, чем суммарная теплоемкость исходных веществ, то приращение энтальпии будет положительным. С увеличением температуры тепловой эффект реакций возрастает.
2. $\Delta C_p < 0$. Если суммарная теплоемкость продуктов реакции меньше, чем суммарная теплоемкость исходных веществ, то приращение энтальпии будет отрицательным. С увеличением температуры тепловой эффект реакций уменьшается.
3. $\Delta C_p = 0$. Если суммарная теплоемкость продуктов реакции равна суммарной теплоемкости исходных веществ, то приращение энтальпии будет равно нулю. С увеличением температуры тепловой эффект не изменяется.

II закон термодинамики

- Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему
- Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу
- Невозможно создать вечный двигатель второго рода, т.е. машину, все действие которой сводится к производству работы и охлаждению теплоисточника.

Схема перехода теплоты в работу





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

В любом циклическом процессе $\Delta U = 0$.

При проведении цикла рабочее тело получило количество теплоты $Q_1 - Q_2$

произвело работу $W = W_1 - W_3 = (W_2 = W_4)$.

Эффективность цикла определяется коэффициентом полезного действия.

Расчеты в адиабатных процессах:

$$p_2 V_2^\chi = p_3 V_3^\chi \quad \text{и} \quad p_4 V_4^\chi = p_1 V_1^\chi.$$

Расчеты в изотермических процессах:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{и} \quad p_3 V_3 = p_4 V_4.$$

Совместное решение представленных четырех уравнений дает:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Известно, что работа в изотермическом процессе равна:

$$W = RT \ln(V_{\text{кон}}/V_{\text{нач}}).$$

Тогда: $W_1 = Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1),$

$$W_3 = Q_2 = RT_2 \ln(V_4/V_3).$$

Следовательно, выражение для расчета работы будет иметь вид:

$$W = W_1 - W_3 = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$$

КПД будет равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Отсюда:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Учитывая, что Q_2 отдается газом теплоприемнику и имеет отрицательный знак, следовательно:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Отношение Q/T называют приведенной теплотой процесса. Как видно, сумма приведенных теплот в обратимом цикле Карно равна нулю.

Любой произвольный цикл из обратимых процессов можно представить как сумму бесконечно малых циклов Карно, площадь которых равна площади произвольного цикла. Для каждого бесконечно малого цикла можно написать уравнение типа приведенного выше:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Тогда для конечного произвольного цикла общая сумма:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

в пределе может быть заменена интегралом по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Если интеграл, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то существует функция состояния, полный дифференциал которой равен подынтегральной величине. Эта функция состояния является энтропией (S):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Обратимся к 1-му началу термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Разделив это выражение на T, получим для обратимых процессов:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T}.$$

Отсюда, зная что $\delta Q_{\text{обр}} = TdS$, получим:

$$dU = T \cdot dS - \delta A.$$

Аналитическим выражением объединенного первого и второго законов для обратимых процессов.

Рассмотрим перевод системы из начального состояния в конечное двумя путями: обратимым и необратимым.

При обратимом процессе: $\delta W_{\text{обр}} > \delta W_{\text{необр}}$.

Следовательно: $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$ и $\frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}$ и $dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}$.

Тогда математическое выражение для энтропии в общем виде будет:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})).$$

Физический смысл энтропии: мера беспорядка в системе

Формула Больцмана:

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

$k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана

ω – число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние

Для химической реакции изменение энтропии рассчитывают с использованием стандартных энтропий ее участников:

$$\Delta S_{r, 298} = \sum (v_i S_i^0)_{\text{prod}} - \sum (v_i S_i^0)_{\text{res}},$$



Людвиг
Больцман
1844-1906

Третий закон термодинамики



Макс Планк
1858-1947

При абсолютном нуле (0К)
энтропия чистого кристаллического
вещества без дефектов в
кристаллической решетке равна нулю.

$$S^0 = 0$$

Термодинамические потенциалы



Функция (энергия или свободная энергия)

