

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

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

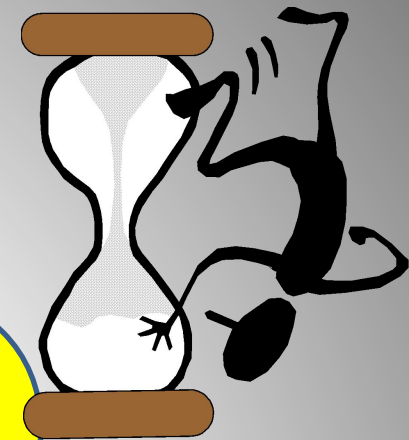
РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

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

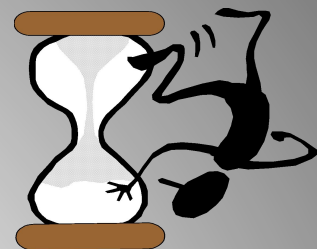


Термодинамика - это наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии в форме теплоты и работы.

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.



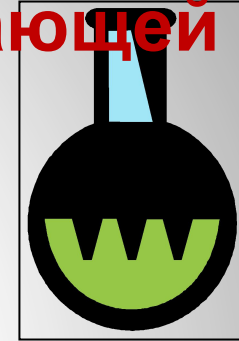
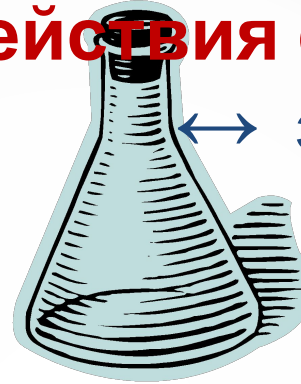
**Часть объектов природы, не
входящих в систему, называется
средой.**

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



Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой

← энергия
масса

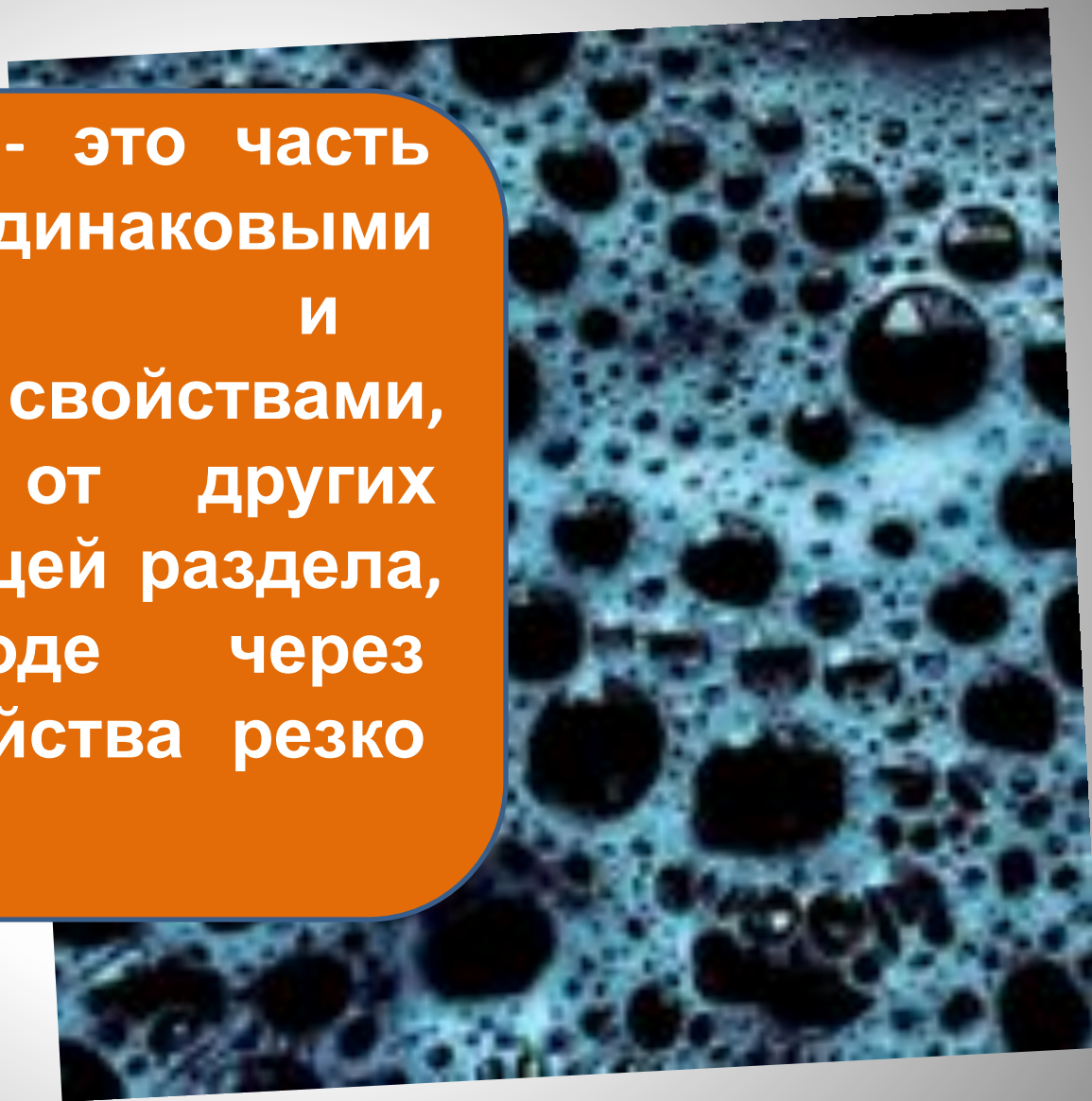


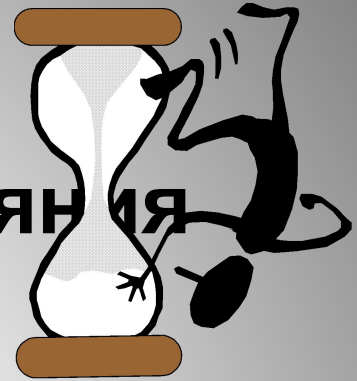
**Открытая
система
(живой
организм)**

**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.

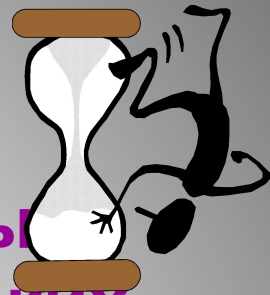




В зависимости от фазового состояния различают:

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:



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

$$n(x) = m(x) / M(x) \text{ [моль]}$$

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

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

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.



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:

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

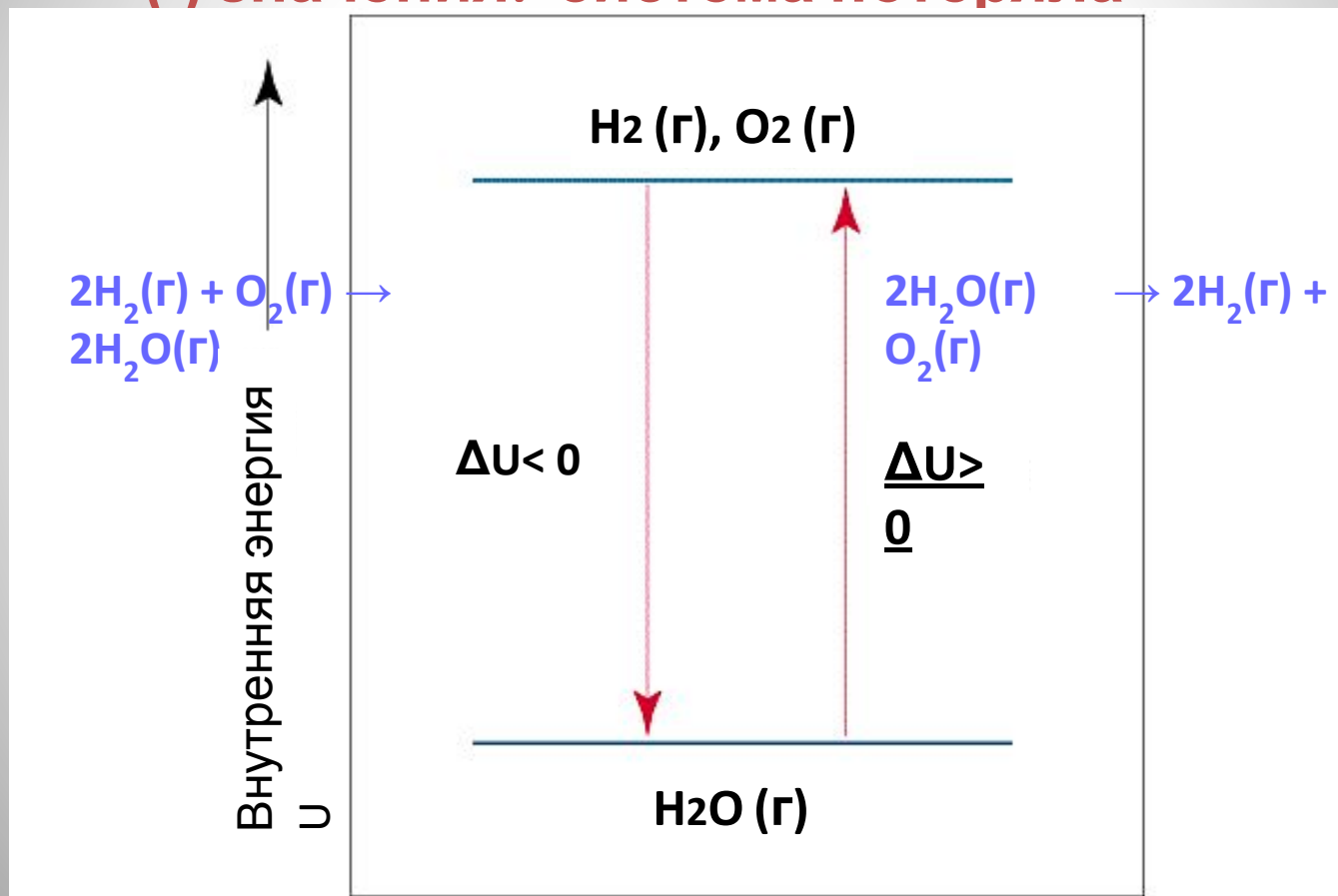
Бесконечно малое изменение U является
полным дифференциалом dU .



Знак ΔU :

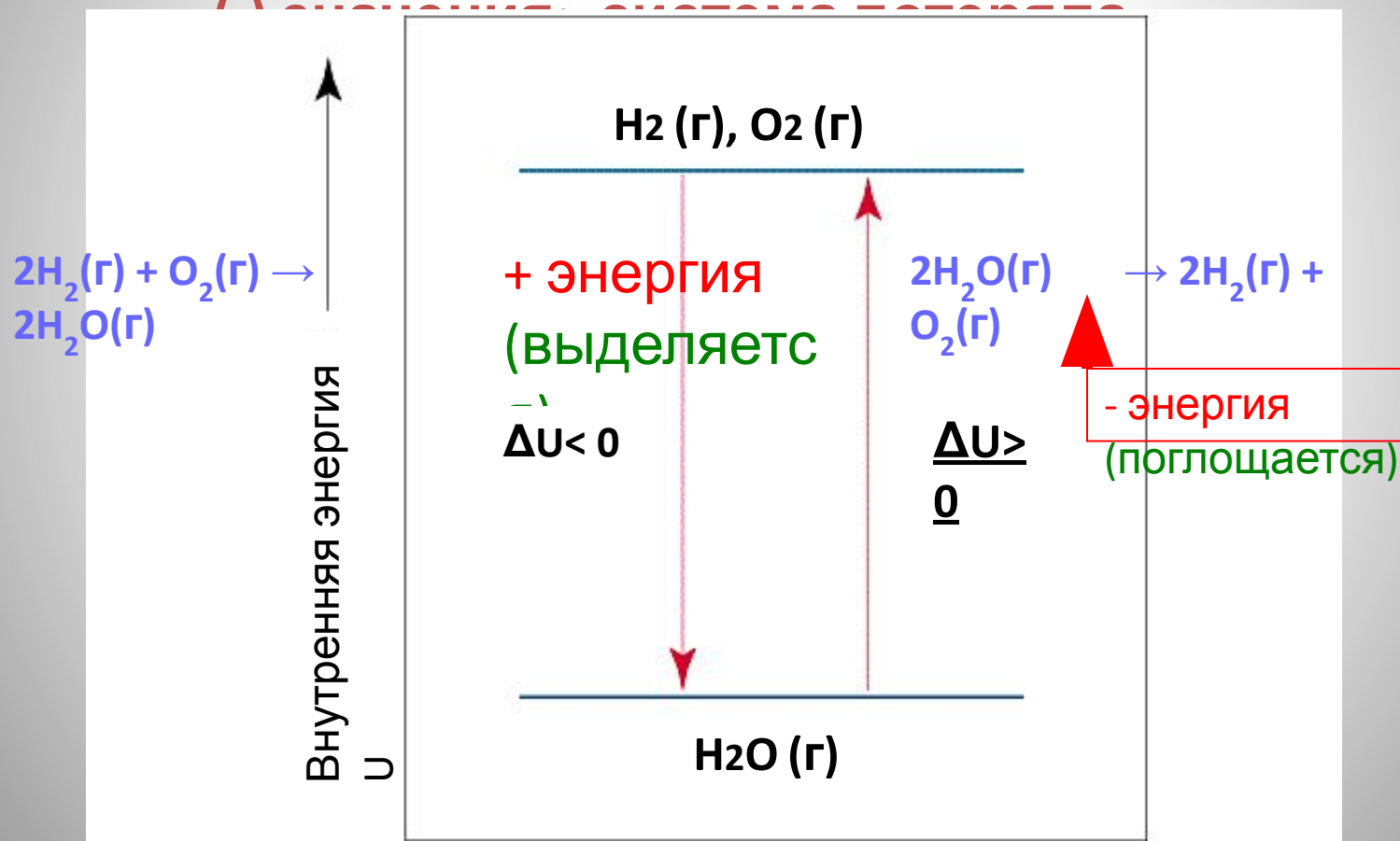
(+) значения: система получила энергию;

(-) 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.

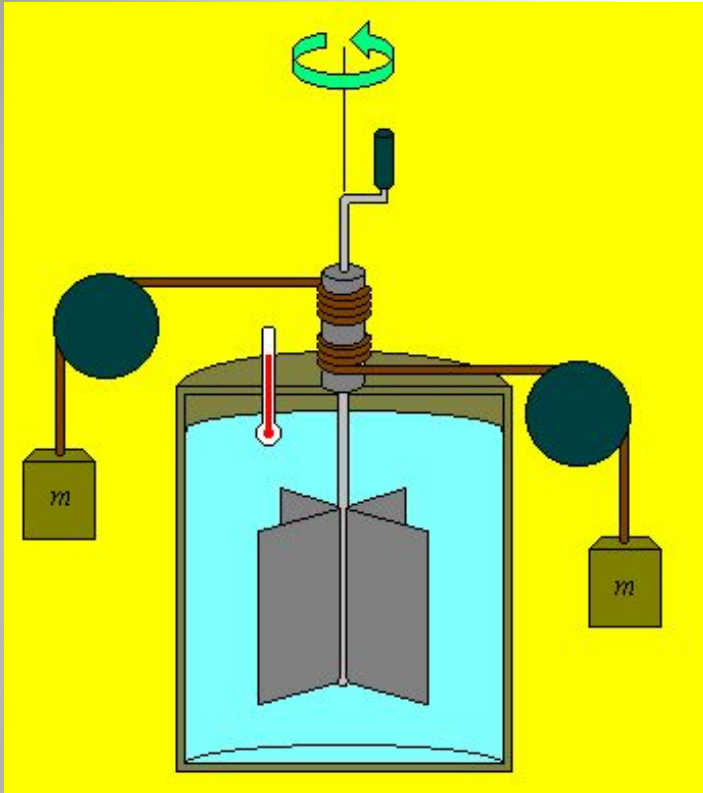
калория = кал 1 кал = 4.184
Дж

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



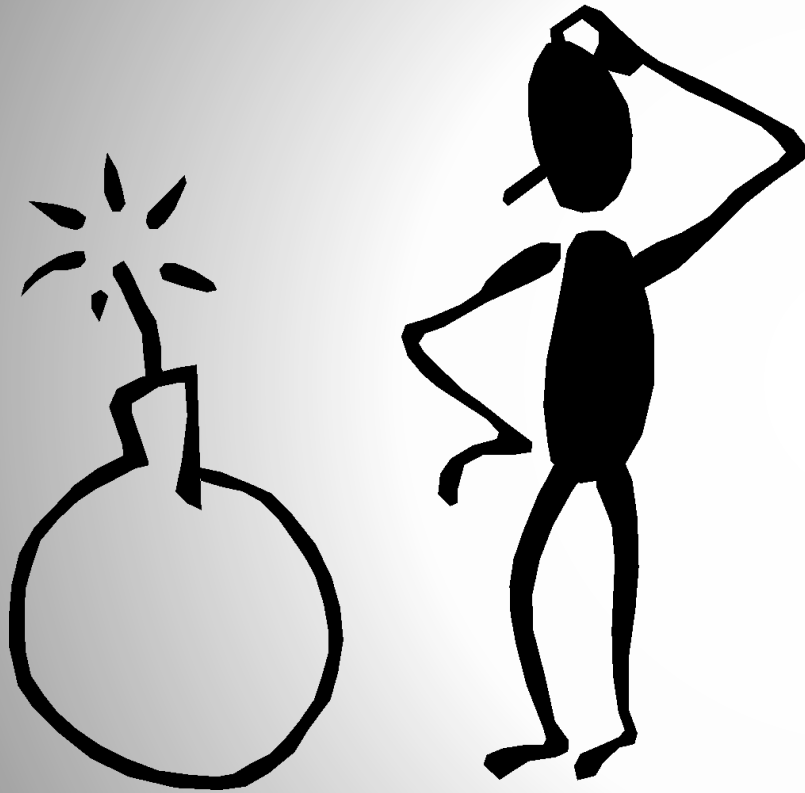
Коэффициент
пересчета!

