

Основы химической термодинамики

Лекция

ПЛАН

- **Основные понятия химической термодинамики.**
- **Функции состояния системы.**
- **Первый закон термодинамики.**

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания об основах химической термодинамики, первом законе термодинамики.

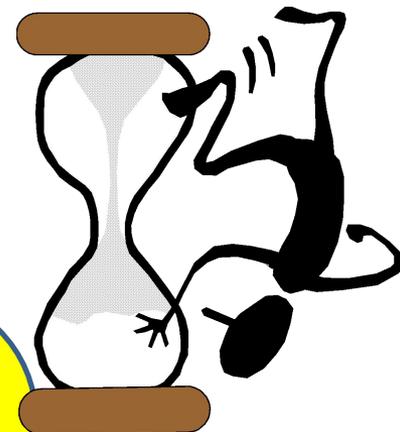
РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

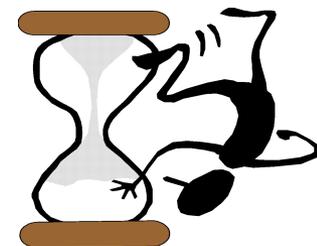
ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

Термодинамика - это наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

Основные понятия и термины

Термодинамическая система (ТД система) - это любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц, в частности молекул, отделенных от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела.





Часть объектов природы, не входящих в систему, называется средой.

Важными характеристиками системы являются масса вещества (m) и энергия (E или U).

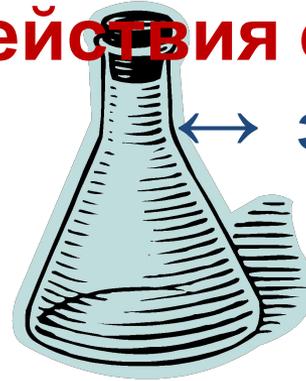


Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой



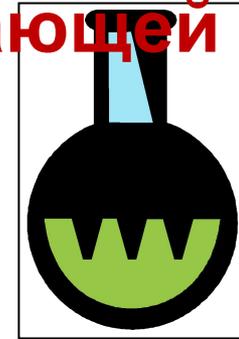
← энергия
← масса

**Открытая
система
(живой
организм)**



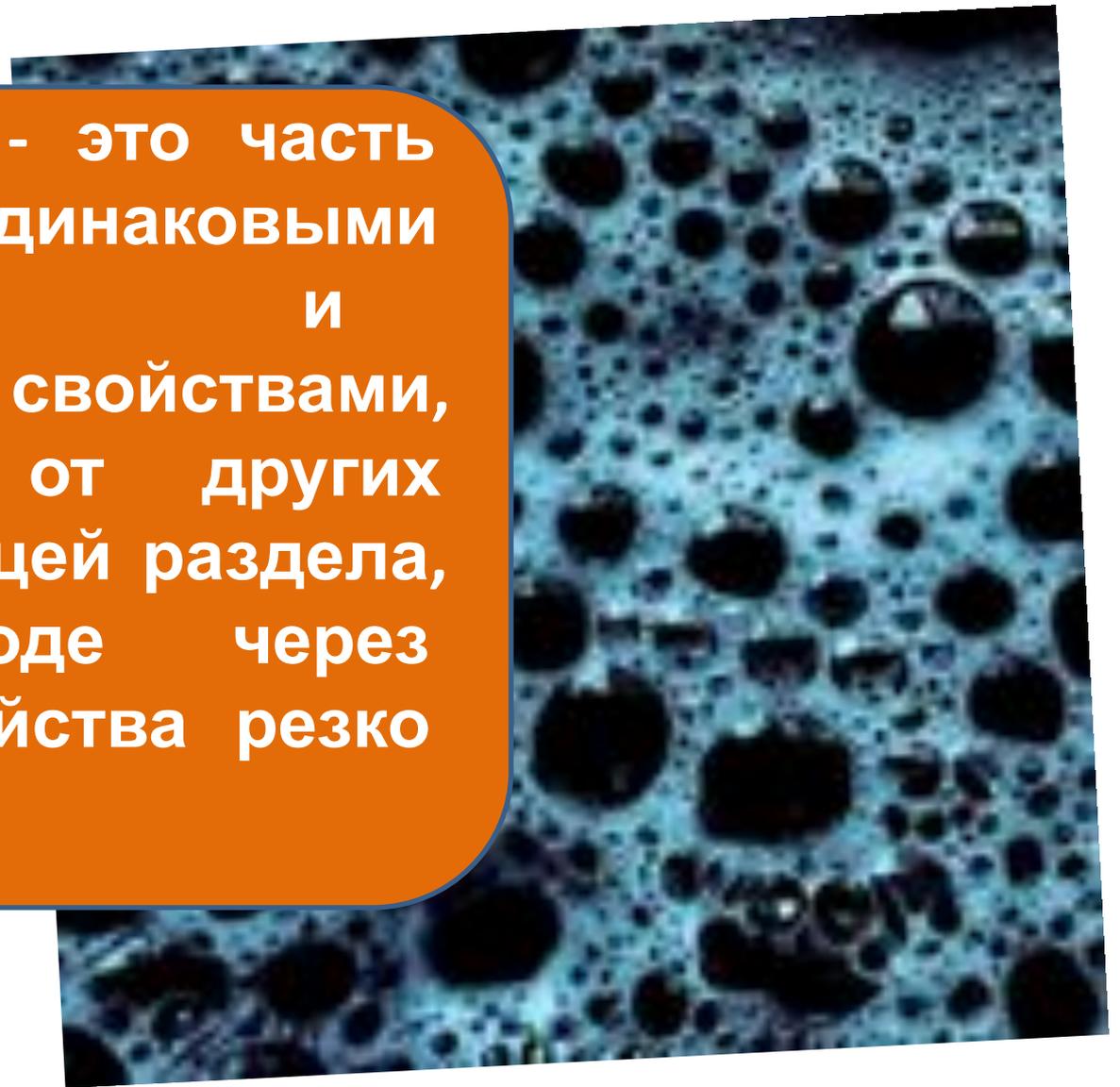
↔ энергия

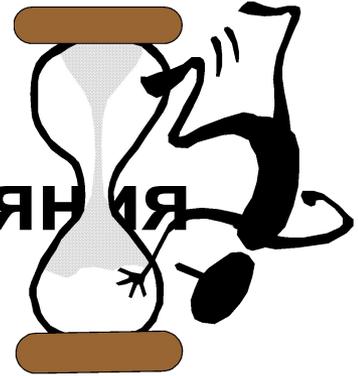
**Закрытая
система
(запаянная
ампула с
лекарством
)**



**Изолированн
ая
система
(термос)**

Фаза - это часть системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами, отделенная от других частей границей раздела, при переходе через которую свойства резко меняются.

