

Химическая термодинамика

Основные понятия

Химическая термодинамика рассматривает энергетические аспекты различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания.



- **Системой** называют отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.
- **Окружающая среда** – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.

Классификация систем

- по однородности: *гомогенные* и *гетерогенные*;
- в зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:



- по состоянию: *равновесные*, *стационарные* и *переходные*.

- **Т/д равновесное состояние**
характеризуется постоянством всех свойств во времени и отсутствием потока вещества и энергии в системе.
- **Стационарное состояние**
характеризуется постоянством свойств во времени и непрерывным обменом веществом и энергией между системой и окружающей средой.
- **Переходное состояние**
характеризуется изменением свойств системы во времени.

- Совокупность всех физических и химических свойств системы называют состоянием системы.
- Его характеризуют термодинамическими параметрами, которые бывают:
- *Интенсивными* – параметры, которые не зависят от массы (температура, давление, плотность, концентрация).
- Параметры, зависящие от массы, называют *экстенсивными* (объём, масса, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы).

Термодинамические процессы

- Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает протекание **термодинамического процесса**:
- Изотермический ($t = \text{const}$)
- Изохорический ($V = \text{const}$)
- Изобарический ($p = \text{const}$)

Внутренняя энергия

- Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.
- Измерить U нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения. Можно оценить лишь изменение внутренней энергии (ΔU): $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$
- Внутренняя энергия – функция состояния, т.е. не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.
- Экстенсивная величина [Дж/моль].

Теплота и работа

- *Теплота* (Q) - неупорядоченный (хаотический) вид передачи энергии.
- *Работа* (W) - упорядоченный (организованный) вид передачи энергии.
- Экстенсивные параметры [Дж/моль].
- Работа и теплота связаны с процессом и являются функциями процесса, зависят от пути процесса.

Первое начало термодинамики



$$Q = \Delta U + A$$

Формулировки

- 1. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
- 2. Энергия изолированной системы постоянна.
- 3. Вечный двигатель I рода невозможен, под которым подразумевается машина, производящая работу без затраты энергии.

- Математический вид:

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

- Количество теплоты, подведенное к системе, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Первый закон термодинамики в применении к некоторым процессам

. Изотермические процессы. $T = \text{const}$.

$$Q = \Delta U + W$$

Т.к. $U = \text{const}$, то $\Delta U = 0$. Тогда: $Q_T = W$.

2. Изохорные процессы. $V = \text{const}$.

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

Т.к. $V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$. Тогда $Q_V = \Delta U$.

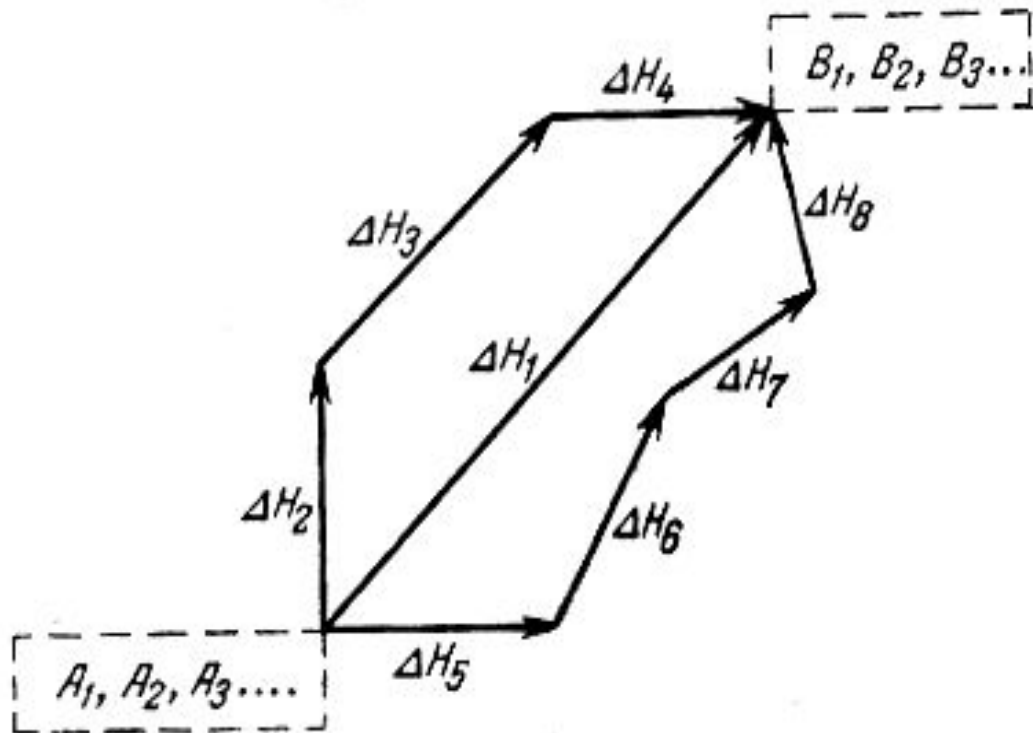
3. Изобарные процессы. $p = \text{const}$.