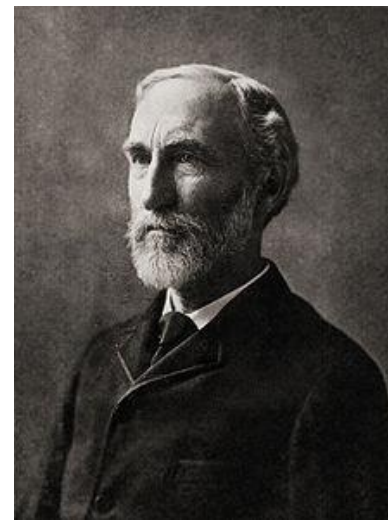
Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S^0_{298} \quad (V, T=\text{const})$$

Герман фон Гельмгольц
1821-1894

Функция (энергия или свободная энергия) Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298}(p, T=\text{const})$$



Джозайя Уиллард Гиббс
1839-1903

Энергию Гиббса можно выразить через энергию

Гельмгольца:

$$G = U + pV - TS = A + pV.$$

Полный дифференциал функции Гельмгольца имеет вид:

$$dA \leq -pdV - SdT.$$

Если процесс изохорно-изотермический, то уравнение полного дифференциала превращается в $dA \leq 0$.

Полный дифференциал функции Гиббса имеет вид:

$$dG \leq Vdp - SdT.$$

Если процесс изобарно-изотермический, то уравнение имеет вид:

$$dG \leq 0.$$

Рассмотрим способы расчёта ΔG

Для количественных расчётов изменения энергии Гиббса пользуются справочными данными величин стандартных энергий Гиббса образования вещества ($\Delta G^0_{f, 298}$).

$$\Delta G^0_r = \sum \Delta G^0_{f \text{ продуктов}} - \sum \Delta G^0_{f \text{ исходных веществ}}$$

- с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

$$\Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T\Delta S_r$$

- где $\Delta H^0_r = \sum \Delta H^0_{f \text{ продуктов}} - \sum \Delta H^0_{f \text{ исходных веществ}}$,
- $\Delta S^0_r = \sum S^0_{\text{продуктов}} - \sum S^0_{\text{исходных веществ}}$,
- $T = 298 \text{ K}$

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: $\Delta S = 0$

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

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

Химический потенциал

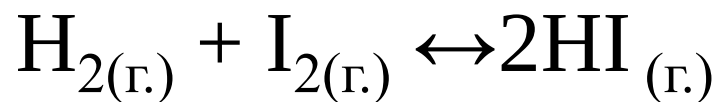
$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$$

Химическое равновесие

Химические реакции, которые протекают со сравнимыми скоростями в обоих направлениях, называются *обратимыми*.



$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$v_{\text{обр}} = k_2[\text{HI}]^2$$

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

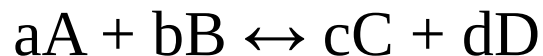
Химическим равновесием называется такое состояние химической системы, при котором количества исходных веществ и продуктов не меняются со временем.

Закон Действующих масс

В 1867 году норвежские учёные Гильдберг и Вааге сформулировали **закон действующих масс (ЗДМ)**:

при постоянной температуре и давлении отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в соответствующих степенях, является постоянной величиной, называемой **константой равновесия**.

Рассмотрим реакцию:



Применим к реакции ЗДМ и запишем выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Если вещества – газы, то константа равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

p – парциальное давление газа.

Связь между K_c и K_p можно выразить соотношением:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

где Δn —изменение числа молей газов в результате реакции.

Например, при протекании реакции:



$$\Delta n = 1,$$

следовательно, $K_p = K_c \cdot RT$.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации веществ в газообразном и жидком состояниях.

Например, для реакции $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Константа равновесия характеризует полноту протекания обратимой реакции.

Если $K \ll 1$, то прямая реакция практически не протекает.

Если $K \gg 1$, то равновесие смещено вправо.

ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Для любого химического превращения связь между энергией Гиббса при стандартных условиях (ΔG°_T) и энергией Гиббса при любых других условиях (ΔG_T) определяется уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \Pi$$

где Π — это отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в неравновесных условиях, так называемая кажущаяся константа равновесия.

В состоянии равновесия $\Delta G_T = 0$ и кажущаяся константа равновесия становится равной истинной константе равновесия (K). Преобразованное уравнение имеет следующий вид:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K$$

уравнение изотермы

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

В 1884 г. Ле Шателье сформулировал общий принцип смещения равновесия:

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.

Из принципа следует, что:

1. увеличение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса;
2. увеличение давления (для газофазных реакций) смещает равновесие в сторону меньшего объема;
3. увеличение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и наоборот.