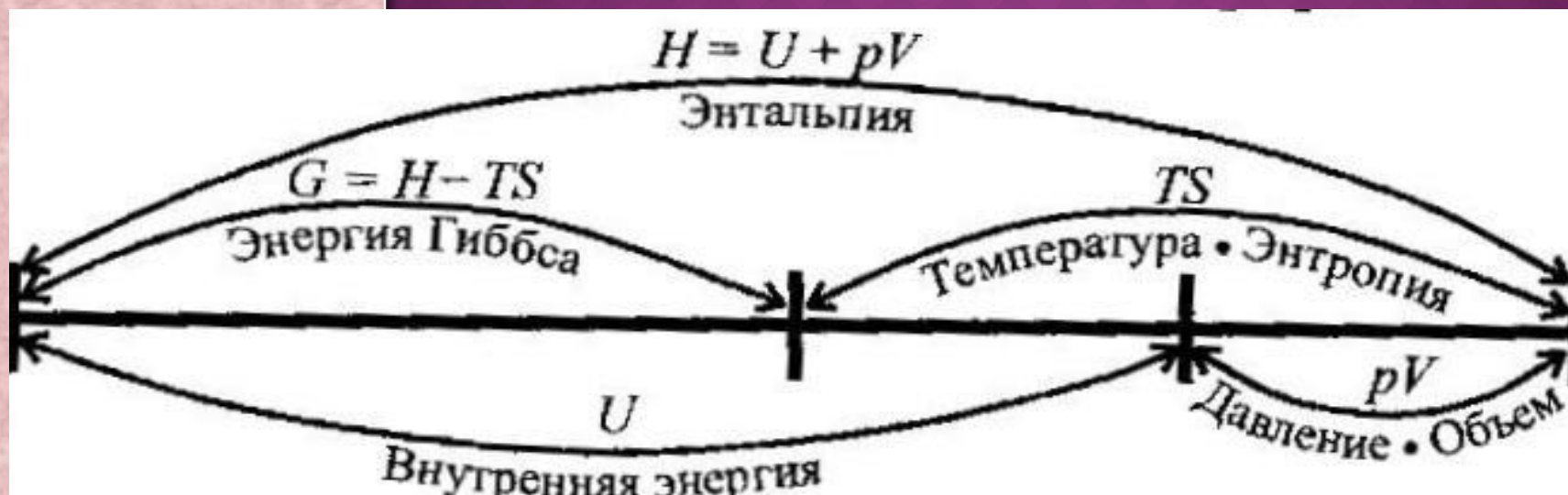


ТЕРМОДИНАМИКА



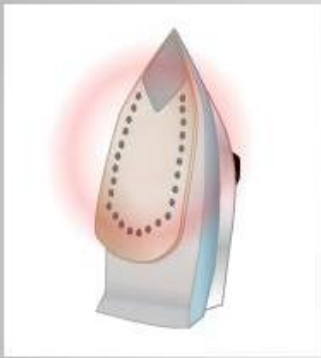
ВОПРОСЫ:

- 1. Предмет, задачи и основные понятия*
- 2. Энергия, теплота, работа, внутренняя энергия*
- 3. Энтальпия. Первый закон термодинамики*
- 4. Термохимия. Закон Гесса и следствия из него*
- 5. Энтропия. Второй и третий законы термодинамики*
- 6. Изобарно-изотермический потенциал и возможность прогнозирования направления самопроизвольного протекания реакции*

1. Предмет, задачи и основные понятия.

◎ *Термодинамика* –

изучает законы, которые описывают *энергетические превращения*, сопровождающие *физические, химические и биологические* процессы



- Система – *тело* или *группа* взаимодействующих тел, фактически или мысленно *выделяемых* из окружающей среды
- *Окружающая среда* – то, что *окружает систему*, имеет такой большой размер, что *изменение T в системе*, не влияет на *T окружающей среды*