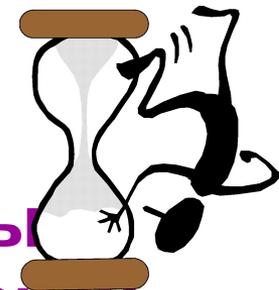




В зависимости от фазового состояния различают:

1. Гомогенные системы. Это системы, в которых все компоненты находятся в одной фазе, и в них отсутствуют границы раздела. Пример: растворы глюкозы, солей, кислот.

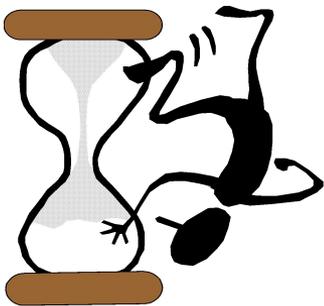
2. Гетерогенные системы. Они состоят из нескольких фаз, отделенных границей раздела. Пример: эритроциты - плазма крови, живой организм.



Термодинамическое состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы. *Качественно* характеризуется числом фаз и химическим составом, *количественно* – термодинамическими параметрами.

Для термодинамики особое значение имеет равновесное состояние системы – постоянство всех свойств в любой точке системы и отсутствие потоков массы и энергии в системе.

- Термодинамические параметры - это совокупность физических величин, определяющих состояние системы: температура (t), давление (p), объем (V), концентрация (c).
- **Функциональная зависимость термодинамических параметров выражается уравнением состояния.**
- Для газообразных систем эти параметры связаны между собой уравнением Менделеева – Клапейрона:



$$p \cdot V = n(x) \cdot R \cdot T,$$

$$n(x) = m(x) / M(x) \text{ [моль]}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$p \cdot V = \frac{m(x)}{M(x)} \cdot R \cdot T$$

Термодинамические параметры называются стандартными, если они определяются при стандартных условиях.

К стандартным условиям относят:

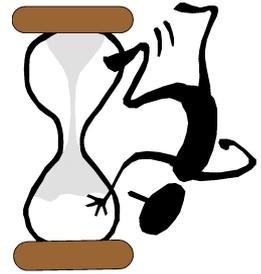
$$t = 25^{\circ}\text{C} \text{ или}$$

$$T = (t^{\circ}\text{C} + 273) = 298 \text{ K}$$

$$p = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$$

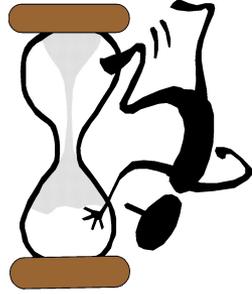
$$C(x) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$





Термодинамический процесс - переход системы из одного равновесного состояния в другое, сопровождающийся изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

Основные понятия химической термодинамики



В зависимости от того, какой из параметров состояния при протекании термодинамического процесса остается постоянным, различают следующие термодинамические процессы:

изотермический ($T = \text{const}$),

изобарный ($p = \text{const}$),

изохорный ($V = \text{const}$),

адиабатический ($Q = \text{const}$).

Функции состояния системы

В термодинамике для
определения изменения
энергии системы пользуются
различными энергетическими
характеристиками, которые
называются
термодинамическими
функциями состояния



К термодинамическим функциям системы относятся:

1. Внутренняя энергия (U).

2. Энтальпия (H).

3. Энтропия (S).

4. Энергия Гельмгольца (F).

5. Энергия Гиббса (свободная энергия) (G).

6. Химический потенциал (μ).



1. Внутренняя энергия (U)

Внутренняя энергия системы складывается из кинетической энергии движения молекул или атомов, образующих систему, потенциальной энергии их взаимодействия и внутримолекулярной энергии.



Внутренняя энергия

(U): Абсолютное значение внутренней энергии измерить

невозможно, поэтому измеряют ее приращение:

$$\Delta U_{\text{системы}} = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

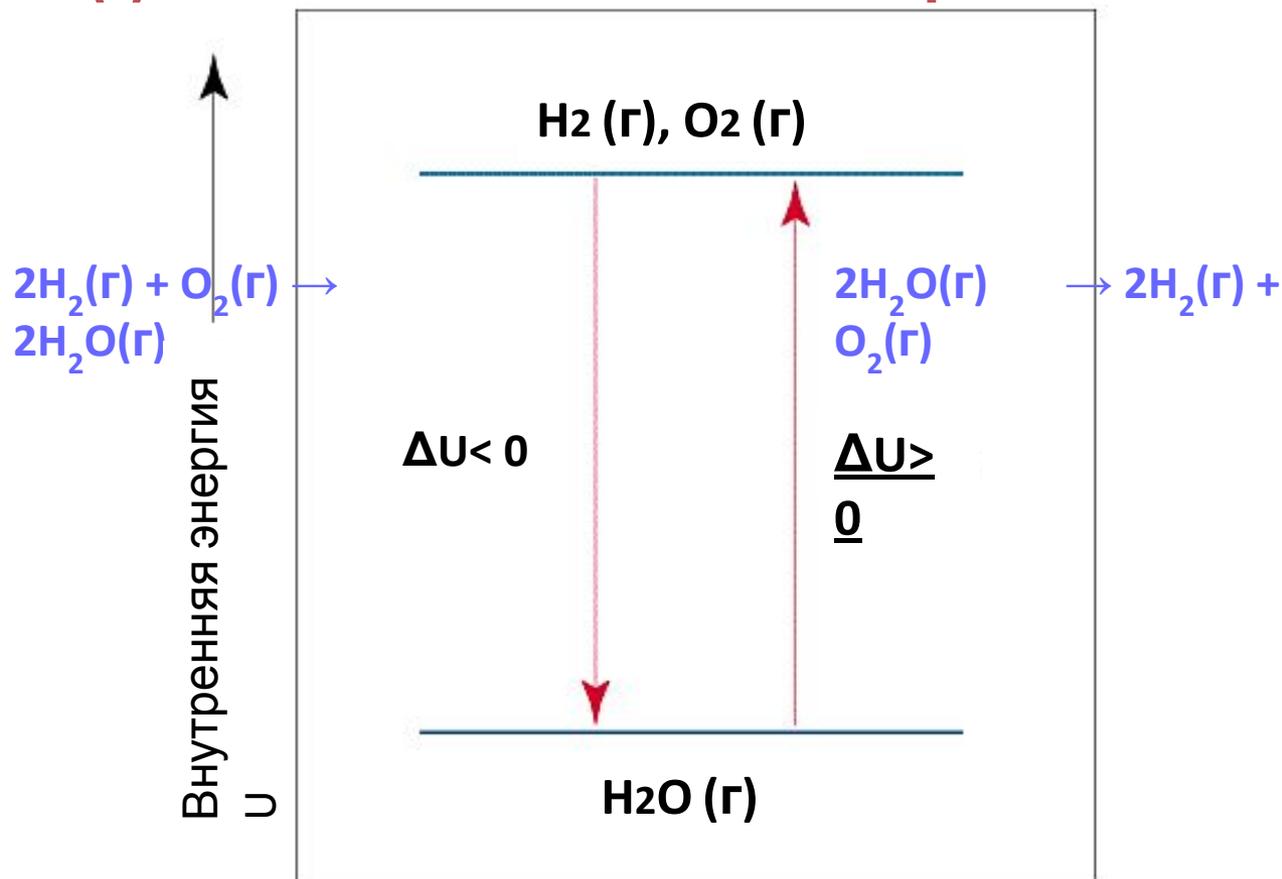
Бесконечно малое изменение U является полным дифференциалом dU .