*Функции состояния
системы*



**Калория – это
количество теплоты,
необходимое для
нагрева 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

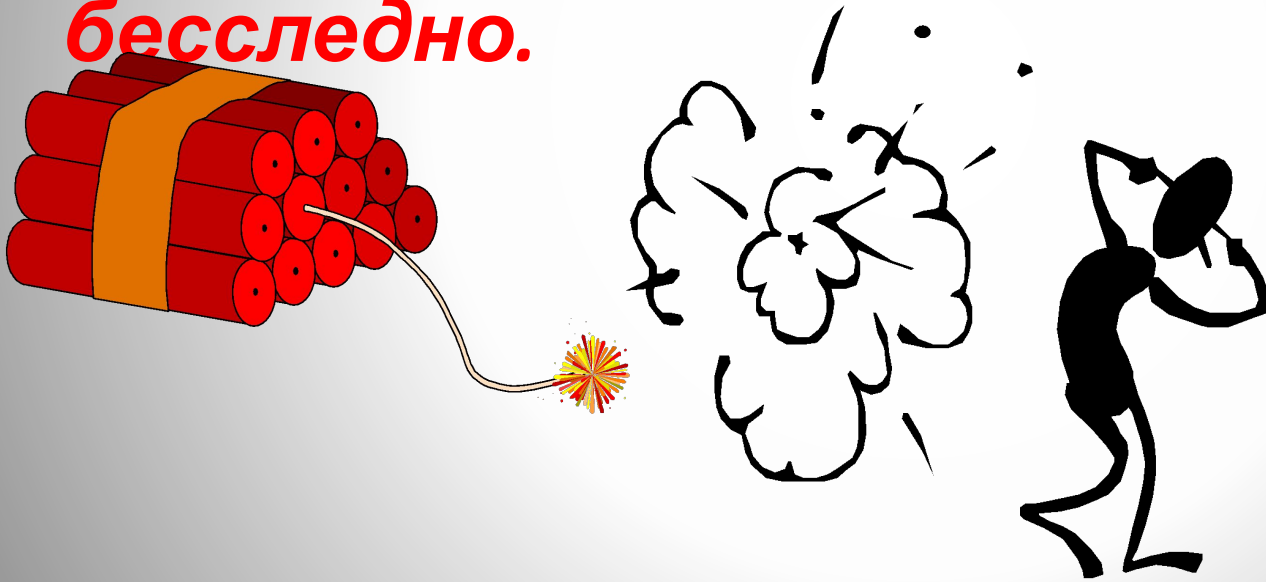


Химические процессы сопровождаются изменением энергии.

Первый закон

термодинамики

Является количественным выражением всеобщего закона природы о вечности материи и движения: **энергия в системе не создается из ничего и не исчезает бесследно.**



Первый закон термодинамики

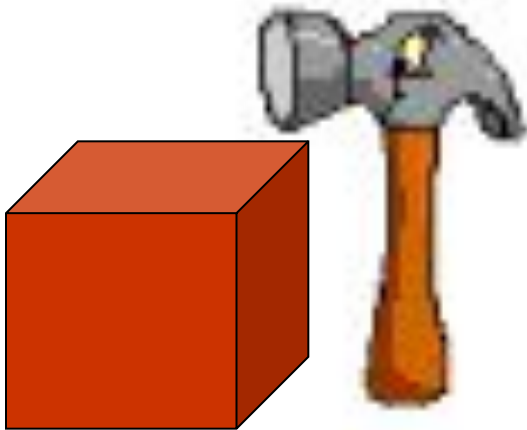
**Вечный двигатель
первого рода
невозможен (работа
требует энергии).**



*Первый закон
термодинамики*

**Система получает
теплоту за счет работы
внешних сил.**

**Система теряет теплоту за
счет совершения ею работы
против внешних сил.**



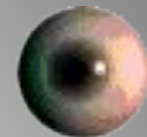
$$Q > 0$$

$$w < 0$$

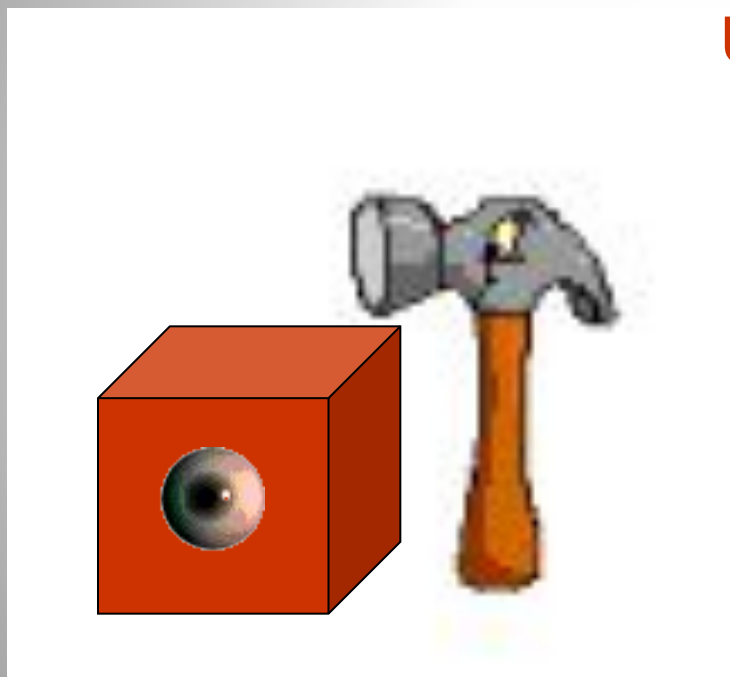
$$Q < 0$$

$$w > 0$$

Как изменяется внутренняя энергия системы?

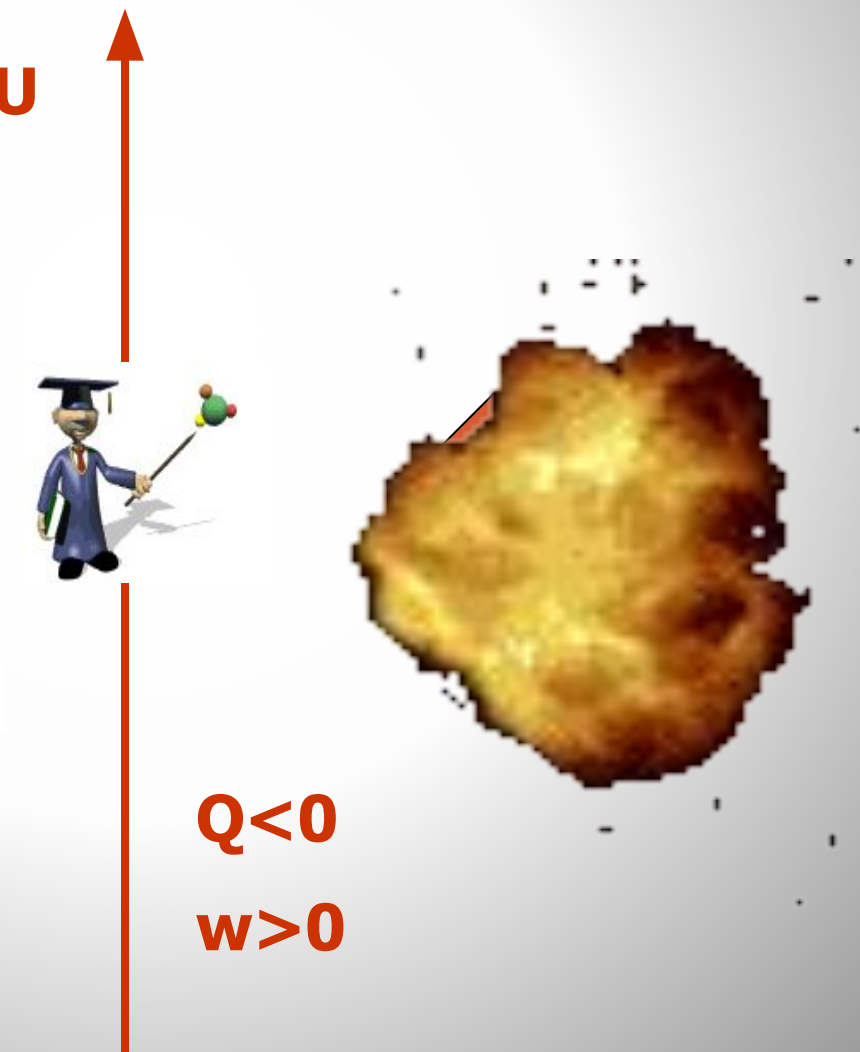


U



$$Q > 0$$

$$w < 0$$



$$Q < 0$$

$$w > 0$$

На что расходуется теплота, подводенная к системе?

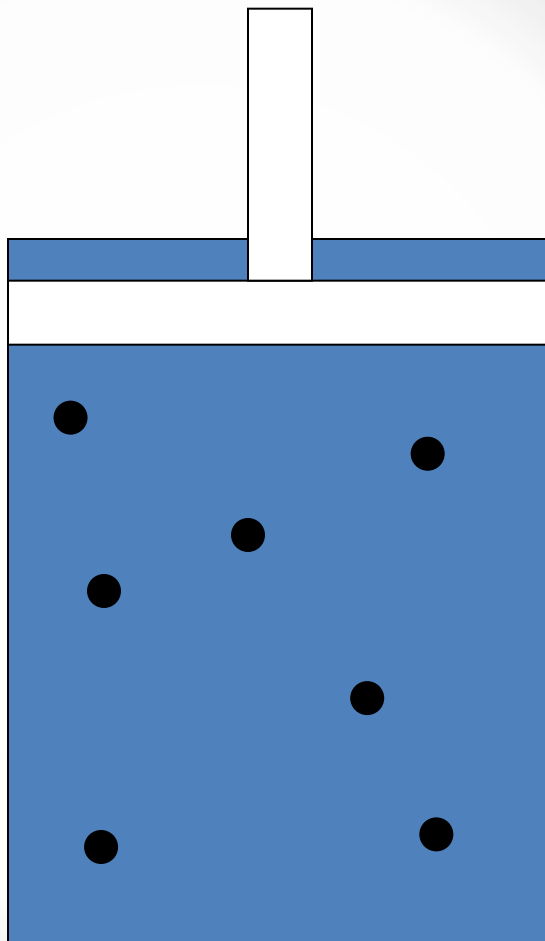


Первый закон термодинамики

Пример:

**Первая
ситуация:**

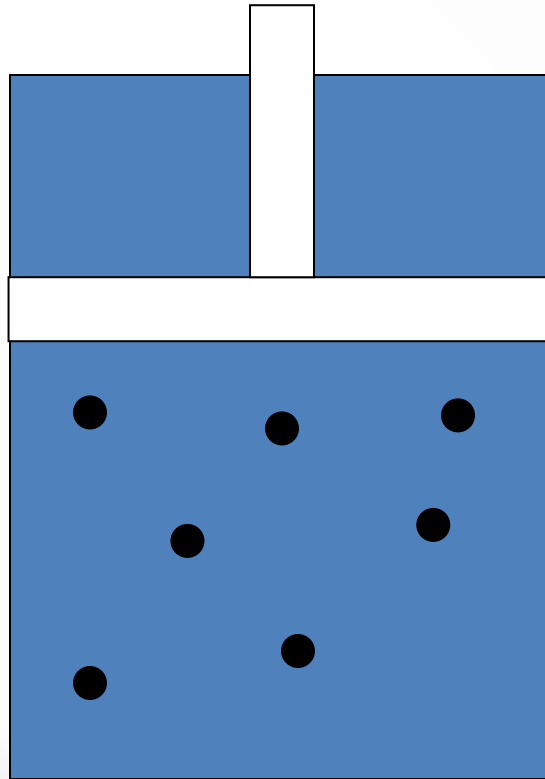
**идеальный газ
находится в
изолированно
м цилиндре с
поршнем.**



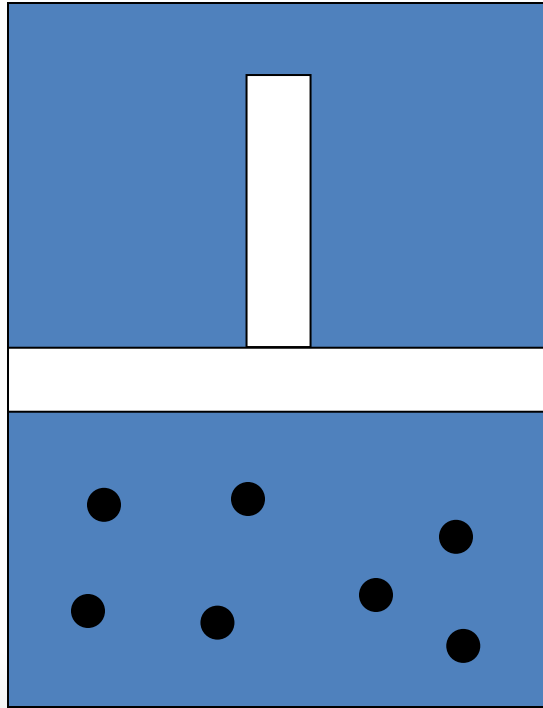
Первый закон термодинамики



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



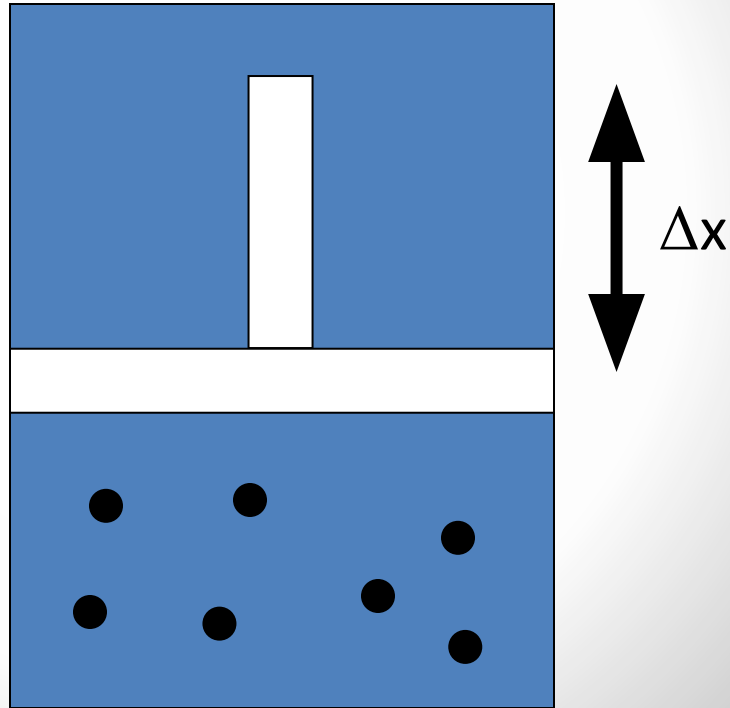
**Если цилиндр
изолирован,
температура
будет расти,
атомы будут
двигаться
быстрее, а
давление
повышаться.**



