



ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Основы термодинамики.

План

- 1. Основні поняття хімічної термодинаміки.

Основные понятия химической термодинамики

- 2. Внутрішня енергія та робота. Перший закон термодинаміки.

Внутренняя энергия и работа. Первый закон термодинамики.

- 3. Ентальпія як міра енергетичного ефекту процесу.

Энтальпия – мера энергетического эффекта процесса.

- 4. Закон Гесса і наслідки з нього.
Закон Гесса и его следствия.
- 5. Ентропія. Другий закон термодинаміки.
Энтропия. Второй закон термодинамики.
- 6. Енергія Гіббса. Напрямок протікання хімічних процесів.
Энергия Гиббса. Направление протекания химических процессов.

Термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стану рівноваги та їх залежність від різних факторів.

термодинаміка:

- Фізична (загальна);
- Технічна;
- Біохімічна;
- Хімічна.

Термодинамика изучает законы взаимных превращений разных видов энергии, равновесие и их зависимость от разных факторов

Термодинамика:

Физическая
Техническая
Биохимическая
Химическая

Хімічна термодинаміка

Химическая термодинамика

дисципліна, що
використовує
математичний апарат та
положення класичної
термодинаміки для опису
закономірностей перебігу
хімічних реакцій та
фазових переходів.

изучает превращения
одних видов энергии в
другие при
протекании
химических и
физических процессов

Термодинаміка вивчає

Термодинамика изучает:

переходи енергії з однієї форми в іншу, від однієї частини системи – до іншої;

енергетичні ефекти, що супроводжують різноманітні хімічні і фізичні процеси, їх залежність від умов протікання процесу;

можливість, напрямок і межі протікання самочинних (без затрат енергії) процесів за заданих умов.

переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой

энергетические эффекты разных химических и физических процессов;

возможность и направление самопроизвольного протекания процесса

1. Основні поняття **Основные понятия**

Термодинамічна система -

сукупність тіл, що взаємодіють між собою і відмежовані від оточуючого середовища реальною або уявною оболонкою.



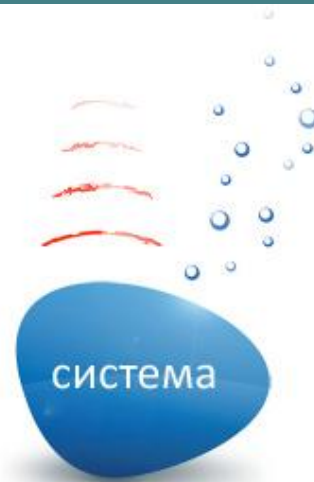
Термодинамическая система –

тело или группа взаимодействующих тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.



Види систем

Відкриті - обмін і
масою и енергією



Открытые -
обмениваются и
массой и энергией

Закриті - обмін
тільки енергією



Закрытые –
обмениваются
только энергией

Ізольовані -
немає обміну



Изолированные –
нет обмена



Фаза

сукупність усіх
однорідних частин
системи, що мають
однакові властивості і
відокремлені від інших
частин системи
поверхнею поділу

Однофазові системи –
гомогенні

Багатофазові системи –
гетерогенні

Совокупность
однородных частей
системы с одинаковыми
свойствами, которые
отделены от других
частей системы
границей

Однофазовые системы-
гомогенные

Многофазовые системы-
гетерогенные

Термодинамічні параметри стану – Термодинамические параметры состояния

Параметри – це показники,
що характеризують стан
системи

***екстенсивні
параметри*** -

залежать від кількості
речовини в системі: m , V ...

інтенсивні параметри
не залежать від кількості
речовини в системі: P , t , ρ ...

Параметры – показатели,
которые описывают состояние
системы

экстенсивные параметры

зависят от количества
вещества в системе

интенсивные параметры

не зависят от количества
вещества в системе

Процес -

Зміна одного чи кількох параметрів системи

Изменение одного или нескольких параметров системы

Процеси :

- Ізотермічні (при сталій температурі);
- Ізобарні (при сталому тиску);
- Ізохорні (при сталому об'ємі);

Процессы:

Изотермические
(постоянная температура)
Изобарные
(постоянное давление)
Изохорные
(постоянный объем)

ФУНКЦІЇ СТАНУ (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса)

Функции состояния (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса)

Особливості Функцій
Стану (ФС):

зміна ФС визначається її початковим і кінцевим станом і не залежить від шляху переходу системи від початкового стану до кінцевого – **Закон Гесса**.