Знак ΔU :

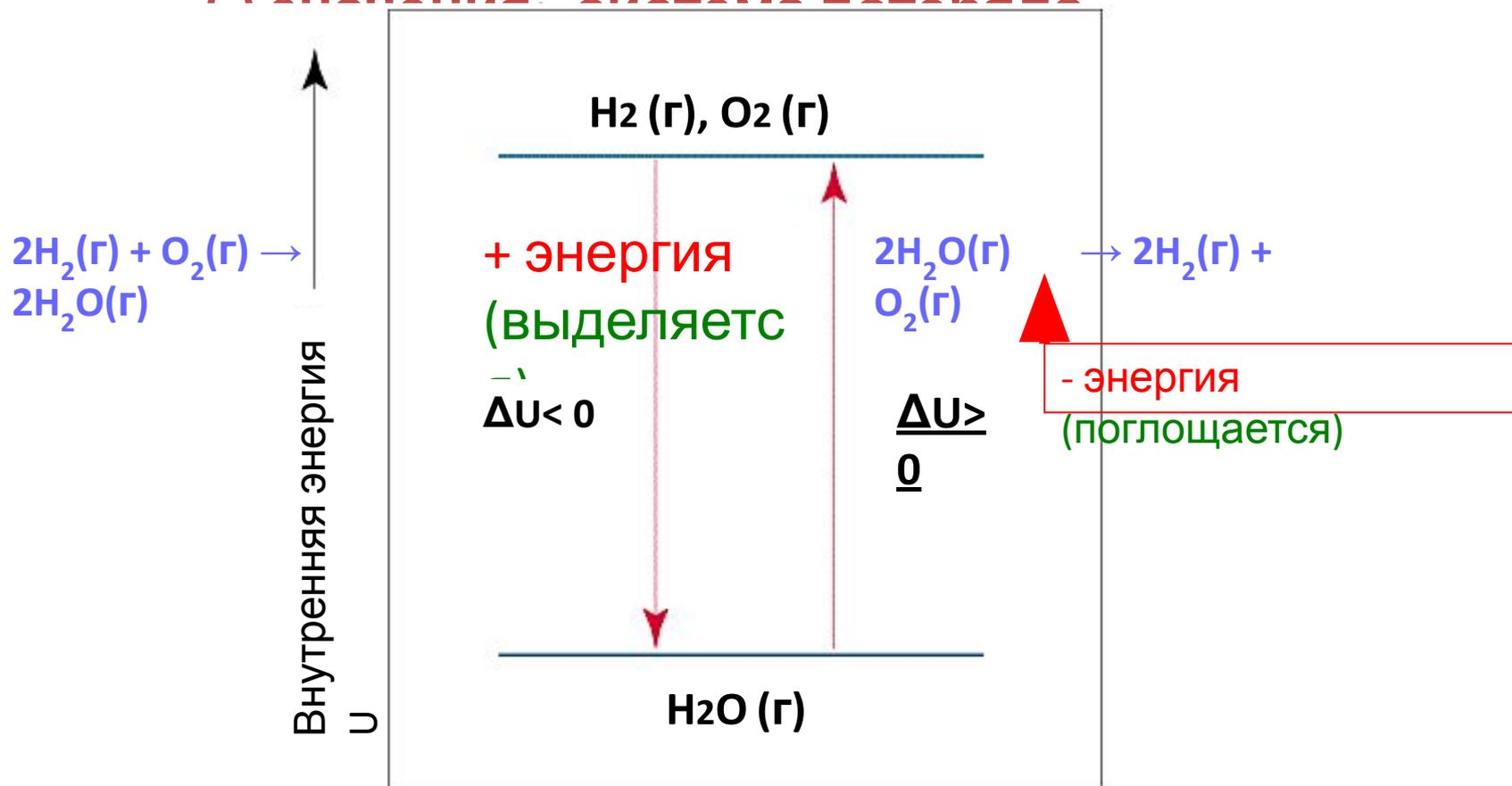
(+) значения: система получила энергию;

(-) значения: система потеряла



Знак ΔU :

(+) значения: система получила энергию;





Внутренняя энергия есть функция состояния системы, приращение которой (ΔU) равно теплоте, поступающей в систему при изохорном процессе ($\Delta V = \text{const}$).

$\Delta U = Q_v$, где Q_v - теплота изохорного процесса.

ΔU - кДж/моль или кДж· моль⁻¹



Единицы измерения энергии:

Джоуль = Дж

Так как Дж очень маленькая величина, обычно используют кДж.