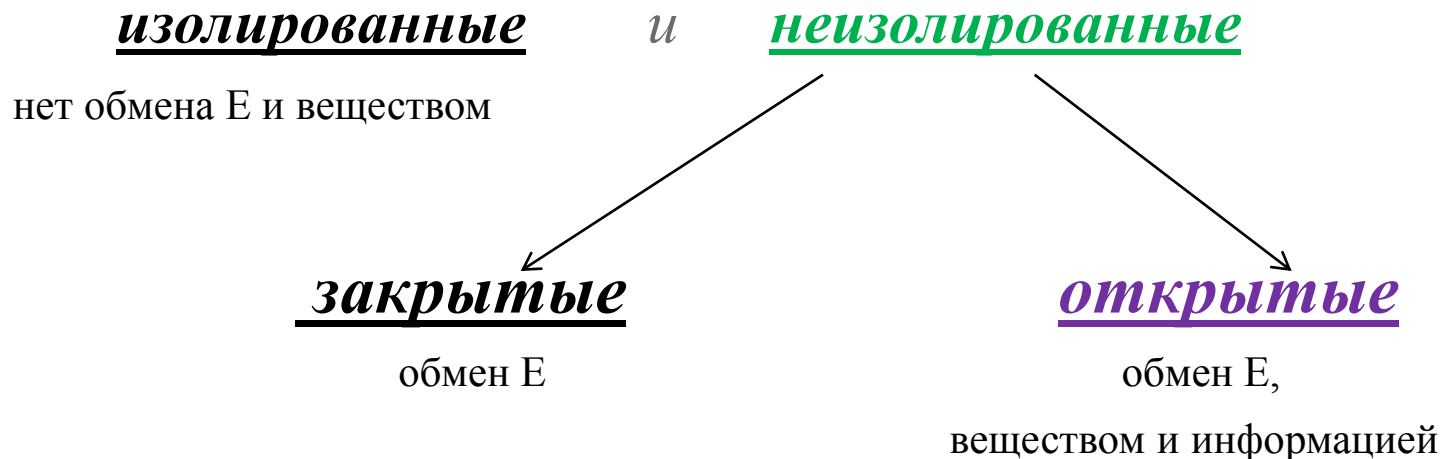


КЛАССИФИКАЦИЯ СИСТЕМ:

⊙ по однородности:

гомогенные и гетерогенные

⊙ по характеру взаимодействия с окружающей средой:



СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ:

- ◎ *Термодинамически равновесное* –

постоянство всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствие потоков вещества и E в системе

- ◎ *Стационарное* –

постоянство всех свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, E и информацией между системой и средой

- ◎ *Переходное* –

изменение всех свойств системы во времени

ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ:

⊙ *Экстенсивные*–

зависят от размера системы
(m , V , n , функции состояния)

⊙ *Интенсивные* –

не зависят от размера системы
(t , P , C)

⊙ Процесс–

переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра

$$\Delta X = X_{\text{конечное значение}} - X_{\text{исходное значение}}$$

T= const	$\Delta T=0$	изотермический
P= const	$\Delta P=0$	изобарный
V= const	$\Delta V=0$	изохорный
	Q= 0	адиабатный

2. Энергия, теплота, работа, внутренняя энергия, информация

⊙ Энергия (E) –

количественная мера интенсивности перемещения и взаимодействия частиц в системе

[Дж], [кДж] [кДж/моль], [ккал] (*1 калория = 4,18 Дж*)

⊙ Внутренняя энергия (U) –

полная энергия системы всех частиц системы на молекулярном, атомном и субатомном уровнях

$$U = E_{\text{потенциальная}} + E_{\text{кинетическая}}$$
$$\Delta U = U_2 - U_1$$

⊙ Работа (A) –

энергетическая мера направленных форм движения частиц

$$\Delta A = p\Delta V$$

⊙ Теплота (Q) –

энергетическая мера хаотических форм движения частиц

⊙ Информация (I) –

мера организованности системы, упорядоченности расположения и движения её частиц

$$(1 \text{ бит} = 10^{-23} \text{ Дж/К})$$

3. Энтальпия. Первый закон термодинамики

I-ый закон термодинамики (з-н сохранения энергии)–

в изолированной системе $\Delta U = 0$;

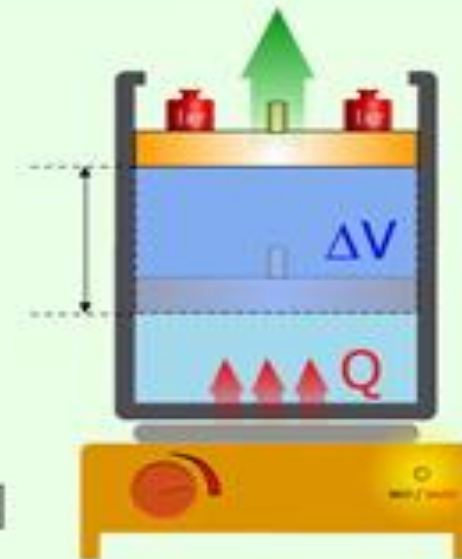
если к **закрытой** системе подвести **теплоту**, то эта **энергия** расходуется на увеличение ΔU и на совершение системой **работы** против внешних сил окружающей среды

$$Q = \Delta U + A$$

Q – количество теплоты, переданное телу [Дж]