Особенности функций
состояния

изменение ФС определяется начальным и конечным состоянием – **Закон Гесса**

$$\Delta \Phi C = \Phi C_2 - \Phi C_1$$

Энергия – способность совершать работу.

КИНЕТИЧЕСКАЯ

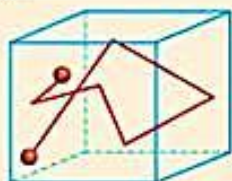
ЭНЕРГИЯ

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ

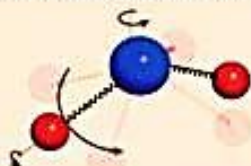
Перемещение
в пространстве

Внутренняя энергия
химической системы

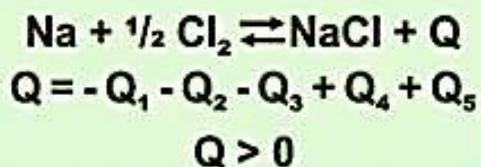
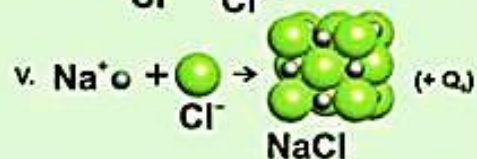
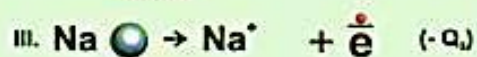
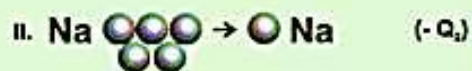
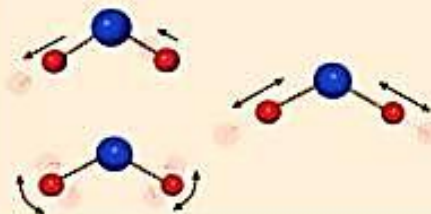
Энергия
взаимодействия
частиц



Вращательное движение



Колебательные движения



ЭНЕРГИЯ

ИОНИЗАЦИИ

АТОМИЗАЦИИ

РАЗРУШЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ

РАЗРЫВА
ХИМИЧЕСКОЙ
СВЯЗИ

2. Внутрішня енергія

Внутренняя энергия

ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ системи (U)

– загальний запас енергії
всіх частинок системи

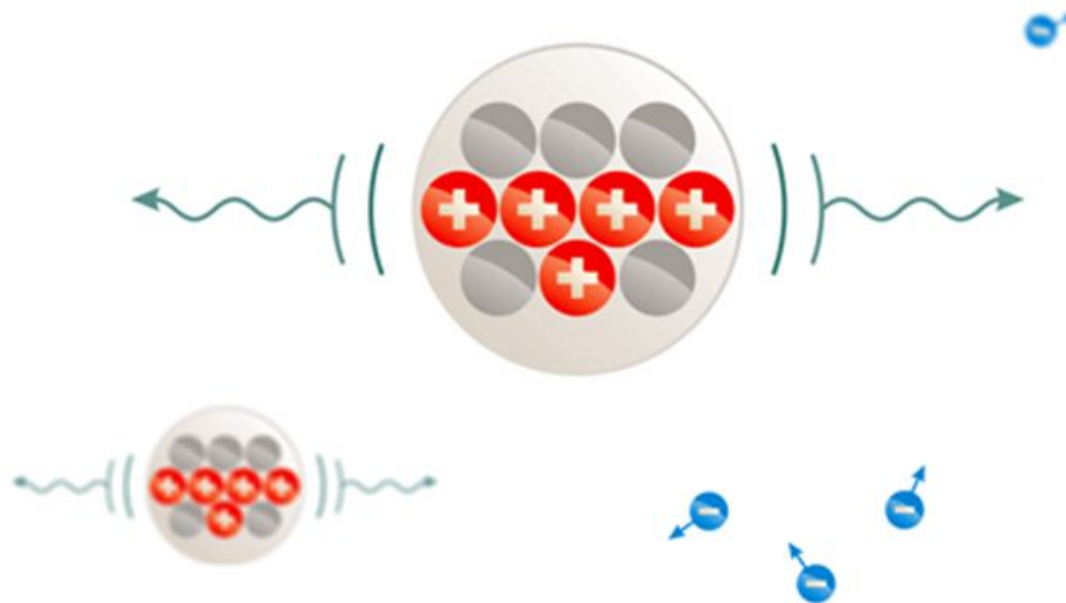
але без врахування
кінетичної E тіла в цілому
і потенціальної енергії
положення.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ системы (U)