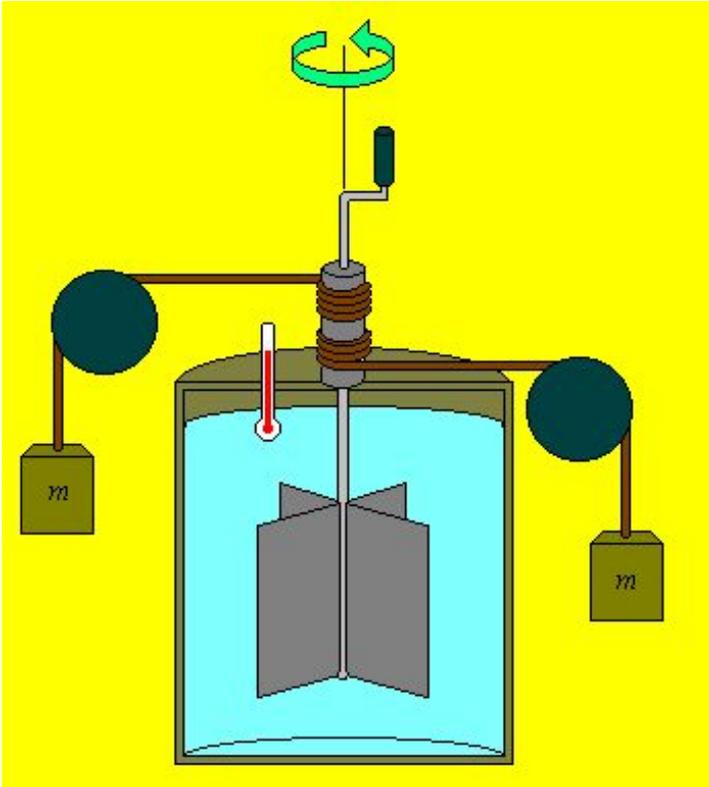
калория = кал 1 кал = 4.184 Дж

$$\frac{1 \text{ кал}}{4.184 \text{ Дж}}$$



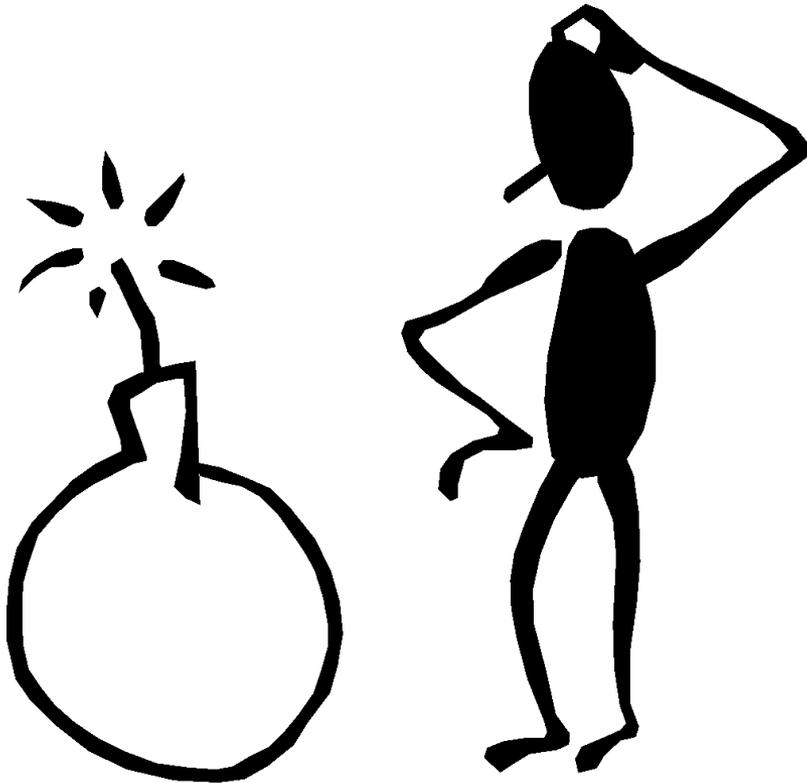
Коэффициент пересчета!

*Функции состояния
системы*



**Калория – это
количество теплоты,
необходимое для
нагревания 1 г воды на
1°C (от 14.5 to 15.5°C)**

Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики является постулатом: он не может быть доказан логическим путем, а вытекает из суммы человеческого опыта. Большая роль в обобщении эмпирического опыта при открытии закона принадлежит Г.К. Гессу, Р. Майеру, Джоулю, Гельмгольцу.

Первый закон термодинамики



Химические процессы сопровождаются изменением энергии.

Первый закон термодинамики

**Вечный двигатель
первого рода
невозможен (работа
требует энергии).**



На что расходуется теплота, подведенная к системе?

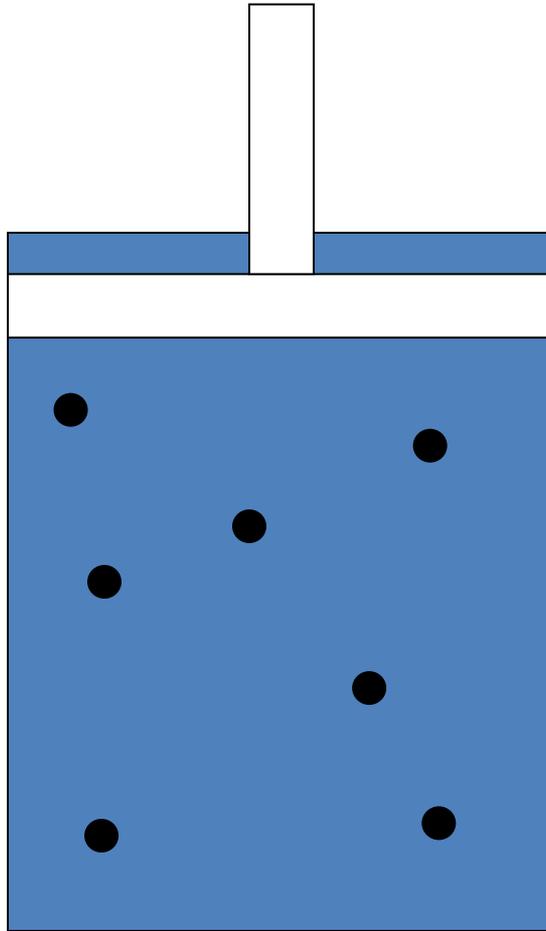


Первый закон термодинамики

Пример:

**Первая
ситуация:**

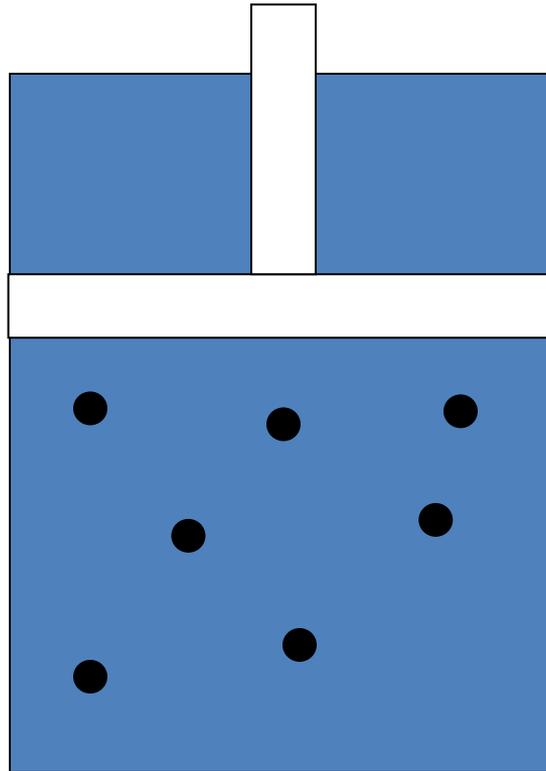
**идеальный газ
находится в
изолированно
м цилиндре с
поршнем.**