Первый закон термодинамики

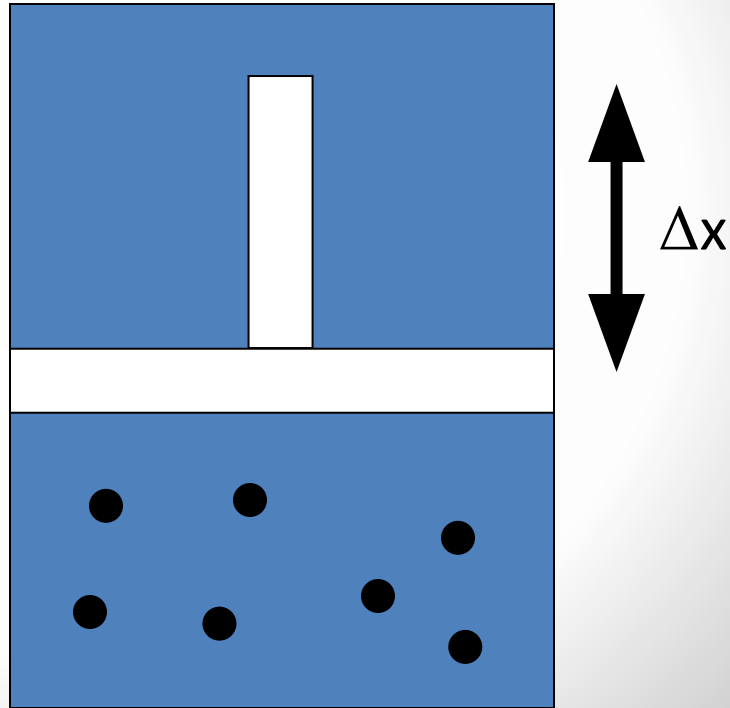
При этом
внешние силы
совершат
работу в
продвижении
поршня:

$$W = P\Delta V$$

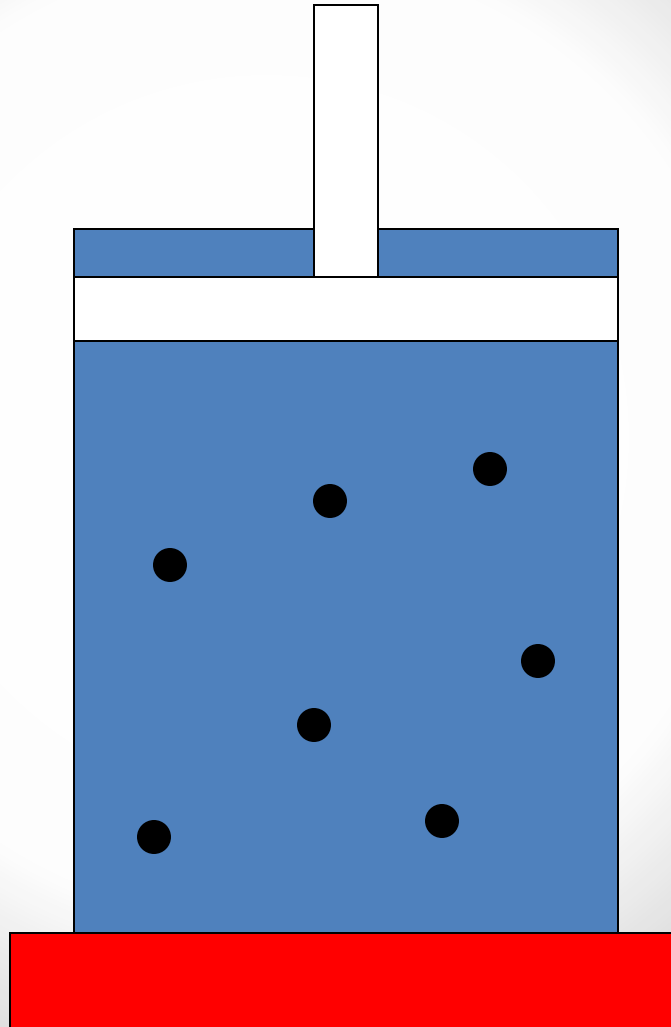


**Работа,
проделанная
над газом,
равна
изменению
внутренней
энергии газа:**

$$W = \Delta U$$



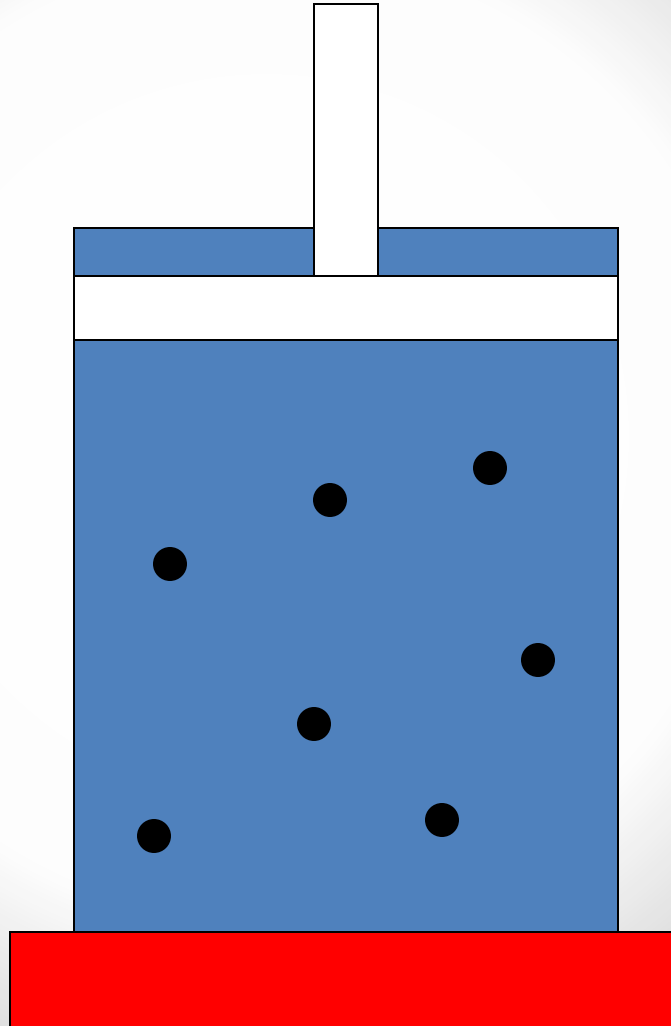
**Вторая
ситуация:
цилиндр
помещен на
горячую плиту.
Что произойдет
с газом?**



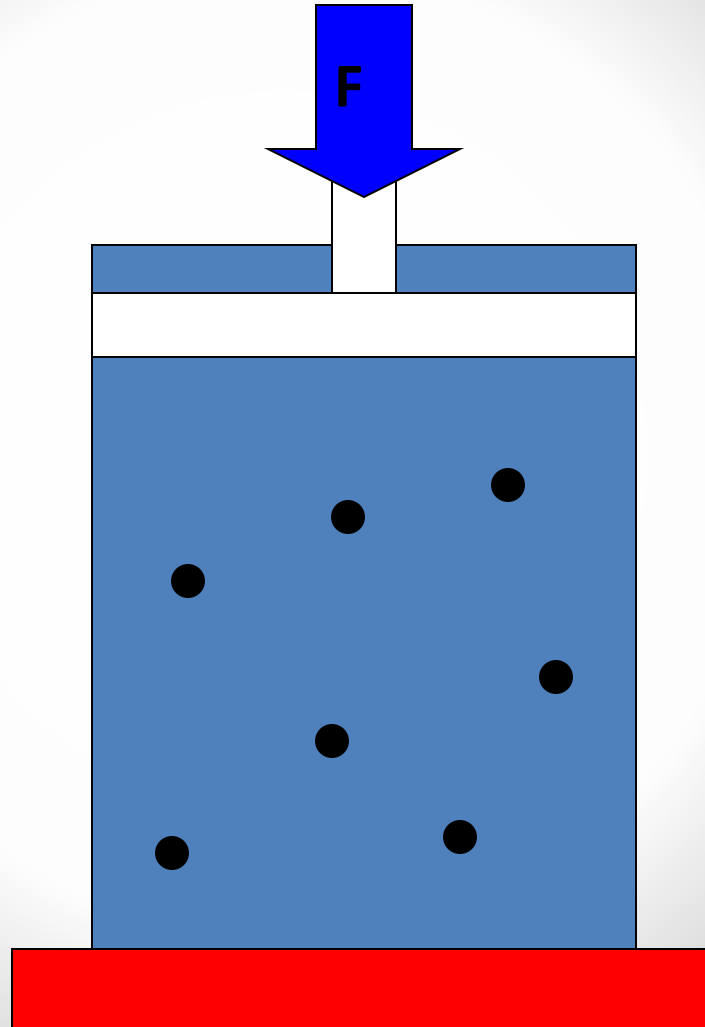
Первый закон термодинамики

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

$$Q = \Delta U$$



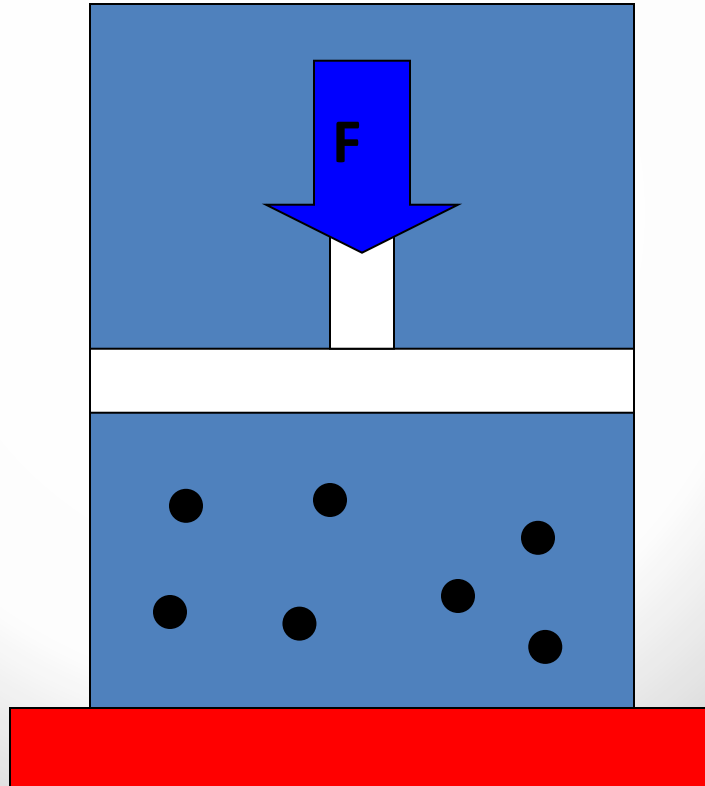
**Что
произойдет,
если к системе
одновременно
подвести
теплоту и
продвинуть
поршень?**



Первый закон термодинамики

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

$$Q = \Delta U + W$$



Первый закон термодинамики

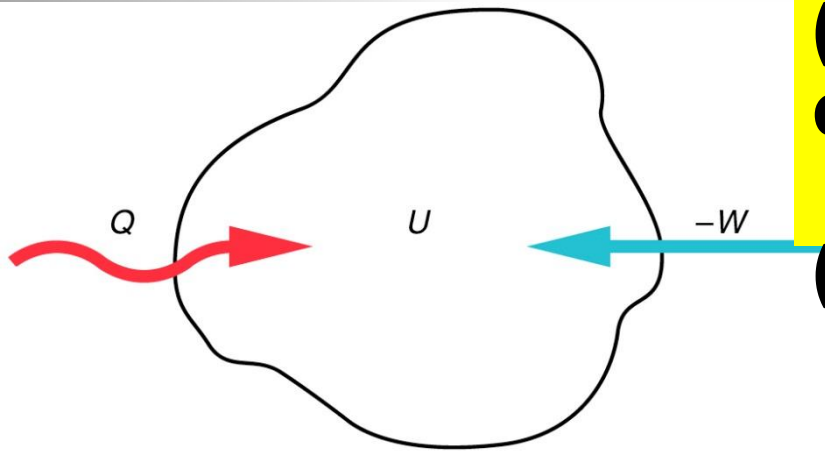
Теплота, подведенная к системе, расходуется только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

$$\pm \delta Q = dU \pm \delta W$$

(дифференциальная форма)

$$\pm Q = \Delta U \pm W$$

(интегральная форма)



Теплота и работа: приращение внутренней работы:

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

W

Работа, совершаемая
системой (+)

Внутренняя энергия
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:



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

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

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

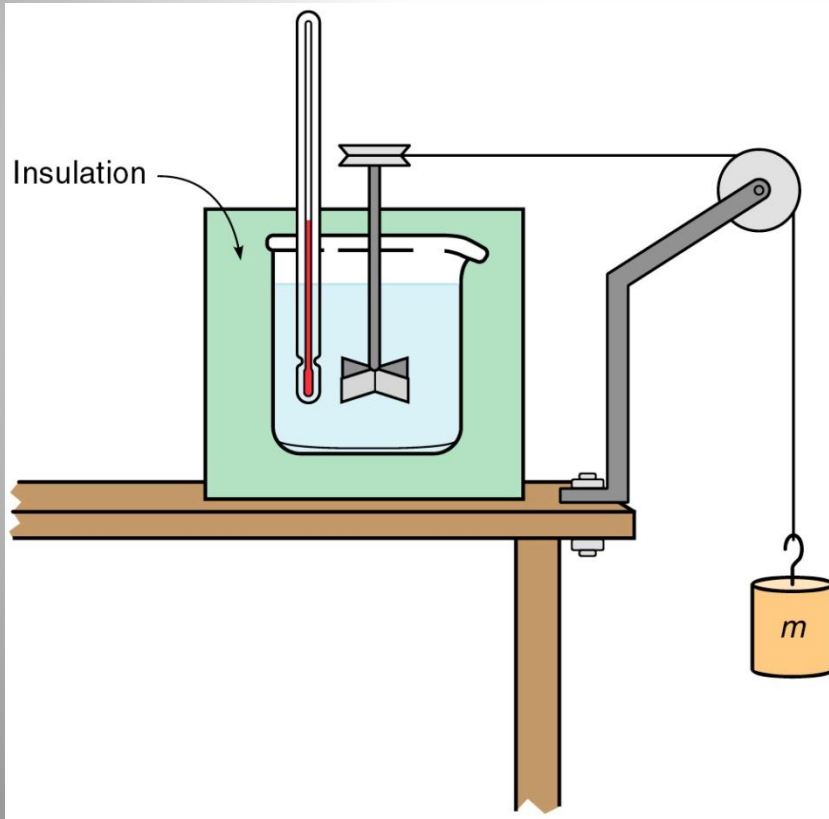
C - молярная теплоемкость [Дж моль/К].