ΔU – изменение внутренней энергии тела при сообщении ему теплоты [Дж]

A – работа тела, совершаемая при сообщении ему теплоты [Дж]



⊙ **Энтальпия (H) –**

термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях

[кДж/(моль)], [ккал]

$$H = U + A$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$-\Delta H = +Q \text{ (экзо)}$$

$$+\Delta H = -Q \text{ (эндо)}$$

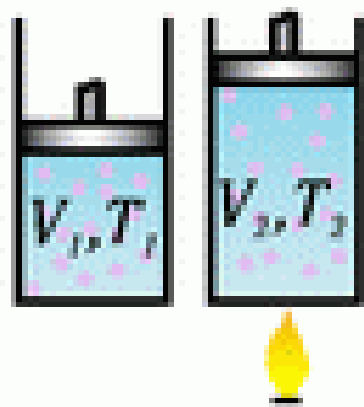
$$Q = \Delta U + \Delta A = \Delta U + p\Delta V$$

Изобарический процесс

$$p = \text{const}$$
$$m = \text{const}$$

$$Q = A + \Delta U$$

$$A = p \Delta V$$



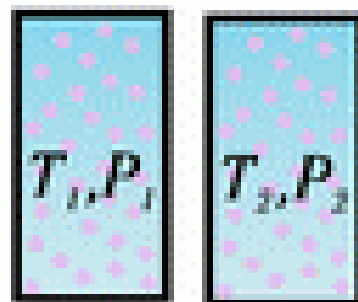
$$\Delta U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$$

Изохорический процесс

$$V = \text{const}$$
$$m = \text{const}$$

$$Q = \Delta U$$

$$A = 0$$

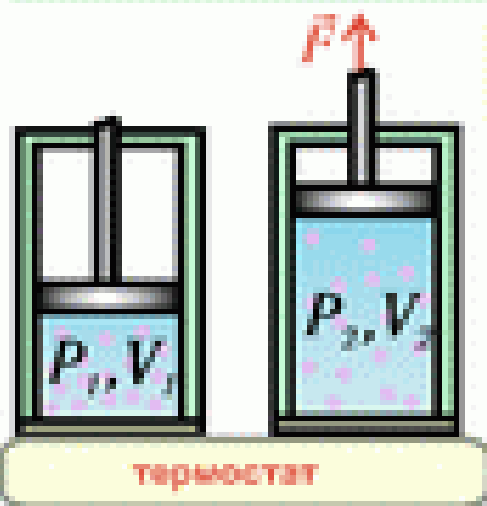


Изотермический процесс

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

$$Q = A$$

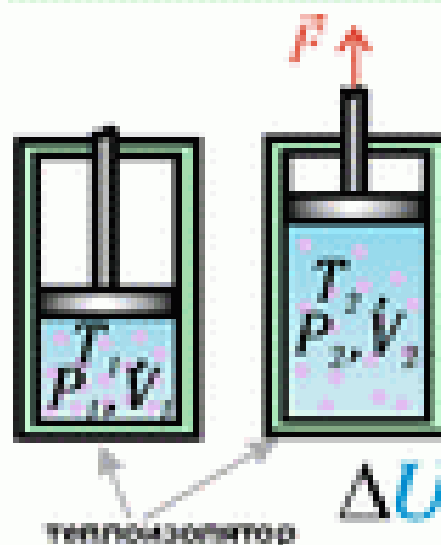
$$\Delta U = 0$$



Адиабатический процесс

$$Q = 0$$
$$m = \text{const}$$

$$A = -\Delta U$$



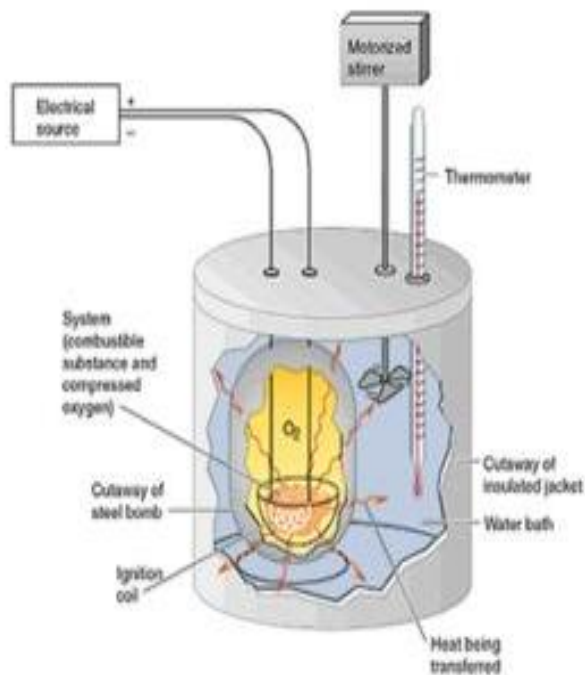
$$\Delta U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R \Delta T$$