Первый закон термодинамики



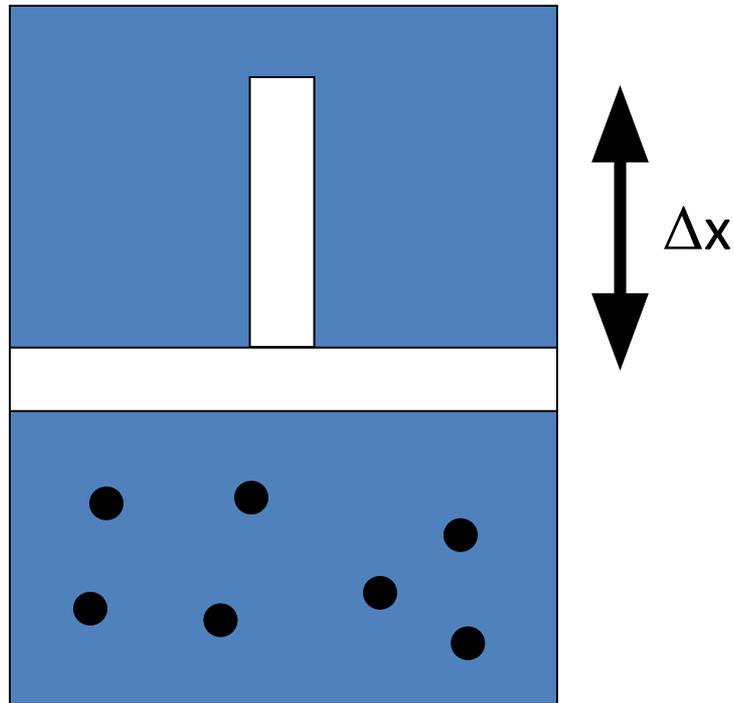
**Что
произойдет с
газом, если
поршень
будет
перемещаться
?**



Первый закон термодинамики

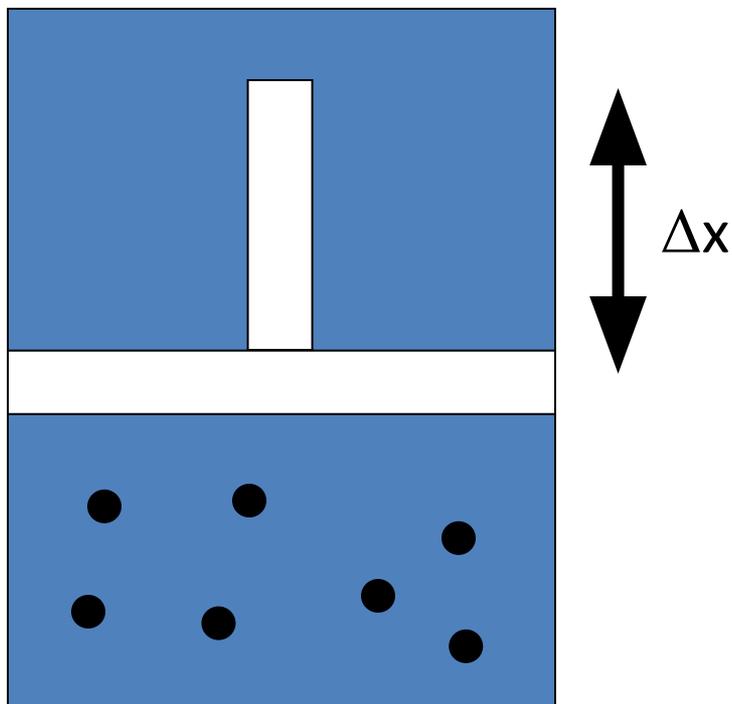
**При этом
внешние силы
совершат
работу в
продвижении
поршня:**

$$A = P \Delta V$$



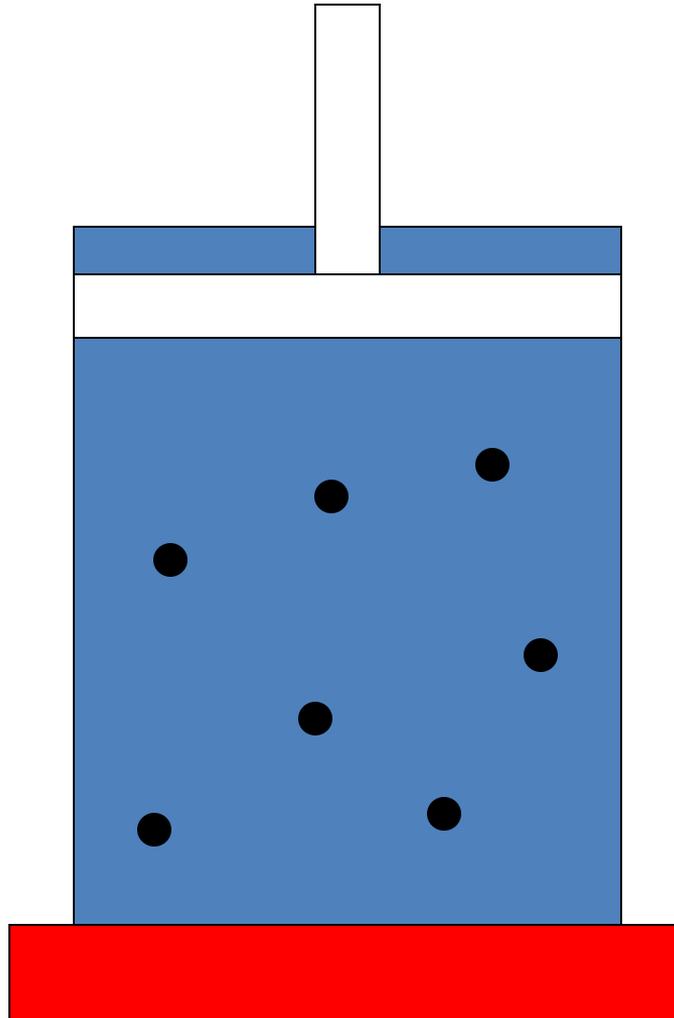
**Работа,
проделанная
над газом,
равна
изменению
внутренней
энергии газа:**

$$A = \Delta U$$



Первый закон термодинамики

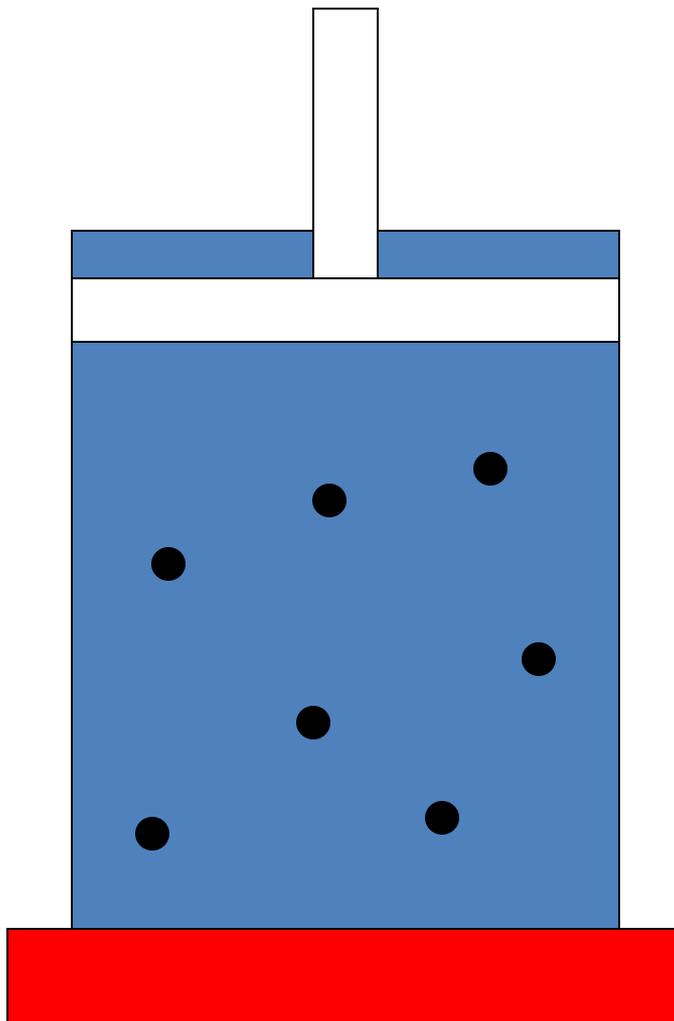
**Вторая
ситуация:
цилиндр
помещен на
горячую плиту.
Что произойдет
с газом?**