Работа (W) - 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): $W = p \Delta V$.**

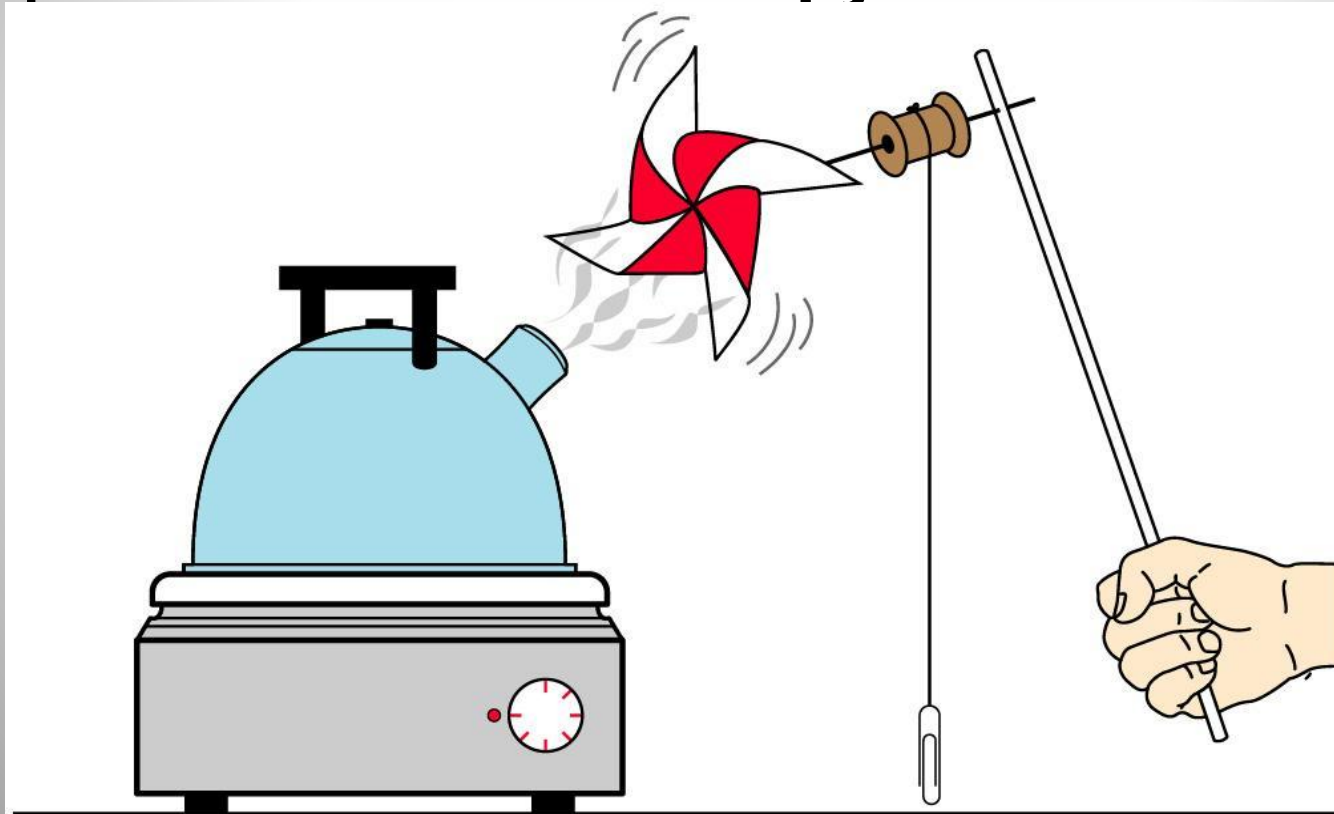
*Первый закон
термодинамики*

**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

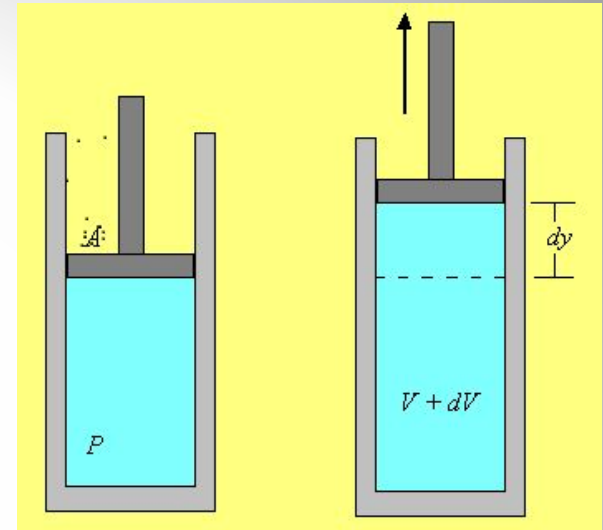
работу

Теплота расширения в изобарном процессе:

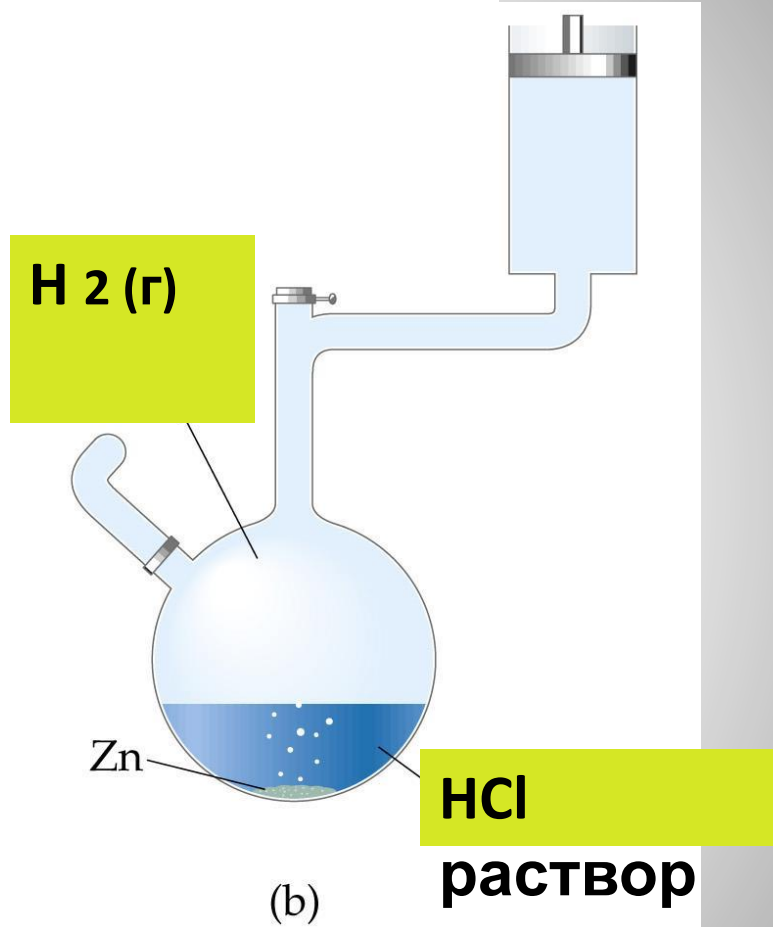
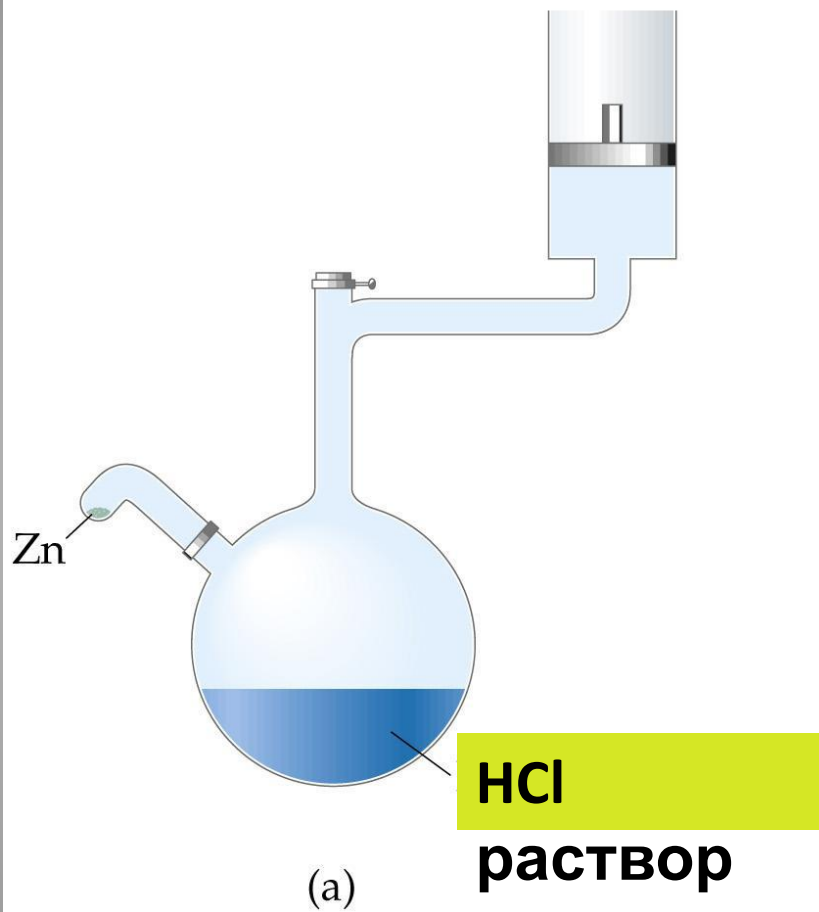
$$W = p \cdot \Delta V, \text{ где}$$

ΔV - изменение объема системы,

$$\Delta V = V_2 - V_1$$



Энтальпия



- Из первого закона ТД:

$$Q = \Delta U + W$$

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

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.

Функции состояния
системы

Экзотермический
процесс, $\Delta H < 0$.



Эндотермический
процесс, $\Delta H > 0$



Энтальпия

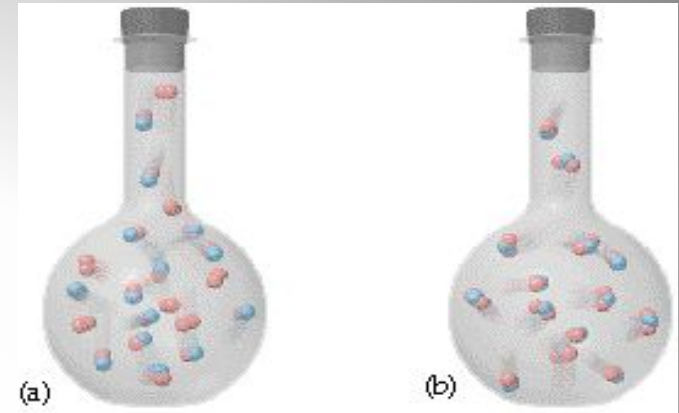
(H):

Абсолютное значение энтальпии измерить невозможно, поэтому измеряют ее приращение:

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

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

3. Энтропия (S)



Энтропия (S) характеризует связанную энергию. В реальных необратимых системах только часть энергии превращается в работу, другая часть энергии является как бы связанной. Мера неупорядоченности системы.

Энтропия (по Клаузиусу) - функция состояния системы, приращение которой (ΔS) равно минимальной теплоте ($Q_{\min}$), поступившей в систему в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру (T), при которой совершается этот процесс.

$$\Delta S = Q_{\min} / T, \text{ [Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{]}.$$

Энтропия связана с вероятностью состояния системы **уравнением Больцмана**:

$$S = K_B \cdot \ln W, \quad \text{где}$$

K_B -постоянная Больцмана,

$$K_B = R/N_a = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1};$$

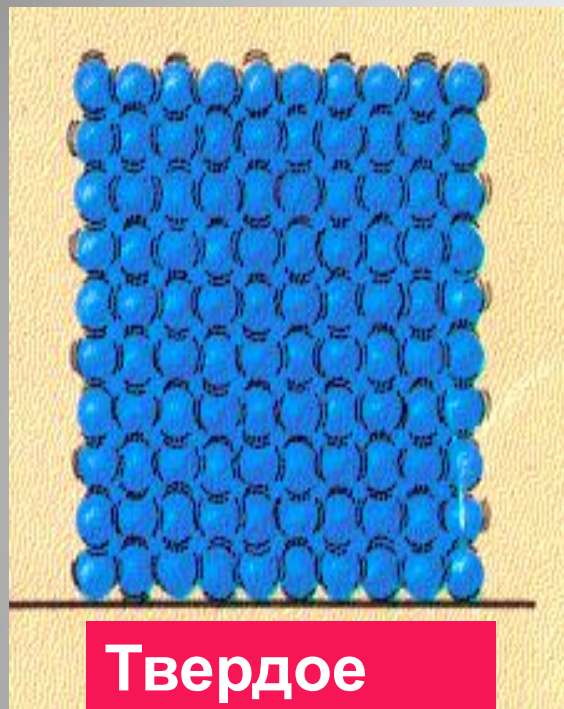
W -вероятность состояния системы, т.е. число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.

Опытным путем определяют приращение энтропии: $\Delta S = S_2 - S_1$.

Чем выше энтропия, тем больше неупорядоченность системы.