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H.$$

Закон Гесса

Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Г.И.Гесс (1836 г.)-
проф. Горного Института
(Петербург)

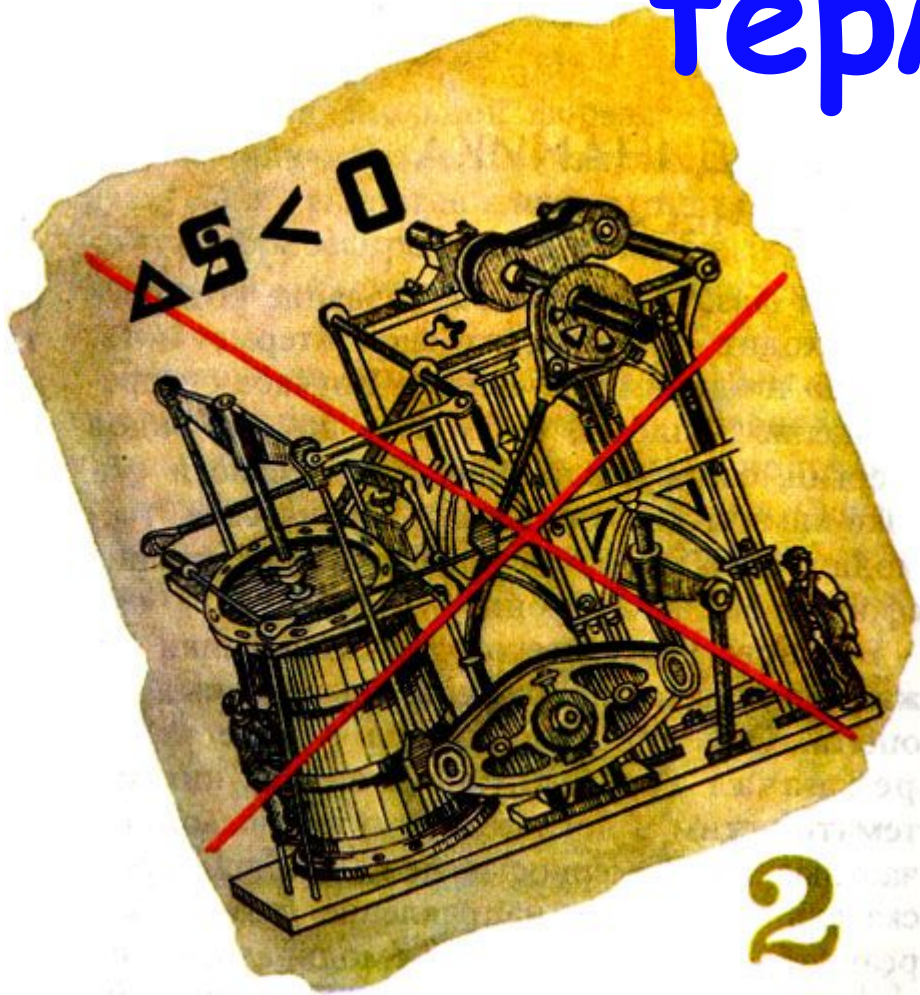


Следствия из закона Гесса.

- 1. $\Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0$
- **Стандартной энтальпией образования** соединения называют изменение энтальпии (или тепловой эффект) в процессе образования одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.
- Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии равны нулю.

- 2. $\Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0$
- **Стандартной энтальпией сгорания** называют изменение энтальпии в процессе полного сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до высших оксидов в стандартных условиях при выбранной температуре.
- Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов в устойчивых состояниях равны нулю.

Второе начало термодинамики



- I закон термодинамики дает данные лишь о тепловыделении и говорит о превращении одной формы энергии в другую.
- Второй закон термодинамики дает возможность определить направление самопроизвольного процесса и пределы его протекания.
- В термодинамическом смысле, *самопроизвольный* – это такой процесс, который совершается без внешних воздействий на систему.

Новая функция состояния:

- **энтропия** (S , Дж/моль·К) – мера беспорядка системы. Является критерием направленности процессов в изолированной системе: самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы: $dS > 0$.

Формулировки второго закона термодинамики:

- Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему (Клаузиус).
- Осуществление вечного двигателя II рода невозможно. Под вечным двигателем второго рода подразумевают тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, т.е. без передачи части ее холодильнику (В. Оствальд).

Термодинамические потенциалы

являются критерием направленности процессов в **открытой и закрытой системах**:

*энергия Гиббса ($\Delta G_{T,p} < 0$) и
энергия Гельмгольца ($\Delta A_{T,v} < 0$).*

Расчет энергии Гиббса:

1)

$$\Delta G_{p-ции T,p}^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{i,прод}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{i,исх}^0$$

2) По уравнению Гиббса – Гельмгольца:

3) По уравнению изотермы (с.у.): $\Delta \dot{G}_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$