Первый закон термодинамики

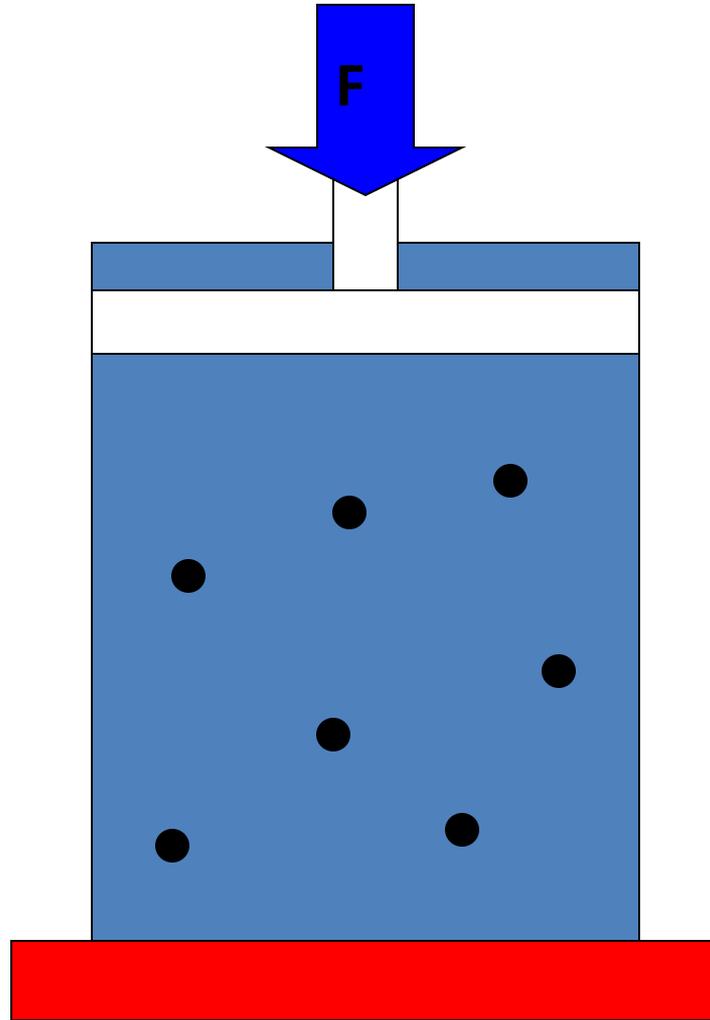
**Атомы будут
двигаться
быстрее, в
системе будет
увеличиваться
внутренняя
энергия:**

$$Q = \Delta U$$



Первый закон термодинамики

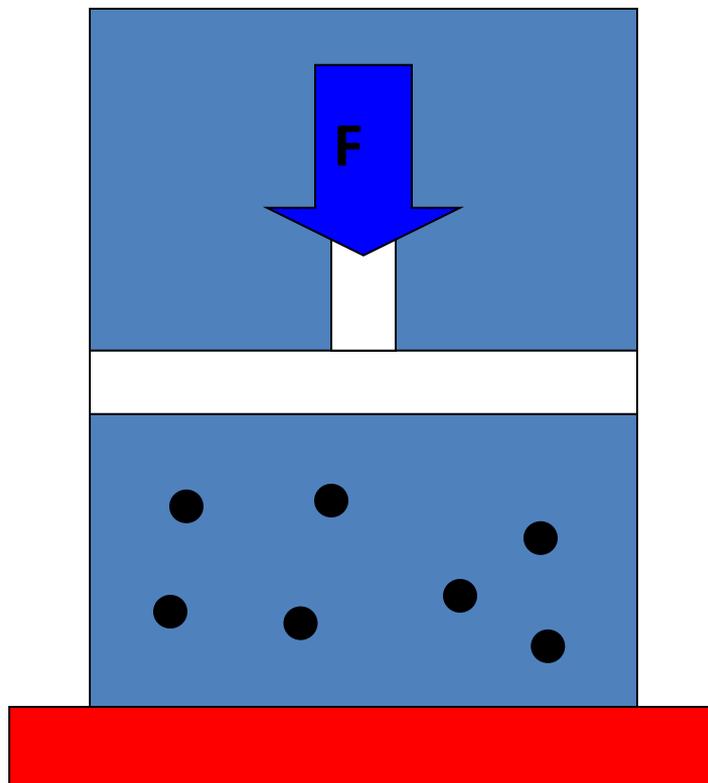
**Что
произойдет,
если к системе
одновременно
подвести
теплоту и
продвинуть
поршень?**



Первый закон термодинамики

**Подведенная
теплота будет
расходоватьсья
на увеличение
внутренней
энергии и на
совершение
системой
работы против
внешних сил:**

$$Q = \Delta U + A$$



Первый закон термодинамики

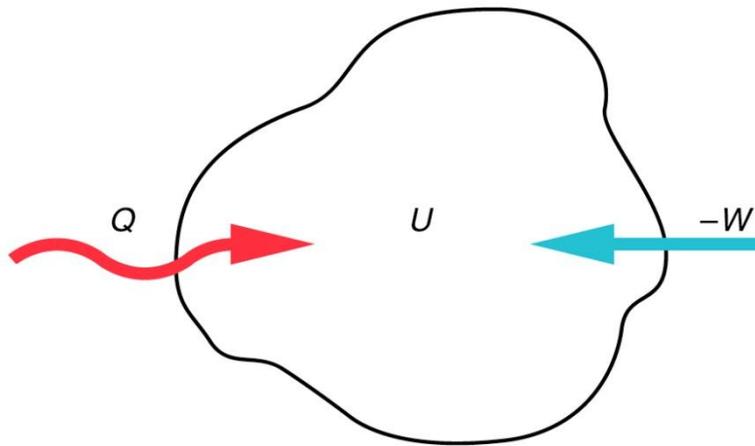
Теплота, подведенная к системе, расходуется только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

$$\pm \delta Q = dU \pm \delta A$$

(дифференциальная форма)

$$\pm Q = \Delta U \pm A$$

(интегральная форма)



Теплота и работа: приращение внутренней работы

$$\pm Q = \Delta U \pm A$$

A

Работа, совершаемая системой (+)

Внутренняя энергия системы или (-) над системой.