Энтропия

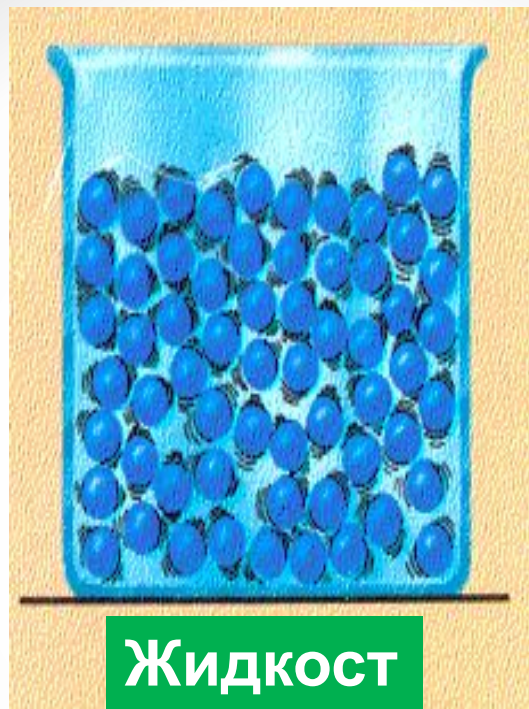


Твердое

тело

$S_{\text{кристалл}}$

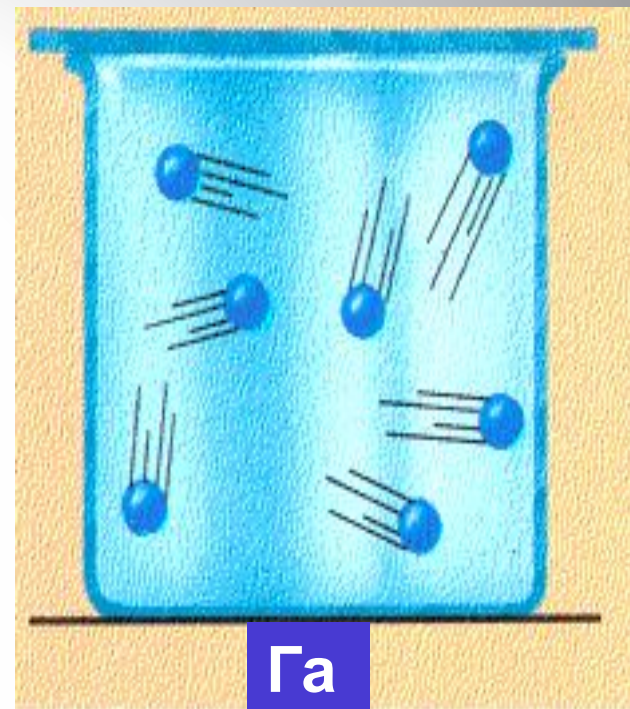
ла



Жидкость

$S_{\text{жидкость}}$

и



Газ

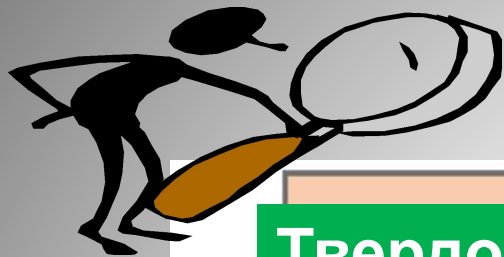
$S_{\text{газ}}$

$S_{\text{газ}}$

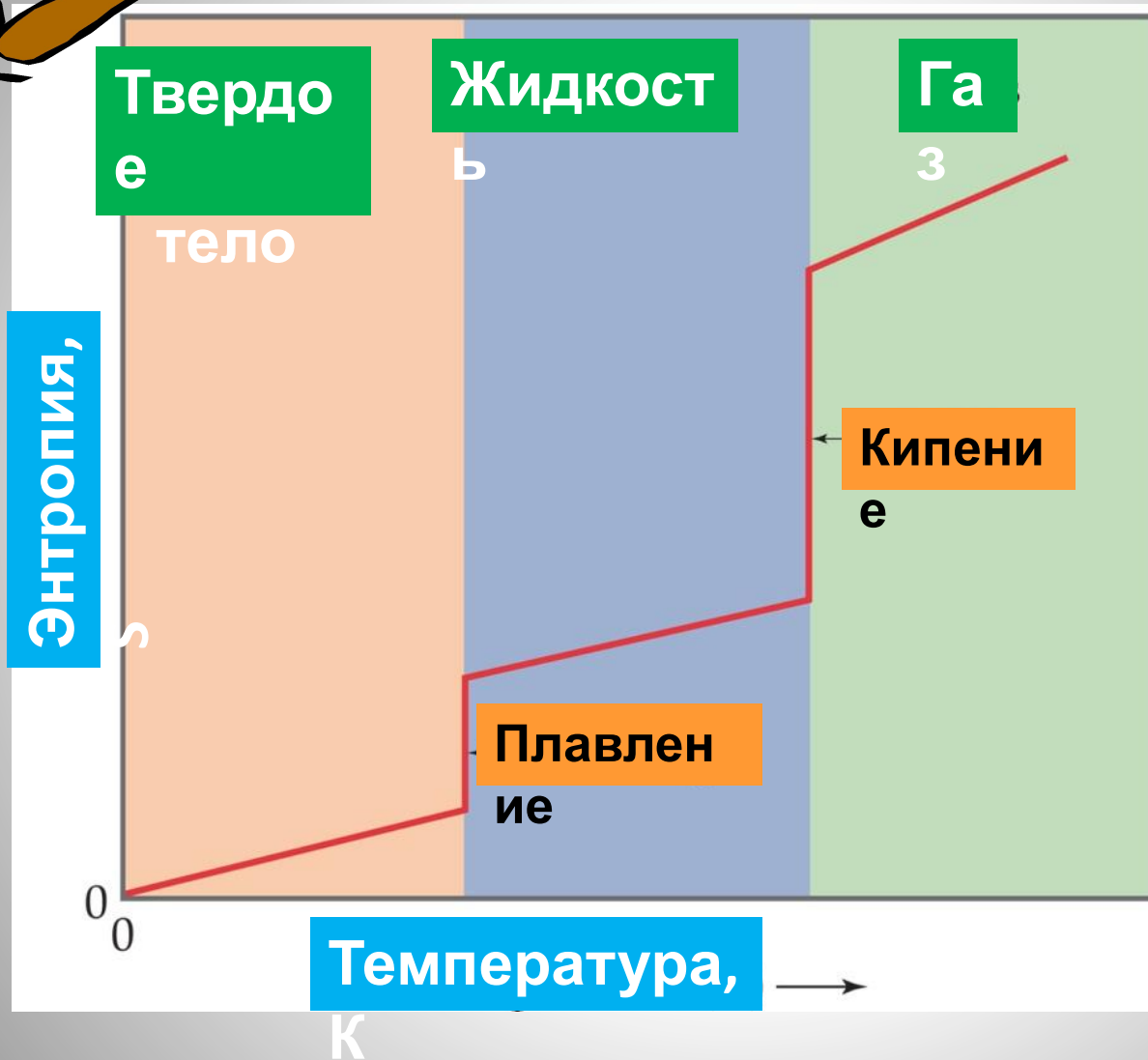
з

<

<



Энтропия



Функции состояния системы

Ростом энтропии $\Delta S > 0$ сопровождаются такие самопроизвольные процессы, как испарение жидкости, таяние льда, растворение веществ в растворителях, т.е. процессы, которые приводят к увеличению беспорядка в системе.

Снижением энтропии $\Delta S < 0$ сопровождаются процессы кристаллизации веществ, реакции полимеризации, поликонденсации, т.е. процессы, которые приводят к увеличению упорядоченности в системе.

Как бы Вы описали объект, у которого
 $S=0$?

ОК

Абсолютно твердый
кристалл без движения



Чисто теоретически

Невозможно достигнуть
абсолютного нуля!

Энтропия Вселенной всегда возрастает!



***“Мама, это не моя вина...
Это Вселенная хочет, чтобы
моя
комната выглядела так!”***

Для изолированных систем **энтропия**
является **критерием** самопроизвольного
протекания процессов:

а) Самопроизвольный процесс

$$\Delta S > 0$$

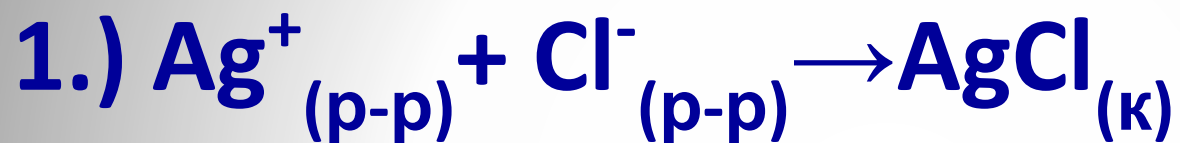
б) Обратный процесс

$$\Delta S < 0$$

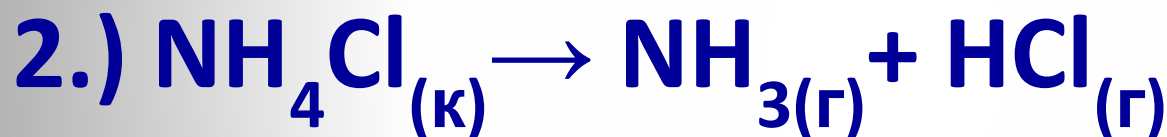
в) Состояние равновесия

$$\Delta S = 0$$

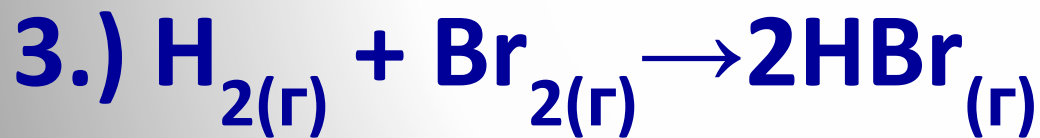
Приращение энтропии:



1) $\Delta S < 0$



2) $\Delta S > 0$



3) $\Delta S?$

4. Свободная энергия Гельмгольца

Свободная энергия Гельмгольца - термодинамический потенциал, убыль которого в изотермическом процессе равна работе, совершённой системой над внешними силами.

$$\Delta F = \Delta U -$$

$T\Delta S$

5. Свободная энергия Гиббса (G)

Энергия Гиббса (G) - это часть потенциальной энергии реагирующих веществ, которая может быть использована для осуществления полезной работы.

При протекании изобарно-изотермических процессов:

$$\Delta G = \Delta H -$$

$$T\Delta S$$

Анализ уравнения:

1 Энтальпийный фактор ΔH . Определяет стремление системы снизить свою энергию за счет образования сложных частиц из более простых, при этом совершается полезная работа.

2 Энтропийный фактор $T\Delta S$. Определяет стремление системы к хаотичному неупорядоченному состоянию за счет распада сложных частиц на более простые и распределению их по всему объему системы.



Величина ΔG служит критерием возможности самопроизвольного протекания процессов.

Процесс протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$.

При $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно не протекает.

Если $\Delta G = 0$, то в системе установилось состояние равновесия.

Влияние температуры на величину ΔG :



1. При $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, процесс протекает самопроизвольно только при **высоких температурах**.

2. При $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, процесс самопроизвольно не протекает ни при каких температурах.

3. При $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, процесс самопроизвольно протекает при **любых температурах**.

4. При $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, процесс самопроизвольно протекает только при **низких температурах**.

6. Химический потенциал(μ)

Химический потенциал какого-либо вещества в системе равен отношению энергии Гиббса (G) к количеству вещества (n).

$$\mu = G(x)/n(x), \quad \text{отсюда} \quad G(x) = n(x) \cdot \mu(x).$$

Если система состоит из нескольких веществ $x_1, x_2, x_3, \dots$, то: $G = n(x_1) \cdot \mu(x_1) + n(x_2) \cdot \mu(x_2) + n(x_3) \cdot \mu(x_3) + \dots$

Для вещества, находящегося в растворе, μ зависит от концентрации раствора, и природы растворителя.

Уравнением изотермы:

$$\mu(x) = \mu^0(x) + R \cdot T \cdot \ln C(x), \quad \text{где}$$

$\mu(x)$ - химический потенциал [Дж · моль⁻¹];

$\mu^0(x)$ - стандартный химический потенциал;

$C(x)$ - молярная концентрация вещества x [моль · дм⁻³].

С увеличением концентрации вещества в системе μ увеличивается, т.е. $\Delta \mu(x) > 0$, а с уменьшением -снижается, т.е. $\Delta \mu(x) < 0$.



Вопросы для самоконтроля

1. **Что Вы понимаете под термодинамической системой?**
2. **Охарактеризуйте термодинамические функции состояния (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия Гиббса, химический потенциал).**
3. **Сформулируйте первый закон термодинамики.**

Термохимия

Раздел ТД, изучающий

изменение

энергии при протекании

химических

процессов, называется

химической

термодинамикой или

термохимией.



Химическая реакция как термодинамический процесс, заключается в превращении одних веществ в другие за счет изменения состава и (или) строения.

Для физико-химических процессов действует закон сохранения массы, установленный М.В. Ломоносовым ($m_1 = m_2$).

Термохимическое уравнение
- условное изображение
физико-химического процесса.



Особенности термохимических уравнений:

1. Уравнения записываются с учетом ТД функций состояния системы (ΔH , ΔS).
2. Учитывается 1 моль вещества, поэтому возможны дробные коэффициенты.
3. Указываются агрегатные состояния веществ.
4. С ТХ уравнениями могут производиться обычные алгебраические действия.

Пример: $\frac{1}{2} \text{N}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{NO}_{(\text{г})}, \Delta H > 0.$

1. Основные понятия термохимии

Тепловой эффект (Q , кДж·моль⁻¹) - энергия, которая выделяется или поглощается в форме теплоты, при необратимом протекании физико-химического процесса при условии: $T, p = \text{const}$ или $p, V = \text{const}$, система совершает только работу расширения ($A' = 0$).

Если процесс проводится в автоклаве ($V = \text{const}$) тепловой эффект равен приращению внутренней энергии: $Q_v = \Delta U$.

Если процесс проводится в открытой системе ($p = \text{const}$) тепловой эффект равен приращению энтальпии: $Q_p = \Delta H$.

Основные понятия термохимии

Стандартный тепловой эффект - теплота физико-химического процесса, протекающего в стандартных условиях: $T=298\text{K}$, $p=101,3\text{ кПа}$.

При этом твердые и жидкие вещества находятся в устойчивой модификации, газы близки к состоянию идеального газа.

Стандартные тепловые эффекты экспериментально определены и приводятся в специальных справочниках.



Закон Гесса

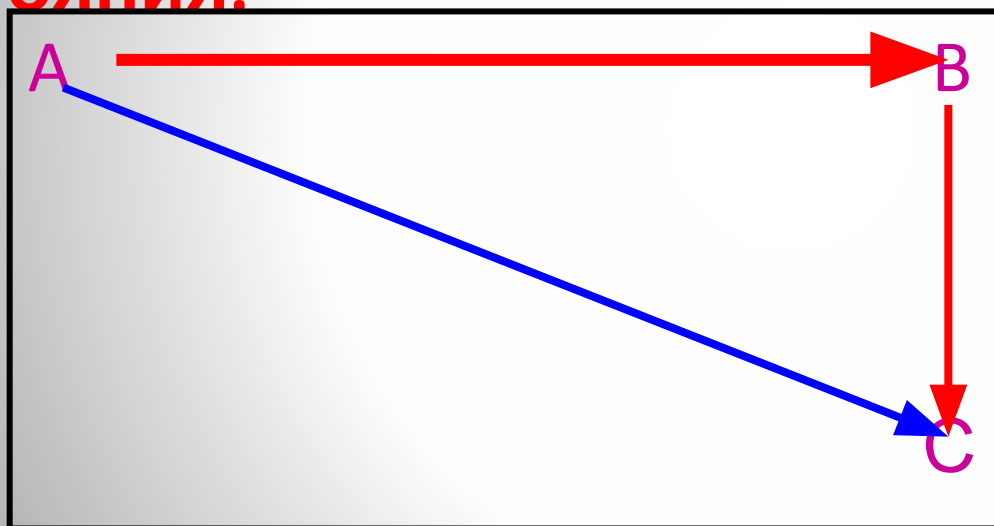
Частным выражением 1-го начала термодинамики применительно к химическим процессам является закон Гесса (1840 г):

Приращение энтальпии (тепловой эффект) химического процесса в изобарно-изотермических условиях зависит только от природы и состояния реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути протекания реакции.

Приращение энтальпии (ΔH)

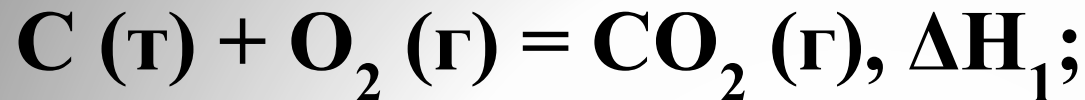
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Энтальпия является функцией состояния.

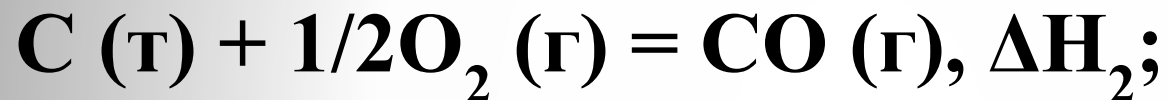


Приращение
энтальпии
не зависит
от пути
процесса.

Например: Если



или провести процесс по этапам:



то

$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3.$$

Приращение энтальпии (ΔH)

В реакции:

$$\Delta H = H_{\text{продукты}} - H_{\text{реагенты}}$$

$\Delta H > 0$ - теплота поглощается,

$\Delta H < 0$ - теплота выделяется.