4. Термохимия. Закон Гесса и следствия из него

◎ Термохимия —

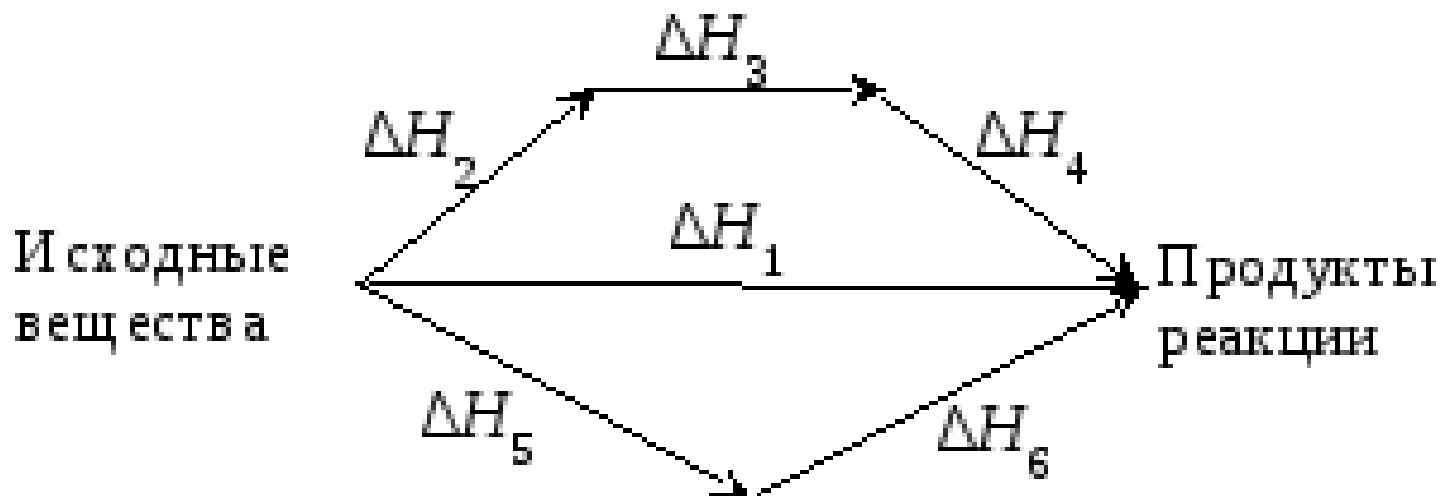
изучает **тепловые эффекты** химических реакций и фазовых превращений

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100



◎ Закон Гесса (1840) —

тепловой эффект реакции **не зависит** от пути, по которому протекает реакция, а **зависит от начального и конечного** состояния системы



$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6$$

- Для сравнения энтальпий образования различных соединений их определяют при одинаковых стандартных условиях:

$$T=298\text{ K}$$

$$P=101,3\text{ КПа, } 1\text{ атм., } 760\text{ мм.рт.ст.}$$

- Энтальпия образования определенная при стандартных условиях называется *стандартной энтальпией образования* вещества и обозначается

$$\Delta H_{298\text{обр}} \quad \text{или} \quad \Delta H_{298f}$$

- является справочной величиной

◎ $\Delta H_{298\text{обр}^-}$

простых веществ в их наиболее устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии равна нулю

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{C}_{\text{графит}}, \text{S}_{\text{ромбическая}}, \text{Sn}_{\text{белое}} \dots) = 0$$

◎ $\Delta H_{298\text{обр}^-}$

сложного вещества равна энтальпии реакции получения 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях

Вещество	$\Delta H_{\text{обр.т}}^{\circ}$ (298 К), кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{\text{обр.т}}^{\circ}$ (298 К), кДж/моль
AgCl (тв.)	-127,1	NH ₃ (г.)	-46,1
Al ₂ O ₃ (тв.)	-1676	SO ₂ (г.)	-296,8
CaCO ₃ (тв.)	-1206	SO ₄ ²⁻ (водн.)	-909,3
CO ₂ (г.)	-393,5	Zn ²⁺ (водн.)	-152,4
CuSO ₄ (тв.)	-770	CH ₄ (г.)	-74,8
HCl (г.)	-92,3	C ₂ H ₆ (г.)	-84,7
HCl (водн.)	-167,2	CHCl ₃ (ж.)	-135,4
H ₂ O (ж.)	-285,8	C ₂ H ₅ OH (ж.)	-277,6
H ₂ O (г.)	-241,8	CH ₃ COOH (ж.)	-484,2
MgO (тв.)	-601,8	C ₆ H ₁₂ O ₆ (тв.)	-1274
Na ⁺ (водн.)	-240,1	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (тв.)	-2222

Следствия из закона Гесса

- ▶ **Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равен разности стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и исходных реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{f\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{f\text{исх}}^o$$

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю

- ▶ **Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равна разности стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{c\text{исх}}^o - \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{c\text{пр}}^o$$

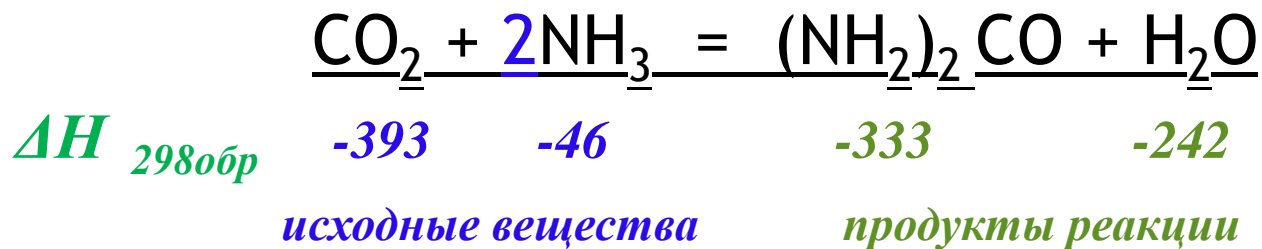
Применяется для расчета тепловых эффектов органических реакций.

◎ *Следствие 3.*

Энтальпия **прямой реакции** численно равна энтальпии **обратной** реакции, но с **противоположным** знаком

$$\begin{array}{ccc} \longrightarrow & & \longleftarrow \\ \Delta H_{\text{реакции}} & = & - \Delta H_{\text{реакции}} \end{array}$$

Пример расчета теплового эффекта реакции



$$\Delta H_{\text{реакции}} = (-333 + (-242)) - (-393 + 2(-46)) = -88 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta H_{\text{реакции}} < 0$, значит протекает экзотермический процесс

5. Энтропия. Второй и третий законы термодинамики

⊙ Второй закон термодинамики–

- переход тепла от **холодного** тела к **горячему** невозможен;
- любая форма **энергии** может полностью перейти в **теплоту**, но **теплота** преобразуется в другие формы **энергии** только **частично!!!** Поэтому внутренняя энергия (U) не может полностью превратиться в работу (A);
- **вечный двигатель второго рода невозможен**

(машина с КПД=1, которая могла бы всю подводимую к ней теплоту превращать в работу)

⊙ *Внутренняя энергия (U) определяется:*

$$U = F + D$$

- ⊙ *Свободная энергия (F)* – может совершать работу (**самопроизвольно идут процессы с уменьшением F**)
- ⊙ *Связанная энергия (D)* – рассеивается в виде теплоты

$$D = T \cdot S$$

⊙ Энтропия (S)–

- термодинамическая функция, характеризующая степень **неупорядоченности** системы

$$S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$$

- в изолированных системах **самопроизвольно** идут процессы с увеличением **энтропии**

(*самопроизвольным* называется процесс, который совершается в системе без затраты работы извне)

$$S = D / T$$

или

$$\Delta S = Q / T$$

[Дж/(моль·К)]

Энтропия измеренная при стандартных условиях называется **стандартной энтропией образования вещества**:

$$S_{298обр} \quad \text{или} \quad S_{298f}$$

- является справочной величиной

Третий закон термодинамики–

$S_{298обр}$ чистого кристаллического вещества = 0 при $T = 0$

(так как при абсолютном нуле прекращается тепловое движение частиц)