общий запас энергии всех
частиц системы.

Без учета кинетической
энергии тела и
потенциальной энергии
положения

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Енергія атомних ядер і електронів – основа внутрішньої енергії системи

Энергия атомных ядер и электронов — основа внутренней энергии системы

форми обміну енергією

формы обмена энергией

1) **Робота** — спосіб передачі енергії пов'язаний зі зміною зовнішніх параметрів системи

$$A = P\Delta V$$

Передача енергії на макрорівні

Работа А — форма передачі енергии от одного тела к другому при упорядоченном перемещении частиц вещества



2) **Теплота Q** – спосіб передачі без змін зовнішніх параметрів (теплообмін).

Теплота Q — форма передачі енергії от одного тела к другому при наличии между ними разности температур



Форми передачі теплоти

Передача енергії на мікрорівні – виділяється чи поглинається при переході з одного стану в інший

Теплота і робота – функції процесу

Хімічні реакції



Екзотермічні



Ендотермічні

Перший закон термодинаміки

Первый закон термодинамики

- Теплота, яку отримує система витрачається на зміну внутрішньої енергії і на виконання роботи

Теплота, которую получает система расходуется на изменение внутренней энергии и на работу

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

Ентальпія Н

характеризує теплові ефекти процесів при постійному тиску.

Фізичний смисл Н: якщо система оточена пружним середовищем (газом, рідиною), то додатково до внутрішньої енергії, система має певний запас потенціальної енергії ($p \cdot V$), що протидіє оточуючому середовищу і його прагненню стиснути систему

характеризует
тепловые
эффекты
процессов при
постоянном
давлении



Стандартні умови стандартные условия

Порівняння енергетичних ефектів різних процесів проводять для рівної кількості речовин, частіше 1 моль, і при однакових умовах - стандартні умови:

- тиск 101325 Па (1 атм),
- температура 298 К (25 °С).

Тепловий ефект реакцій за стандартних умов позначають

ΔH°_{298} або ΔH°

Сравнение энергетических эффектов разных реакций проводят для 1 моль и при стандартных условиях:

давление 101325 Па (1 атм), температура 298 К (25 °С).

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях

ΔH°_{298} или ΔH°

Стандартна ентальпія утворення

стандартная энтальпия образования

тепловий ефект
реакції утворення 1
моля речовини з
простих речовин при
стандартних умовах
(кДж/моль)

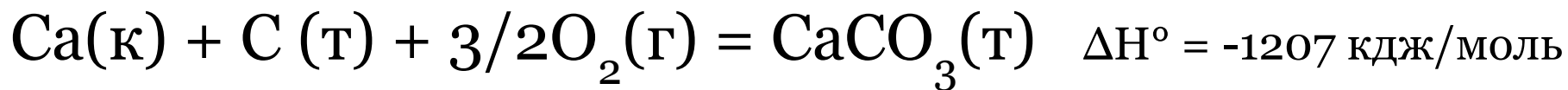
тепловой эффект
реакции образования
1 моль вещества из
простых веществ при
стандартных условиях

Стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю.

Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю

Проста речовина - це речовина, молекули якої складаються з одного виду атомів і знаходяться в агрегатному стані, стійкому при 25°C. Наприклад:

для O_2 , H_2 , Fe, S... $\Delta H^\circ_{\text{утв}} = 0$



Рівняння хімічної реакції з
вказівкою теплового ефекту
називають

термохімічним рівнянням

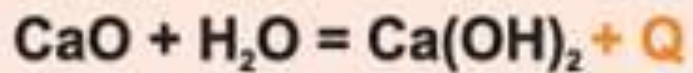
Уравнение в котором
указывается тепловой
эффект называется
**термохимическим
уравнением**

В **екзотермічних** реакціях
теплота виділяється: **$Q > 0$,**
 $\Delta\text{H} < 0$

В **экзотермических**
реакциях **теплота**
выделяется: **$Q > 0$, $\Delta\text{H} < 0$**

В **ендотермічних** реакціях
теплота поглинається: **$Q < 0$,**
 $\Delta\text{H} > 0$

В **эндотермических**
реакциях **теплота**
поглощается: **$Q < 0$,**
 $\Delta\text{H} > 0$



**ФАКТОРЫ,
влияющие на
ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ**

ПРИРОДА
ВЕЩЕСТВ

МАССА
ВЕЩЕСТВ

ТЕМПЕРАТУРА

АГРЕГАТНОЕ
СОСТОЯНИЕ

АЛЛОТРОПНАЯ
МОДИФИКАЦИЯ

3. Ентропія (S)- міра невпорядкованості, хаосу в системі.

Энтропия (S) - мера беспорядка в системе



Ентропія зростає при фазових переходах типу:

т - р (плавлення),

р - г (випаровування).



Ентропія будь-якої речовини при стандартних умовах називається стандартною ентропією

энтропия любого вещества при стандартных условиях - стандартная энтропия

значення S°_{298} [Дж/(К·моль)] наведено в довіднику:
ПРИКЛАД: S° , Дж/(К·моль)

$\text{H}_2\text{O}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(р)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
39	70	189

Для всіх речовин, у тому числі для простих, що знаходяться в будь-якому агрегатному стані $S > 0$.

Для всех веществ (S)

II закон термодинаміки

Р. Клаузіус 1850 р.

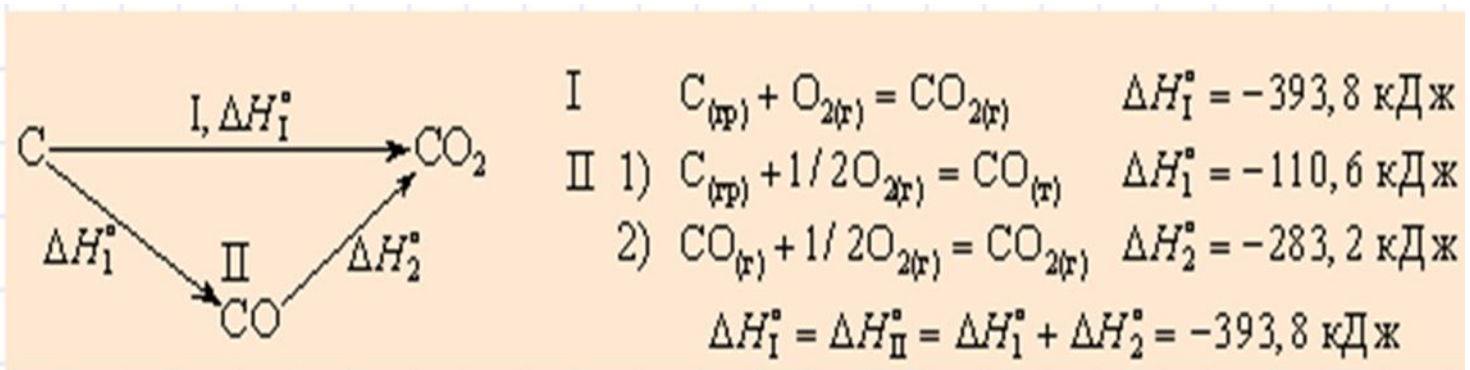
Будь-яка ізольована система представлена сама собі змінюється в напрямку такого стану, який характеризується більшим значенням ентропії

Любая изолированная система изменяется в направлении состояния с большим значением энтропии.