Окружающая

среда

Систем

а



Тепло

та

$$\Delta H > 0$$

Окружающая

среда

Систе

ма

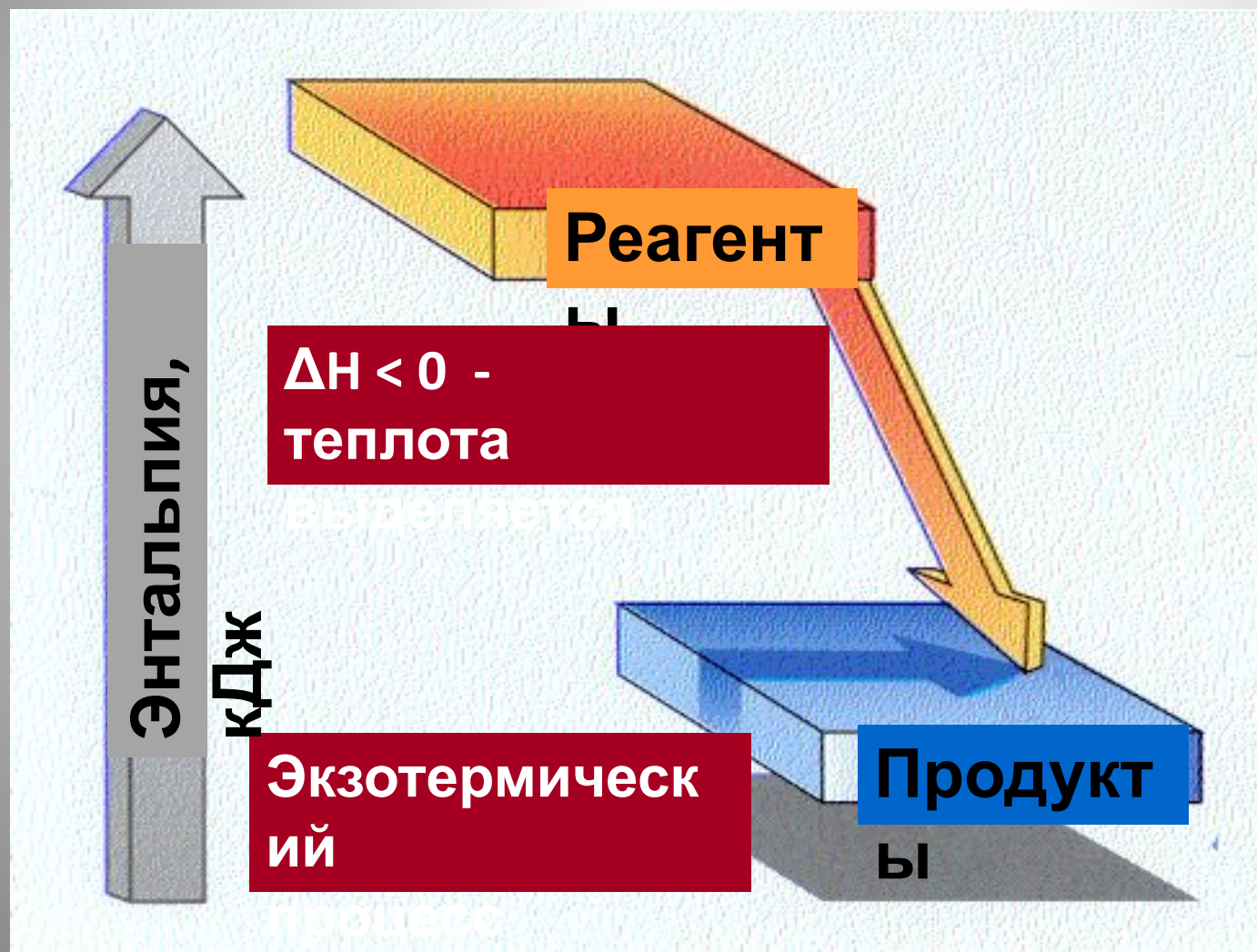


Тепло

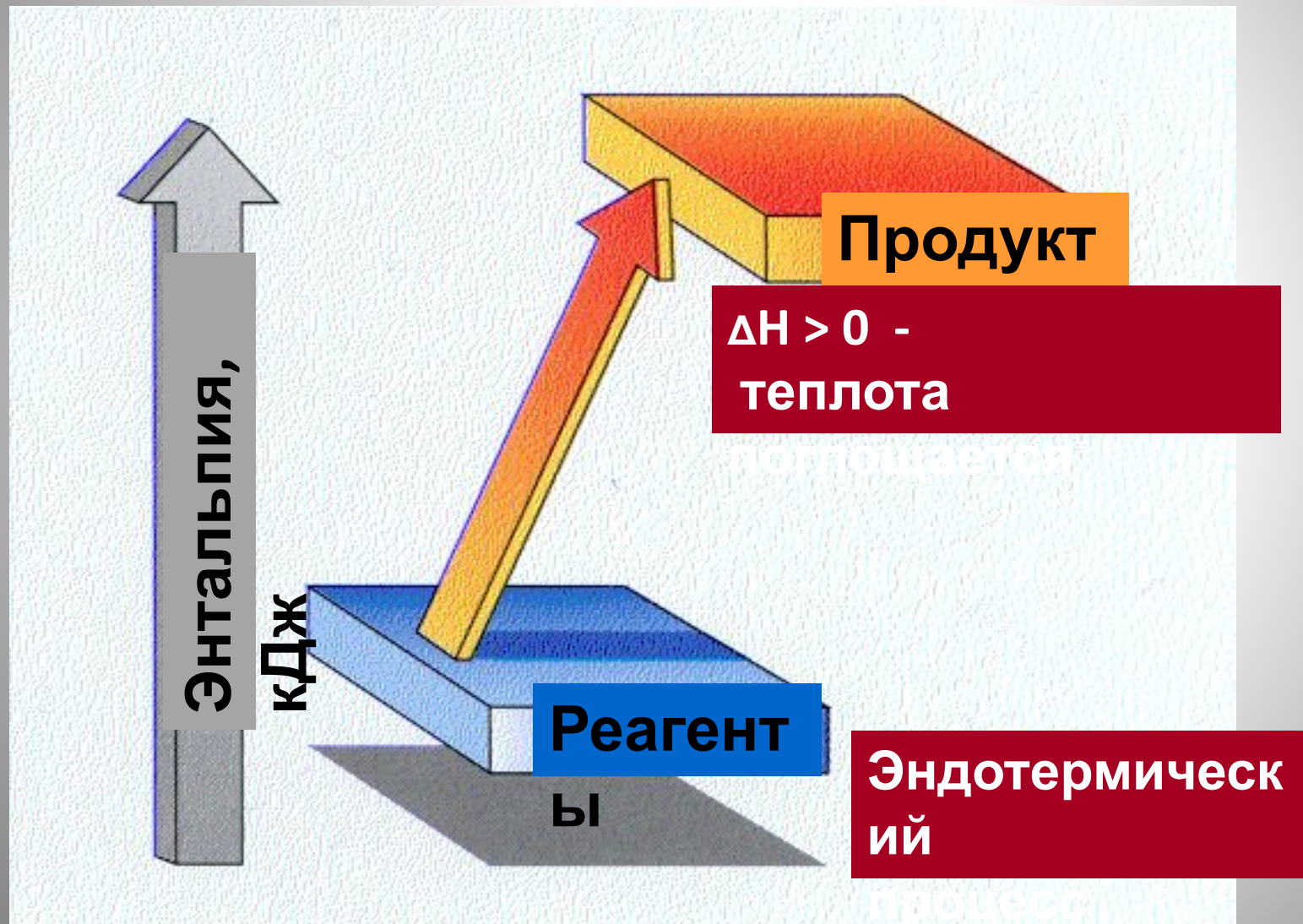
та

$$\Delta H < 0$$

Энергия **выделяется** $\Rightarrow$ **Экзо**термическая
реакция



Энергия поглощается $\Rightarrow$ Эндотермическая реакция



**Закон
Гесса:**

**Из первого закона
термодинамики:**

$$\Delta U_{\text{система}} = - \Delta U_{\text{среда}}$$

**Каждому экзотермическому
процессу
соответствует эндотермический
процесс.**





Задача:

Реакция происходит в присутствии катализатора MnO_2 :



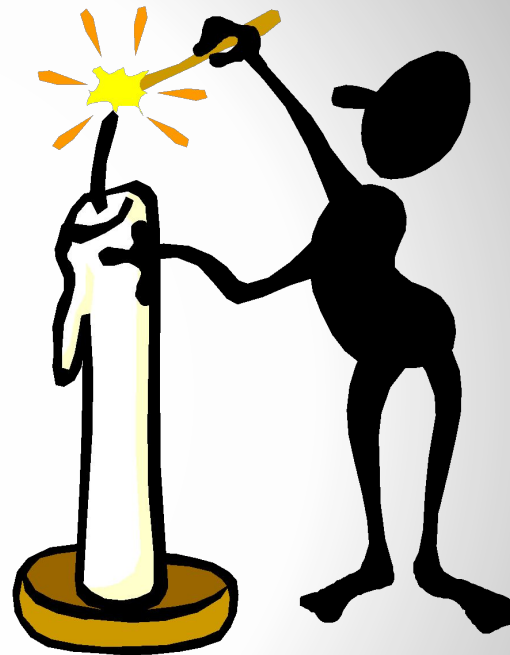
Какой знак имеет ΔH обратной реакции?

+89.7 кД



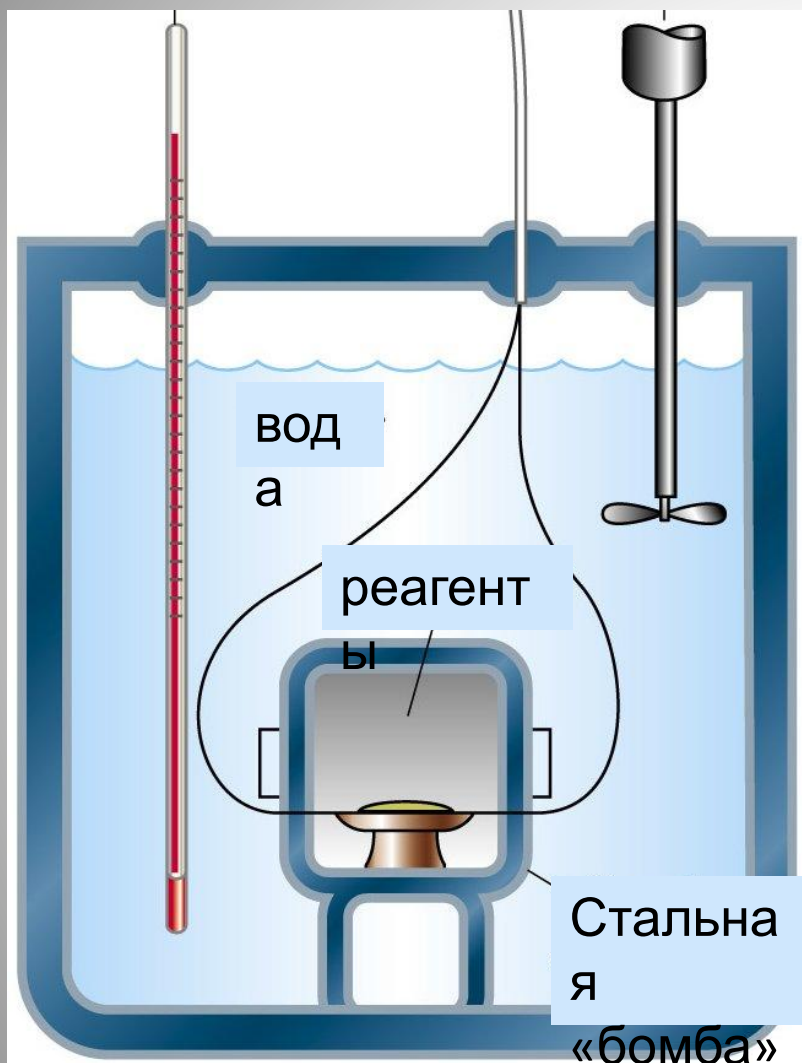
Определите знак теплового эффекта
процесса:

Плавление
льда?
Кристаллизация
воды ?
Горение
свечи?
Взрыв
динамита?



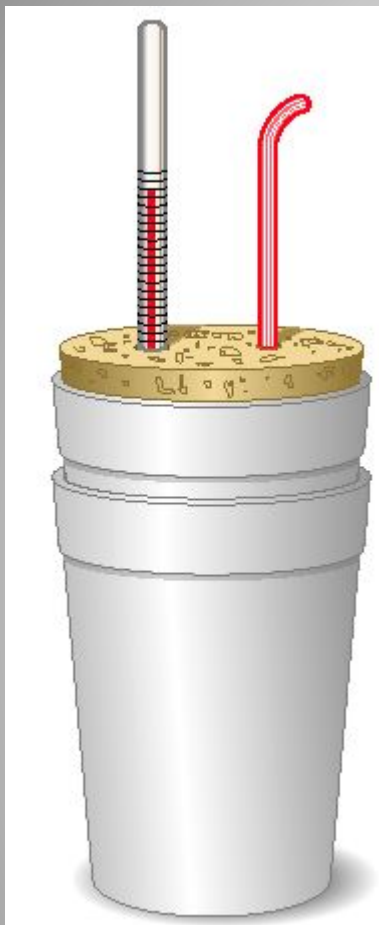
Закон Гесса

Расчеты тепловых эффектов реакций ($\Delta H^0_{\text{х.р.}}$) по термохимическим уравнениям производят либо по теплотам образования веществ, либо по теплота их сгорания, которые определены экспериментально и являются табличными величинами.



Калориметр (от лат. *calor* - тепло и *metor* - измерять) **прибор для измерения количества теплоты,** выделяющейся или поглощающейся в каком-либо физическом, химическом или биологическом процессе.

Калоримет
р



Энтальпия образования вещества (теплота образования) – это тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, обозначается:
 $\Delta H_{\text{обр}}(X)$ [кДж · моль⁻¹].

Калоримет
р



Энтальпия образования, измеренная при стандартных условиях, называется стандартной энтальпией образования и является справочной величиной, обозначается:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(X) \quad [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}].$$

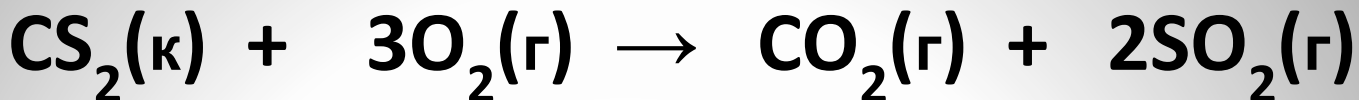
Для простых веществ стандартная энтальпия образования = 0.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{простых веществ}) = 0$$

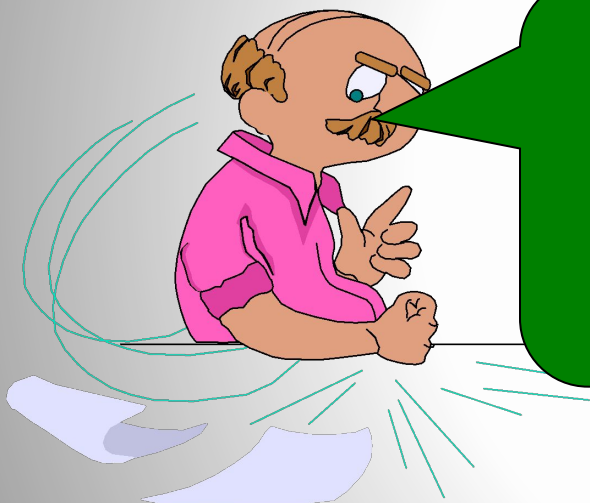
Первое следствие закона Гесса

Тепловой эффект процесса равен алгебраической сумме энтальпий образования продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

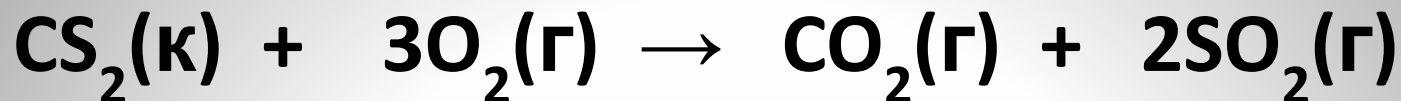
$$\Delta H^0_{\text{проц.}} = \sum n \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{прод}) - \sum n \Delta H^0_{\text{обр}}(\text{реагент}),$$
$$\Delta H^0_{\text{проц.}} [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}].$$



$\Delta H^0_{\text{обр}}$: 87.9 кДж/моль 0 кДж/моль -393.5 кДж/моль -296.8 кДж/моль



Каждое значение ΔH^0 должно
быть
умножено на количество моль
вещества в уравнении.



$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$: 87.9 кДж/моль 0 кДж/моль -393.5 кДж/моль -296.8 кДж/моль

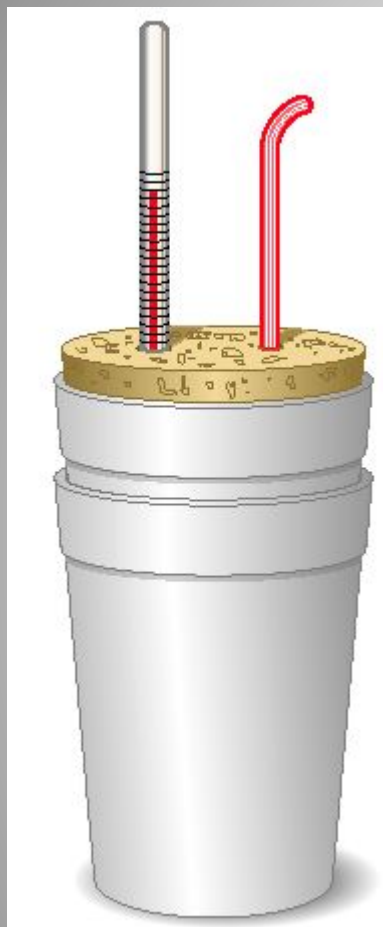
$$\Delta H^{\circ}_{\text{проц.}} = \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{прод.}) - \sum n \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{реаг.})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = [-393.5 + 2(-296.8)] - [87.9 + 3(0)]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = -1073.4 \text{ кДж}$$

Закон Гесса

Для многих органических соединений невозможно одновременно синтезировать сложное вещество из простых и при этом определить тепловой эффект химической реакции, поэтому для них основой расчетов является энтальпия сгорания.



Энтальпия сгорания (теплота сгорания) – тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества до высших оксидов, обозначается:

$\Delta H_{\text{сгор.}}(X) \text{ [кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}.$

Калоримет
р

Закон Гесса



Энтальпия сгорания, измеренная при стандартных условиях, называется стандартной, обозначается $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}}(X)$ [кДж · моль⁻¹].

Энтальпии сгорания высших оксидов равны 0.