$S_{298обр}$ любого вещества > 0 (положительна) при $T > 0$

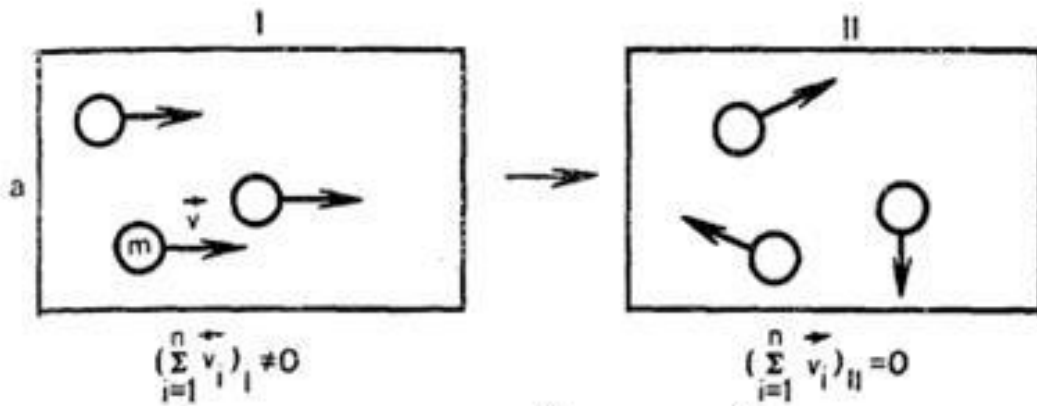
Вещество	Состояние	S_{298}^0 Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
Ag	к	42,69	H ₂ O	г	188,74
AgCl	к	96,07	H ₂ O	ж	69,96
Al	к	28,31	H ₂ O ₂	ж	109,49
Al ₂ O ₃	корунд	50,94	HCl	г	186,70
Br ₂	ж	152,30	H ₂ SO ₄	ж	156,90
Br ₂	г	245,35	HNO ₃	ж	156,16
C	алмаз	2,38	NO ₂	г	240,00
C	графит	5,74	N ₂ O ₄	г	304,00
CO	г	197,40	Na ₂ O	к	71,10
CO ₂	г	213,60	NaOH	к	64,18
CH ₄	г	186,19	NaCl	к	72,36
C ₂ H ₂	г	200,80	O ₂	г	205,00
C ₂ H ₄	г	219,40	Cu ₂ O	к	96,23
CH ₃ OH	ж	126,70	CuO	к	42,64
C ₆ H ₆	ж	173,20	MnO ₂	к	53,14
C ₆ H ₆	г	269,20	FeSO ₄	к	107,53
Cl ₂	г	223,00	PtCl ₂	к	130,00
H ₂	г	130,60	PtCl ₄	к	209,00

- ⊙ $\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно
- ⊙ $\Delta S < 0$ процесс не протекает самопроизвольно
- ⊙ $\Delta S = 0$ самопроизвольное протекание процесса возможно только при убыли энтальпии

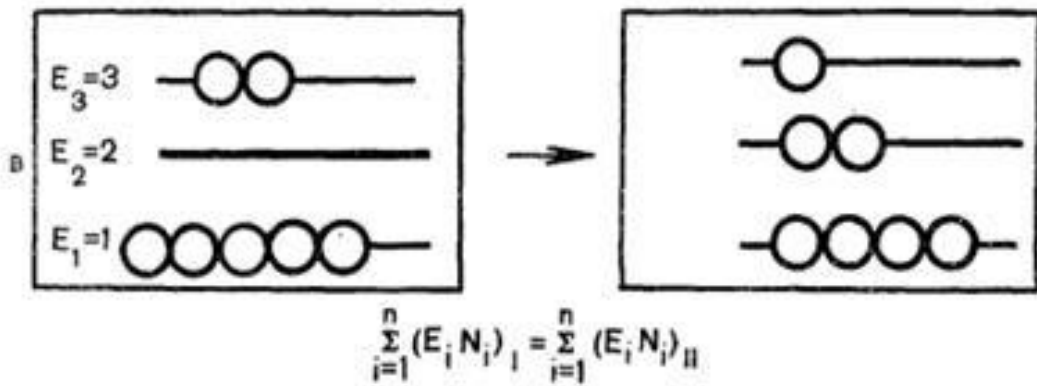
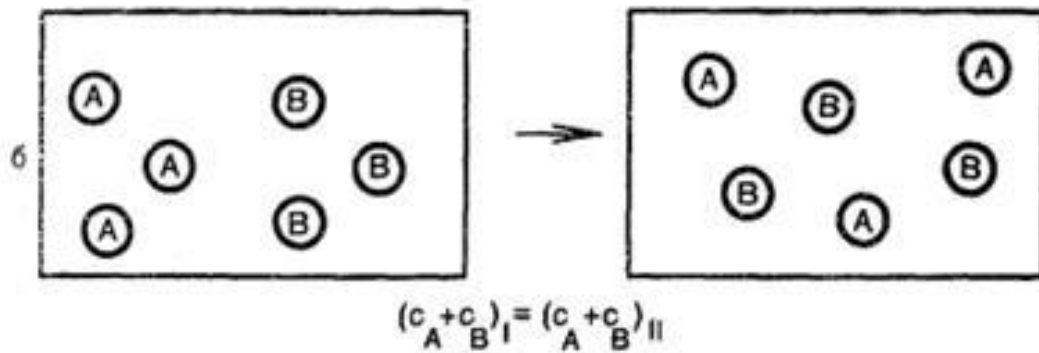
$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$$\Delta S_p = \sum n \cdot S_{298\text{обр}}^{\text{кон. в-в}} - \sum n \cdot S_{298\text{обр}}^{\text{исх. в-в}}$$