4. Закон Гесса:

Тепловий ефект залежить тільки від стану вихідних і кінцевих продуктів, і не залежить від шляху процесу, тобто від числа і характеру проміжних стадій.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начальных веществ и продуктов, не зависит от пути перехода



Наслідки з закону Гесса

следствия из закона Гесса

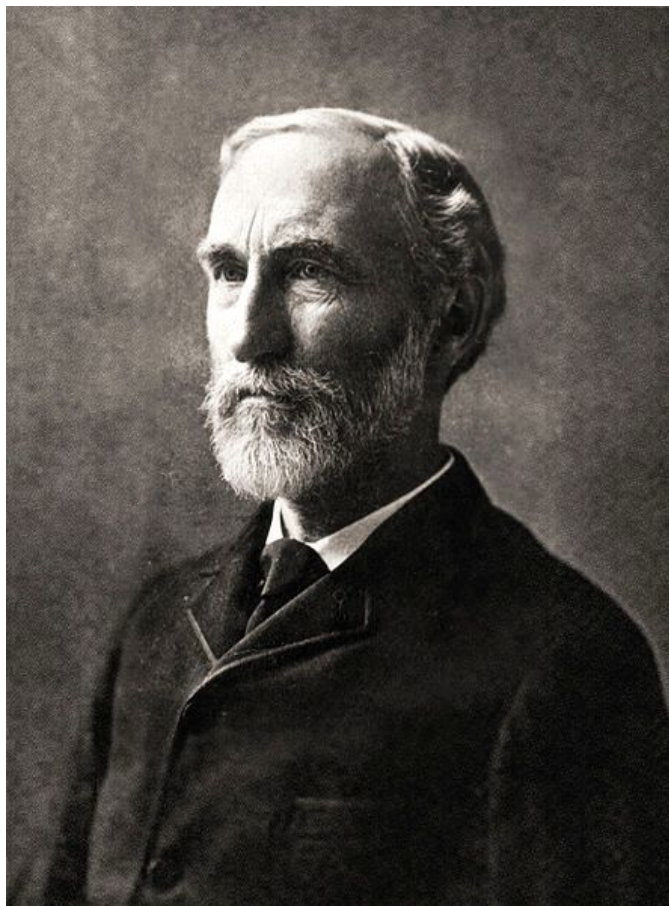
Тепловий ефект будь-якої реакції можна розрахувати, знаючи ентальпії утворення, або ентальпії згоряння всіх учасників реакції:

Тепловой эффект любой реакции можно определить, зная энтальпии образования или сгорания всех участников реакции

$$1. \Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{утв. продуктів}} - \sum n_i \Delta H_{\text{утв. почат. реч-н}}$$

$$2. \Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{згор. поч. реч-н}} - \sum n_i \Delta H_{\text{згор. продуктів}}$$

6. ЕНЕРГІЯ ГІББСА



- У 1901 Гіббса було нагороджено - Медаллю Коплі Королівського товариства Лондона, за те, що він був
- *«першим, хто застосував другий закон термодинаміки для вичерпного розгляду відносин між хімічною, електричною і термічною енергією і об'ємом зовнішньої роботи».*
- Ця цитата підсумовує найбільший науковий внесок Гіббса.

Для оцінки **можливості** протікання **хімічної реакції** було запропоновано **ізобарно-ізотермічний потенціал G**, який назвали **енергією Гіббса**.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Для определения **возможности** протекания **реакции** используют **изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) G**

**Самовільно
протікають реакції -
 $\Delta G < 0$.**

Збільшення енергії
Гіббса - ($\Delta G > 0$) -
свідчить про
неможливість
самовільного здійснення
процесу в даних умовах.
Можливий зворотний
процес.

Якщо ($\Delta G = 0$),
система знаходиться в
стані **термодинамічної**
рівноваги.

**Самопроизвольно
протекают
реакции $\Delta G < 0$.**

**$\Delta G > 0$ не возможна
самопроизвольная
реакция**

$\Delta G = 0$
**Термодинамическое
равновесие**