Второе следствие закона Гесса:

Тепловой эффект химического процесса равен алгебраической сумме энтальпий сгорания реагентов за вычетом алгебраической суммы энтальпий сгорания продуктов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H^0_{\text{проц.}} = \sum n \Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{реаг.}) - \sum n \Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{прод.}), [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$



Второе начало термодинамики

Второй закон
термодинамики
устанавливает
направление
протекания
самопроизвольных
процессов.



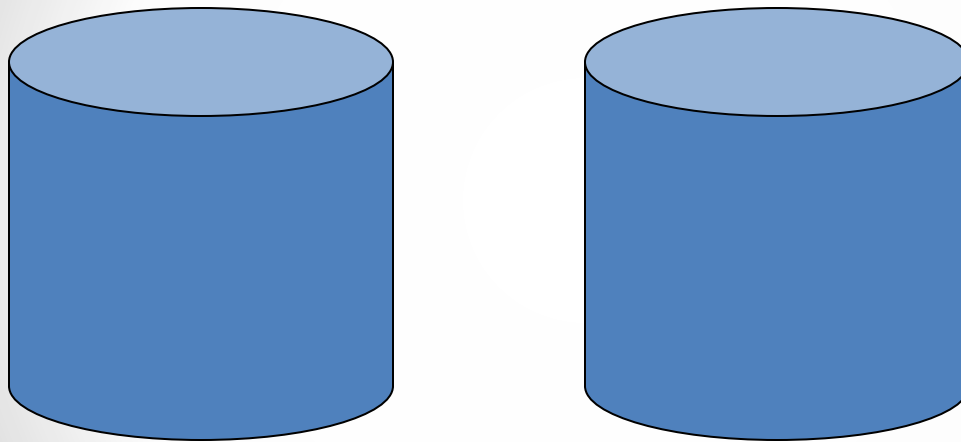
Существуют различные равнозначные по смыслу формулировки 2-го начала термодинамики.

М.В. Ломоносов (1850),

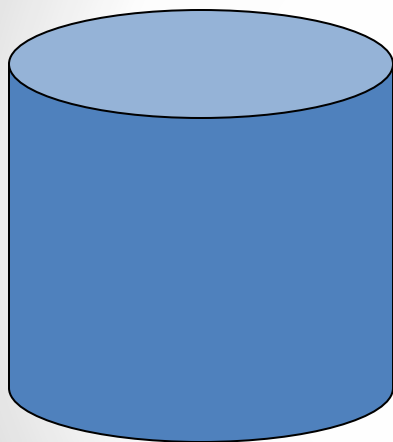
Р. Клаузиус, (1850):

теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплomu.

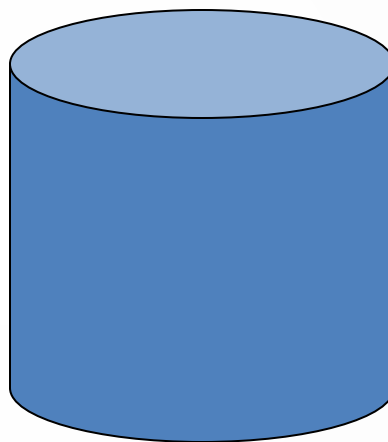
Второе начало термодинамики



Второе начало термодинамики

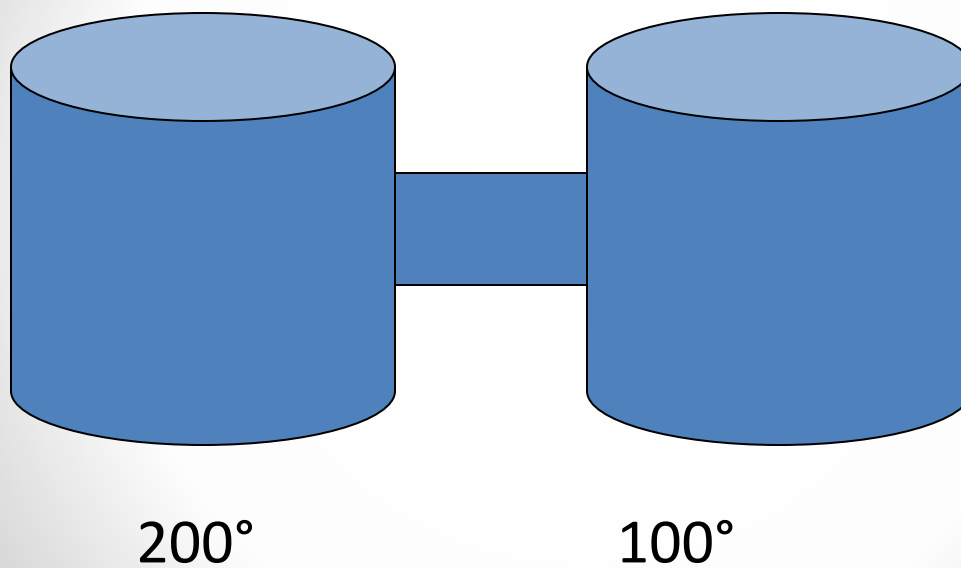


200°

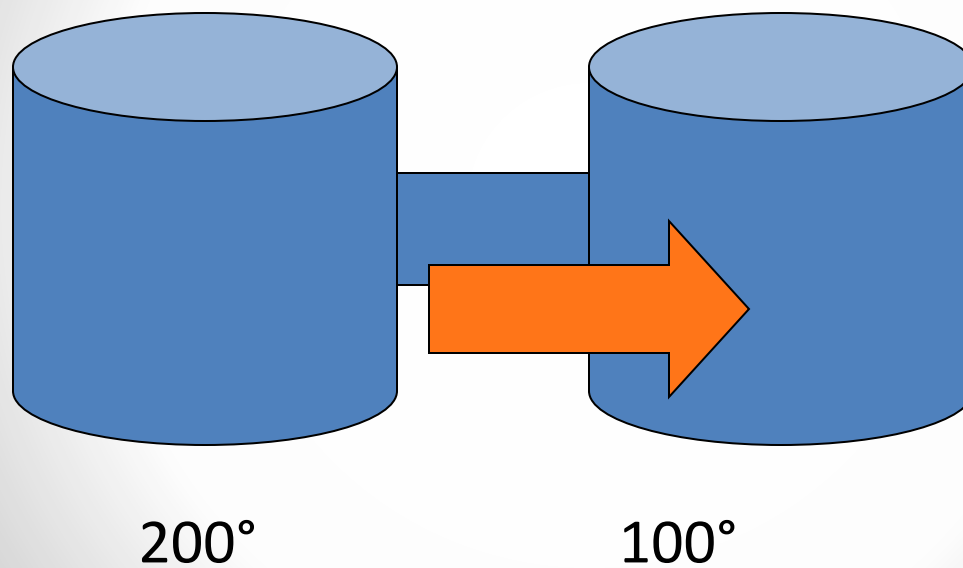


100°

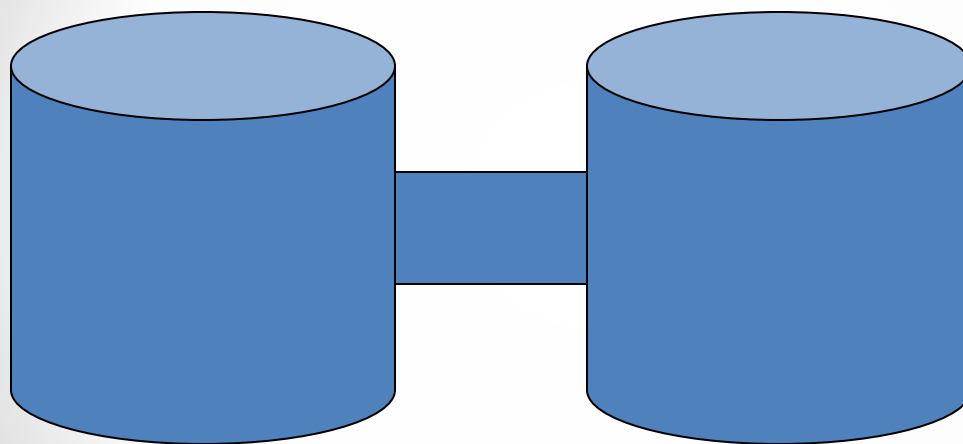
Второе начало термодинамики



Второе начало термодинамики

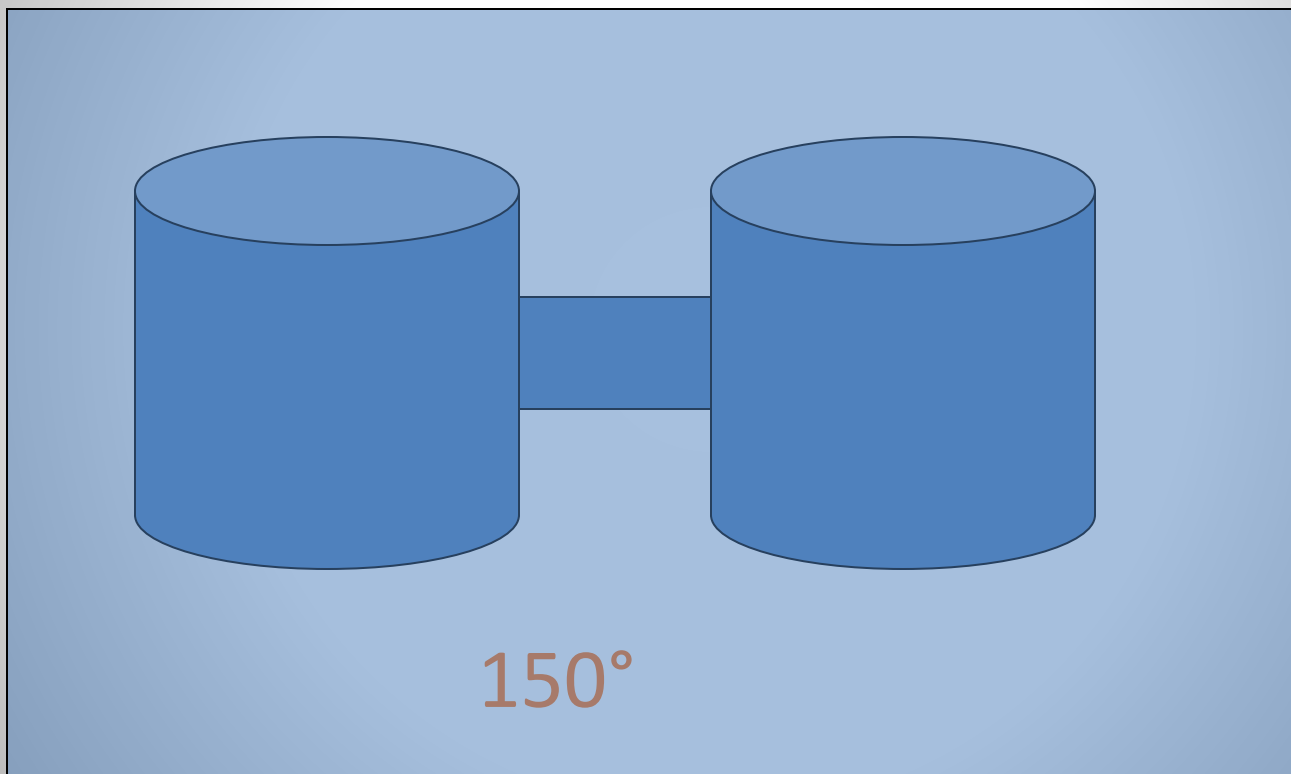


Второе начало термодинамики



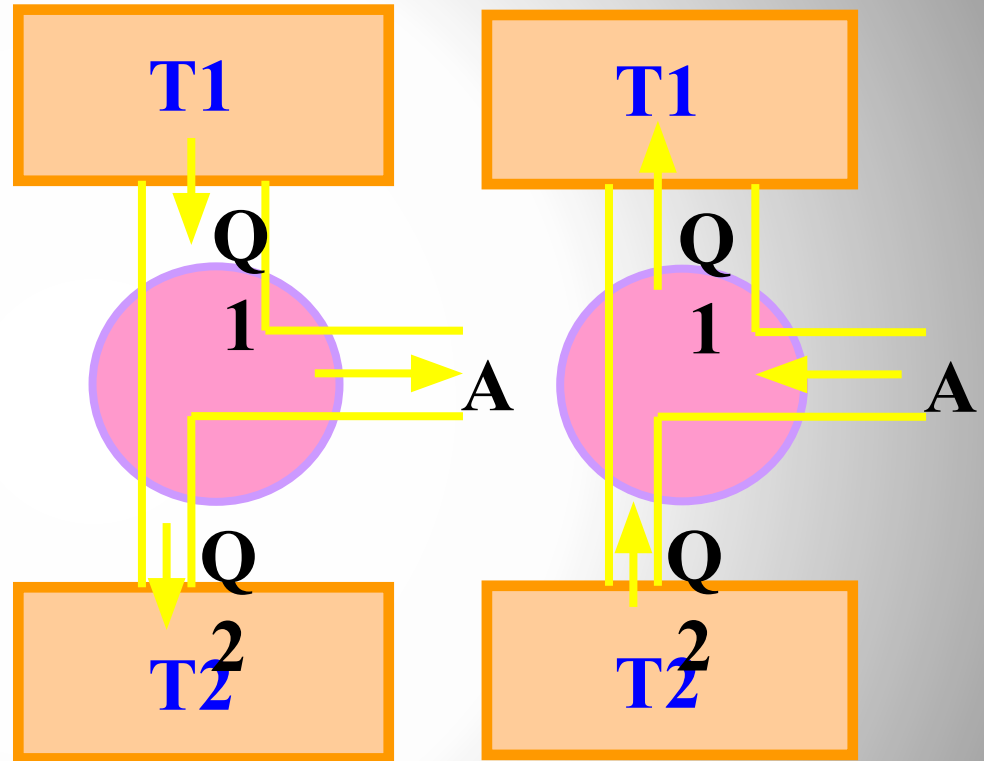
150°

Второе начало термодинамики



Второе начало термодинамики

У. Кельвин (1854):
Никакая тепловая машина не может полностью превратить тепло в работу: часть его обязательно должна быть отдана холодильнику.

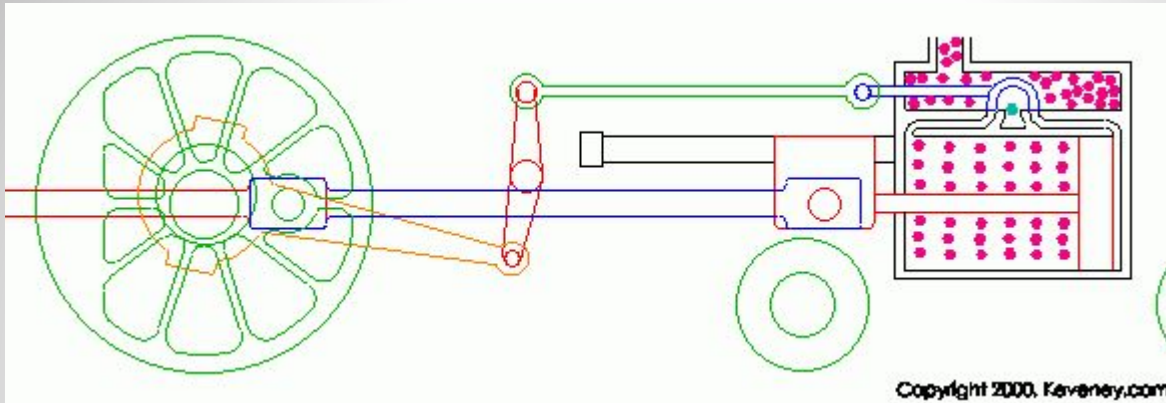


*Второе начало
термодинамики*



В. Освальд (1888):
**Невозможен вечный
двигатель второго
рода, т.е.
невозможно полное
превращение
теплоты в работу.**

Второе начало термодинамики

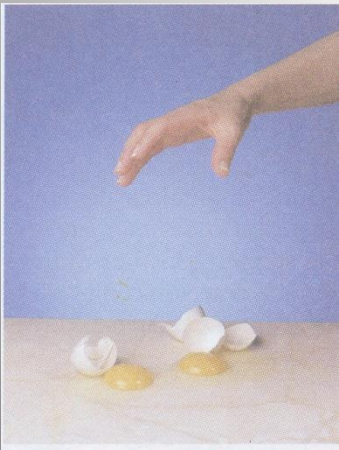


Паровой двигатель

Больцман:
**самопроизвольно
могут протекать
только такие
процессы, при
которых система из
менее вероятного
состояния
переходит в более
вероятное
состояние.**



СПОНТАННО
НЕ-
СПОНТАННО



Второе начало термодинамики

Для **изолированной системы** (при $E = \text{const}$, $V = \text{const}$) критерием самопроизвольности процесса является **энтропия (S)**.