$T = \text{const}$	$T \neq \text{const}$
$\Delta S = \Delta H/T$	$\Delta S = C \cdot \ln (T_2/T_1)$ $\Delta S = 2.303 \cdot C \cdot \lg (T_2/T_1)$

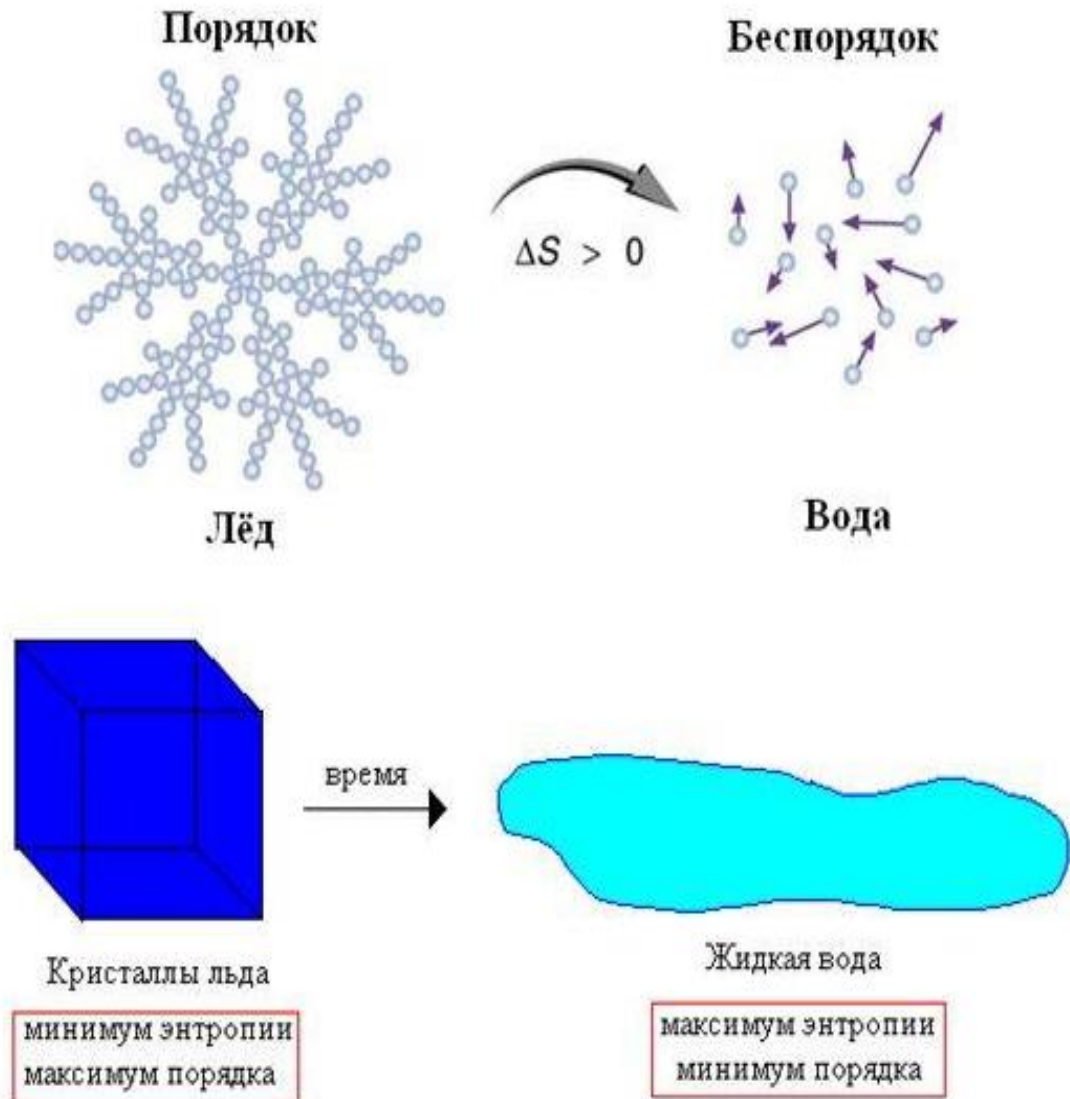


$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i v_i^2}{2} \right)_I = \sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i v_i^2}{2} \right)_{II}$$