Теплота получаемая (+) или отданная (-) системой.

*Первый закон
термодинамики*

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается за счет убыли внутренней энергии. Поэтому для биологических систем математическую запись первого начала термодинамики представляют:



$$- Q = \Delta U - A.$$

Первый закон термодинамики

Теплота (Q) - форма передачи энергии, посредством хаотического столкновения частиц соприкасающихся систем, системы и среды.

$$Q = C \cdot \Delta T \text{ [Дж]}, \text{ где}$$

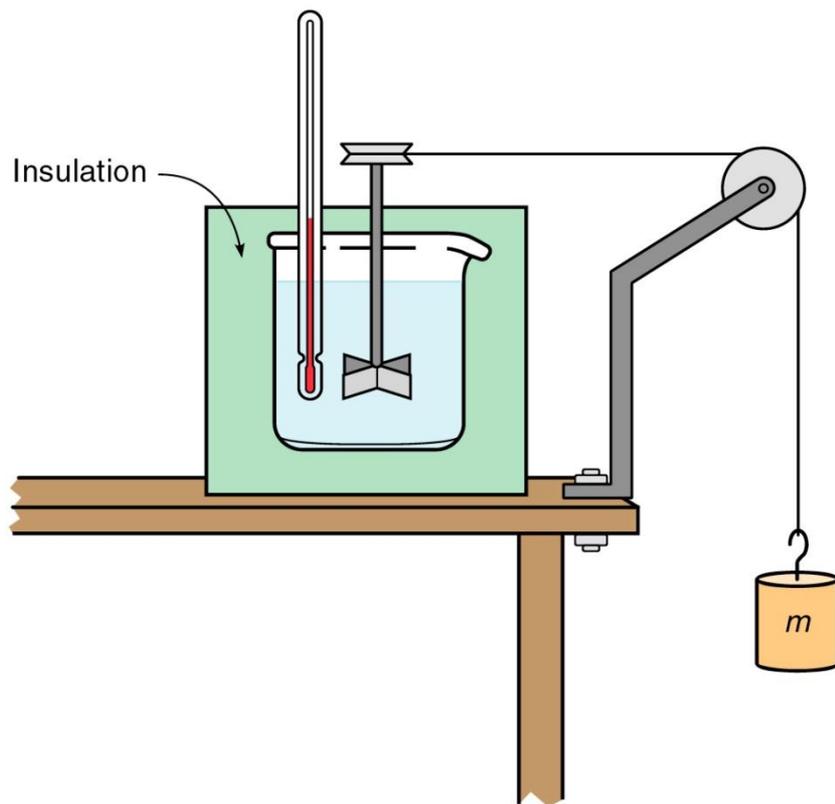
C - молярная теплоемкость [Дж моль/К].

Работа (A) - форма передачи энергии от системы в окружающую среду или другой системе, посредством упорядоченного взаимодействия частиц, вызванная преодолением сопротивления.

***Простейшей работой* является работа расширения идеального газа в цилиндре с поршнем (открытая система): $A = p \Delta V$.**

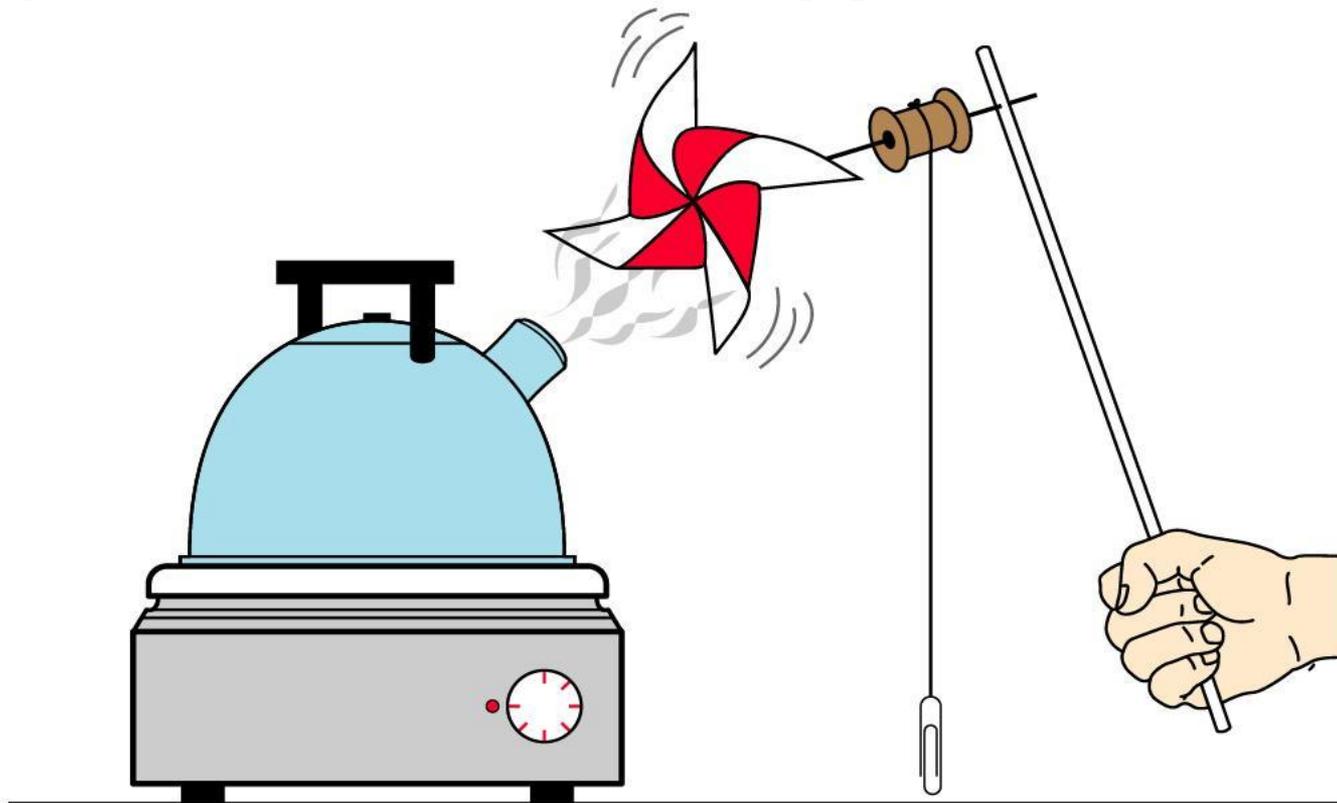
*Первый закон
термодинамики*

**Падающий груз поворачивает лопасти
вертушки в изолированном стакане воды.
Температура воды возрастает из-за
механической работы внутри системы.**



*Первый закон
термодинамики*

Пар, идущий из чайника, заставляет вертушку крутиться в обычной паровой турбине. Работа, совершаемая паром, поднимает небольшой груз.