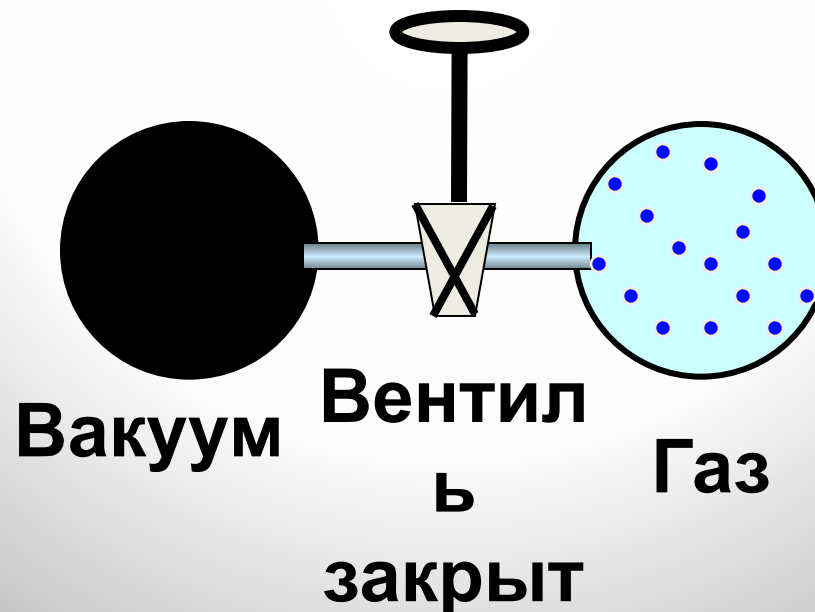
Процесс протекает самопроизвольно, если $\Delta S > 0$.

Протекает обратный процесс, если $\Delta S < 0$

В момент равновесия $\Delta S = 0$.

Самопроизвольные процессы

- *Пример*
 - Свободное перемещение газа

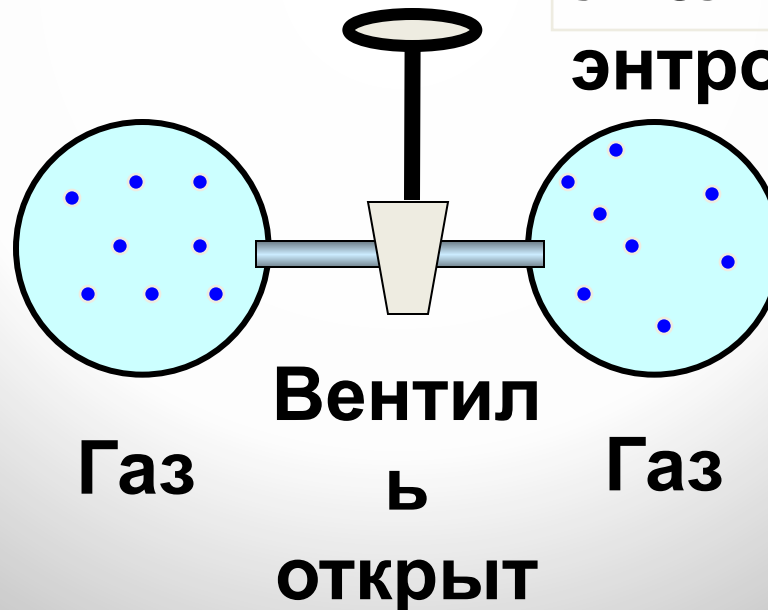


Самопроизвольные процессы

- *Пример*
- Свободное перемещение газа



Равновес
ие



Увеличение
энтропии



Современная формулировка: энергия любого вида может переходить от одного тела к другому только в том случае, если термодинамический потенциал её у первого тела выше, чем у второго.

Второе начало термодинамики

Для процессов, протекающих при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$, роль термодинамического потенциала выполняет энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал),

а в случае процессов, протекающих при $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$ – энергия Гельмгольца ΔF (изохорно-изотермический потенциал).



В условиях постоянной температуры и давления самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых система способна совершать работу против внешних сил, то есть для которых изменение энергии Гиббса – величина отрицательная.



Математическое выражение 2-го начала термодинамики:

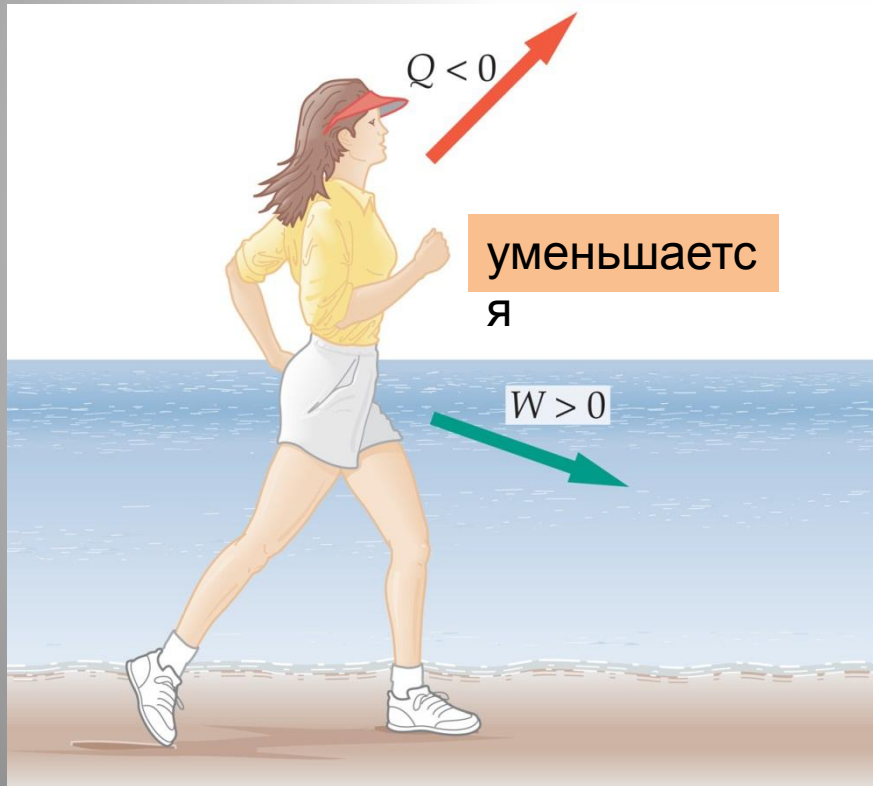
$$\Delta G^0_{\text{пр.}} = \sum n \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{прод}) - \sum n \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{реагент}),$$

$$\Delta G^0_{\text{пр.}} = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Биоэнергетика

Основным источником энергии для организма человека является химическая энергия, заключенная в пищевых продуктах, часть которой (за вычетом энергии, выводимой из организма с продуктами жизнедеятельности) расходуется на: 1) совершение работы внутри организма, связанной с дыханием, кровообращением и т.д.; 2) нагревание вдыхаемого воздуха, потребляемой воды и пищи; 3) покрытие потерь теплоты в окружающую среду с выдыхаемым воздухом и с продуктами жизнедеятельности и т.д.

Химическая энергия также расходуется на совершение внешней работы, связанной с перемещениями человека, его трудовой деятельностью





Вопросы для самоконтроля

1. *В чем состоят особенности термохимических уравнений?*
2. *Сформулируйте закон Гесса и его следствия.*
3. *Сформулируйте закон Кирхгоффа.*
4. *В чем сущность современной формулировки второго закона термодинамики?*

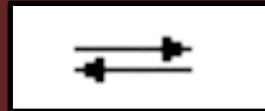
Химическое равновесие



Равновесное состояние -

такое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы не изменяются во времени.

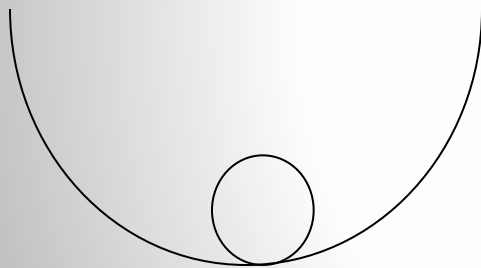
Динамическое равновесие:



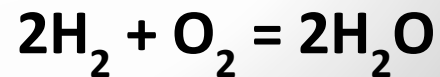
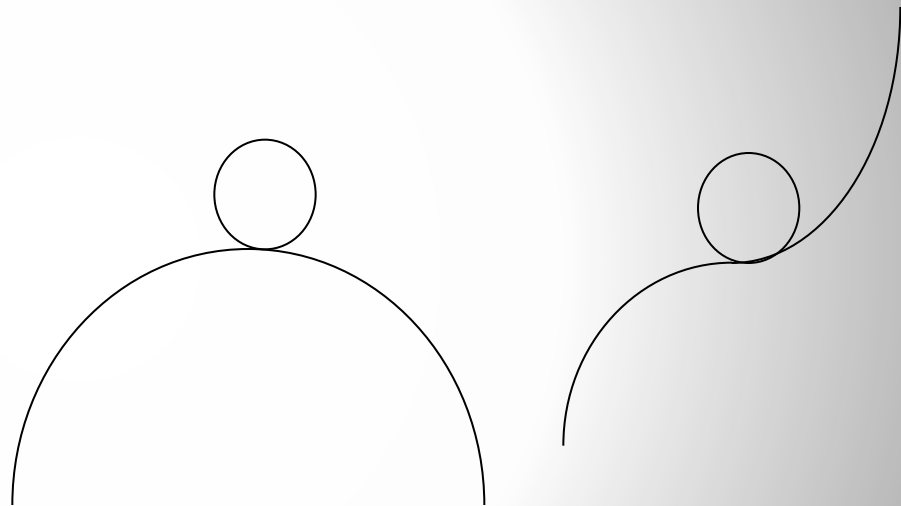
с одинаковой скоростью

Химическое равновесие

- Истинное



- Метастабильное



Термодинамика химического равновесия

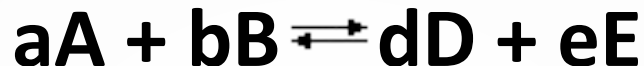
Состояние химического равновесия характеризуют законом действующих масс.

Для обратимой химической реакции вида:



при постоянных внешних условиях отношение произведения концентрации продуктов к произведению концентрации реагентов с учетом стехиометрии есть величина постоянная и называется константой химического равновесия (k_c).

Закон действующих масс (гомогенные системы)



- $c(A) = [A] = \text{const}$
- $c(B) = [B] = \text{const}$
- $c(D) = [D] = \text{const}$
- $c(E) = [E] = \text{const}$

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

Вещества в твердой фазе в уравнение не входят.

Константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от их концентрации.

Константа равновесия (K_c) может изменяться от 0 до ∞ .

Если $k = 0$, реакция не протекает;

$K = \infty$, реакция идет до конца;

$K > 1$, химическое равновесие смещено в сторону образования продуктов;

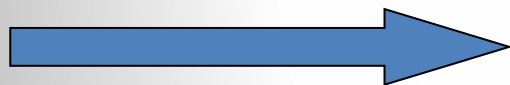
$K < 1$, химическое равновесие смещено в сторону образования реагентов.

Сдвиг химического равновесия

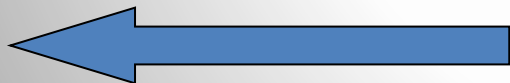
- **Анри Луи Ле Шателье (1884):**
- **Любое воздействие на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, вызывает в ней изменения, стремящиеся ослабить это воздействие.**

Влияние температуры

- Реакция эндотермическая
- $-Q, \Delta H > 0$
- при повышении температуры



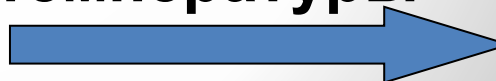
- при понижении температуры



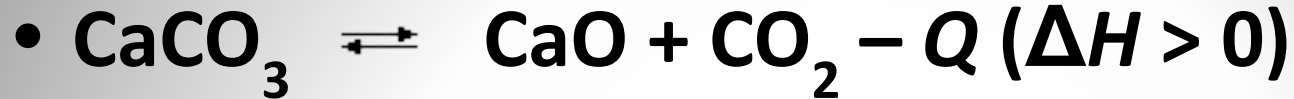
- Реакция экзотермическая
- $+Q, \Delta H < 0$
- при повышении температуры



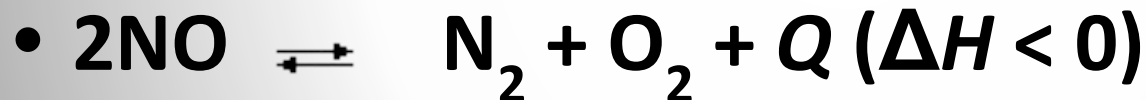
- при понижении температуры



Принцип Ле Шателье



- при повышении температуры



- при повышении температуры

$$K_c = f(T)$$

Влияние концентрации

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

При $V = \text{const}$:

- Введение реагента



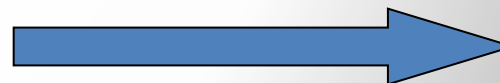
- Удаление реагента



- Введение продукта



- Удаление продукта



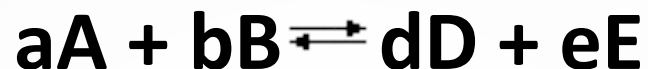
$$K_c = \text{const}$$

Принцип Ле Шателье

- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
- при увеличении концентрации O_2



Влияние давления



$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

$\Delta n(\text{газ.}) = 0$ давление не
влияет

Принцип Ле Шателье

- $\Delta n(\text{газ.}) > 0$
- при повышении давления



- при понижении давления



- $\Delta n(\text{газ.}) < 0$
- при повышении давления



- при понижении



$$K_c = \text{const}$$

Влияние давления

- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
- $\Delta n(\text{газ.}) = 2 - 4 < 0$
- при повышении давления



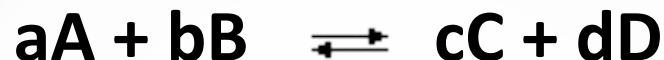
Катализатор

- **не влияет на K_c**
- **не является реагентом или продуктом**

**=> не смещает химическое равновесие
ускоряет его достижение**

Термодинамика химического равновесия

Направление данной химической реакции
общего вида:



при заданных концентрациях веществ (А, В, С,
D) при постоянной температуре можно
представить с помощью **уравнения
изотермы:**

$$\Delta G_{p-я} = \Delta G^0_{p-я} + RT \ln \Pi c,$$

где $\Delta G_{p-я}$ – изменение энергии Гиббса реакции,
 $\Delta G^0_{p-я}$ – изменение стандартной энергии Гиббса
$$\Delta G^0_{p-я} = -RT \ln K_c.$$

Термодинамика химического равновесия

Пс – величина стехиометрического соотношения концентраций веществ, участвующих в реакции при заданных условиях:

$$P_c = \frac{C_C^c * C_D^d}{C_A^a * C_B^b}$$

Преобразованное уравнение изотермы:

$$\Delta G_{p-я} = -RT \ln \frac{P_c}{K_c} + RT \ln P_c = RT (\ln P_c - \ln K_c)$$

$$\Delta G_{p-я} = RT \ln \frac{P_c}{K_c}$$

Анализ уравнения изотермы

**Если $P_c > K_c$, то $\frac{P_c}{K_c} > 1$, $\ln \frac{P_c}{K_c} > 0$, $\Delta G > 0$
– протекает обратный процесс.**

**Если $P_c < K_c$, то $\frac{P_c}{K_c} < 1$, $\ln \frac{P_c}{K_c} < 0$, $\Delta G < 0$
– протекает прямой процесс.**

**Если $P_c = K_c$, то $\frac{P_c}{K_c} = 1$, $\ln \frac{P_c}{K_c} = 0$, $\Delta G = 0$
- состояние равновесия.**