Плавление льда – типичный пример увеличения энтропии



6. Изобарно-изотермический потенциал и возможность прогнозирования направления самопроизвольного протекания реакции

Изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* (G) - это термодинамическая функция, которая показывает направление протекания процесса

Энергия Гиббса измеренная при стандартных условиях называется *стандартной энергией Гиббса образования вещества*:

$$\Delta G_{298obr} \quad \text{или} \quad \Delta G_{298f} \quad [\text{кДж/моль}]$$

- является справочной величиной

ΔG_{298obr} простых веществ равна нулю

Процесс, протекающий с уменьшением ΔG называется *экзергоническим*

Процесс, протекающий с увеличением ΔG называется *эндергоническим*

Направление химических реакций определяется значением ΔG

Эндергонические реакции ΔG положительное	Экзергонические реакции ΔG отрицательное
1. Реакция протекает только при поступлении свободной энергии.	1. Реакция протекает самопроизвольно и сопровождается уменьшением свободной энергии.
2. Если абсолютное значение ΔG велико, то система устойчива и реакция не осуществляется.	2. Если абсолютное значение ΔG велико, то реакция идёт практически до конца (необратимая).
3. Это всегда энергетически сопряжённые реакции, т.к. им необходим приток энергии от экзергонических реакций.	3. Это энергодающие реакции, они служат источниками энергии для других реакций или процессов.
4. Анаболические реакции.	4. Катаболические реакции.

- ⊙ $\Delta G < 0$ процесс протекает в прямом направлении \longrightarrow
- ⊙ $\Delta G = 0$ система находится в равновесии \longleftrightarrow
- ⊙ $\Delta G > 0$ процесс протекает в обратном направлении \longleftarrow

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

При стандартной температуре:

$$\Delta G_p = \sum n \cdot \Delta G_{298обр} \text{ кон. в-в} - \sum n \cdot \Delta G_{298обр} \text{ исх. в-в}$$

При любой температуре:

$$G = H - T \cdot S \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Возможные направления протекания процесса:

$\Delta H < 0, \Delta S > 0$, тогда $\Delta G < 0$ всегда в прямом направлении

$\Delta H > 0, \Delta S < 0$, тогда $\Delta G > 0$ никогда в прямом направлении

$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0, \Delta S < 0 \\ \Delta H > 0, \Delta S > 0 \end{array} \right\}$
 зависит от температуры

Для нахождения T , при которой *изменится* направление протекания процесса надо рассмотреть состояние равновесия:

$$\Delta G = 0 \quad \text{или} \quad 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$T = \Delta H / \Delta S$$

Вещество	Состояние	ΔG_{298}° , обр. кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}° , обр. кДж/моль
Ag	к	0	H ₂ O	ж	-237,40
AgCl	к	-109,90	H ₂ O	г	-228,76
Al	к	0	H ₂ O ₂	ж	-120,37
Al ₂ O ₃	корунд	-1583,32	HCl	г	-94,86
Br ₂	ж	0	H ₂ SO ₄	ж	-690,75
Br ₂	г	3,14	HNO ₃	ж	-80,90
C	алмаз	2,83	NO ₂	г	-37,62
C	графит	0	N ₂ O ₄	г	-81,19
CO	г	-137,23	Na ₂ O	к	-377,38
CO ₂	г	-394,64	NaOH	к	-380,45
CH ₄	г	-50,85	NaCl	к	-384,30
C ₂ H ₂	г	166,91	O ₂	г	0
C ₂ H ₄	г	-13,10	Cu ₂ O	к	-143,09
CH ₃ OH	ж	-167,22	CuO	к	-129,46
C ₆ H ₆	ж	124,43	MnO ₂	к	-465,99
C ₆ H ₆	г	129,08	FeSO ₄	к	-820,32
Cl ₂	г	0	PtCl ₂	к	-156,74
H ₂	г	0	PtCl ₄	к	-228,28

КАЛОРИМЕТР