2. Энтальпия (H)

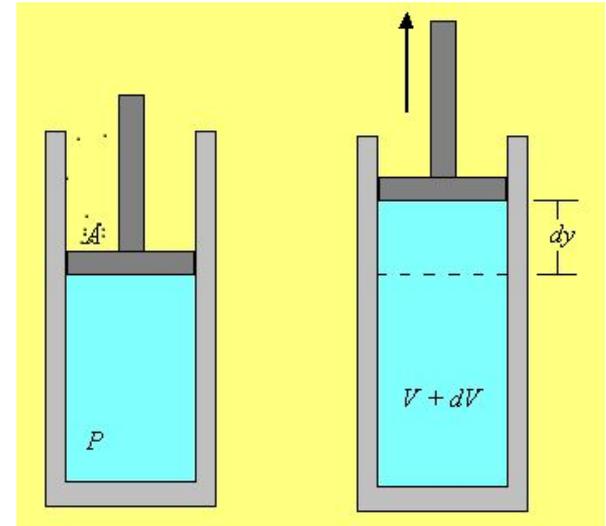
Энтальпия (от греч. entalpio - нагреваю) - это часть внутренней энергии системы, которая может совершить полезную работу.

Теплота расширения в изобарном процессе:

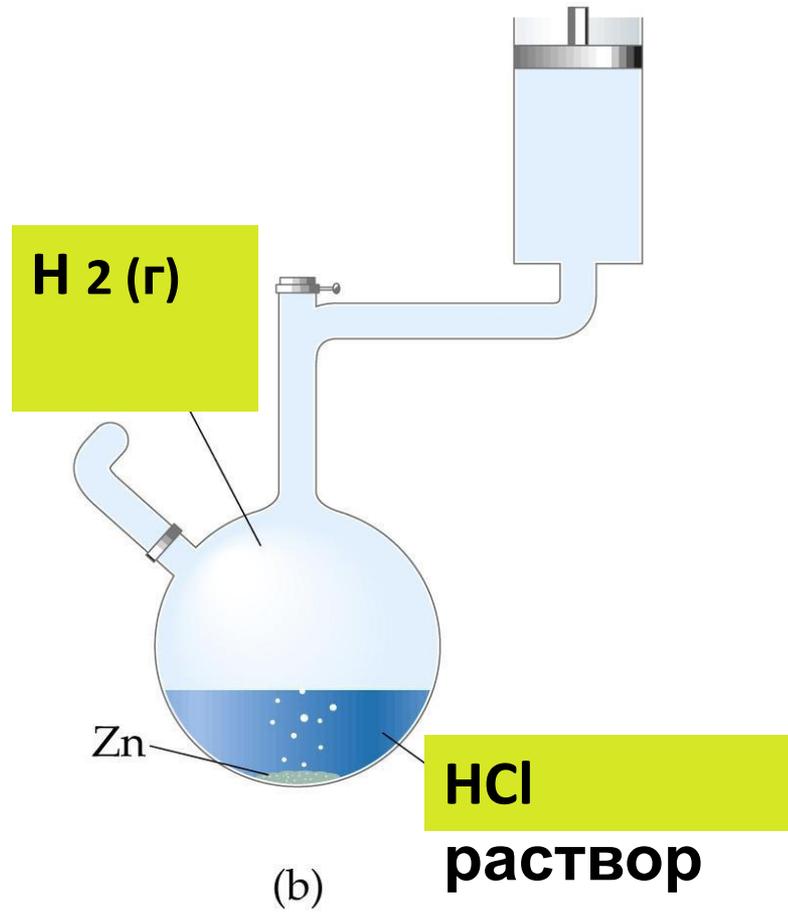
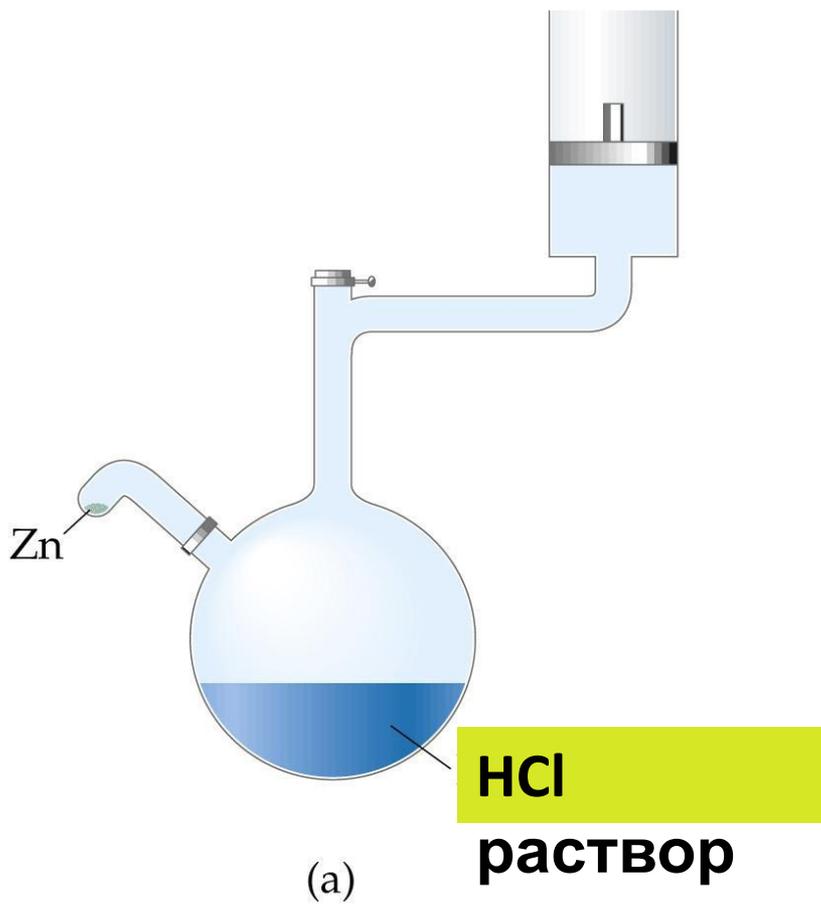
$$W = p \cdot \Delta V, \text{ где}$$

ΔV - изменение объема системы,

$$\Delta V = V_2 - V_1$$



Энтальпия



- Из первого закона ТД:

$$Q = \Delta U + A$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1), \text{ где:}$$

Q_p - теплота изобарного процесса при $p = \text{const}$;

$$U + p \cdot V = H, \text{ т. е. энтальпия,}$$

$$\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ т.е. } \Delta H = Q_p$$

Энтальпия - это функция состояния системы, приращение которой равно теплоте, поступившей в систему в изобарном процессе.

Т.к. $\Delta H = Q_p$, $\Rightarrow \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ [кДж·моль⁻¹]

Энтальпию часто называют «тепловой функцией» или «теплосодержанием» системы.