

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный
университет»

Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Сироткин Владимир Александрович

Дисциплина «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Конспект лекций

Для студентов Института фундаментальной медицины и
биологии (Специальность – 30.05.01. - Медицинская биохимия,
30.05.02. - Медицинская биофизика)

Казань-2016

Темы:

1. Основные понятия термодинамики
2. Первый закон термодинамики
3. Законы термохимии
4. Второй закон термодинамики. Критерии протекания термодинамических процессов
5. Термодинамика химического равновесия

Ключевые слова: термодинамика, температура, функция состояния, энтальпия, константа равновесия.

Дата начала использования: 1 сентября 2016 г.

Автор-составитель: Сироткин Владимир Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии КФУ

e-mail: Vladimir.Sirotkin@kpfu.ru

Содержание

Химическая термодинамика. Основные понятия первого и второго закона термодинамики		
1	Основные понятия термодинамики	
2	Первый закон термодинамики	
3	Законы термохимии	
4	Второй закон термодинамики. Критерии протекания термодинамических процессов	
5	Термодинамика химического равновесия	

Химическая термодинамика. Основные понятия первого и второго закона термодинамики

1. Основные понятия термодинамики

Аннотация. Данная тема раскрывает основные понятия термодинамики.

Ключевые слова. Система, окружающая среда, функция состояния, термодинамические параметры, работа, теплота, внутренняя энергия.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Глоссарий

Предмет термодинамики – изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Термодинамическая система – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой

граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом

Гомогенная система - каждый ее параметр имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке; внутри нее нет поверхностей раздела, которые отделяли бы друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам.

Гетерогенная система состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела; на этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных друг от друга поверхностью раздела. Гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная содержит не менее двух.

Вопросы для изучения:

1. Основные понятия термодинамического метода
2. Термодинамическая система и окружающая среда
3. Функция состояния

Термодинамика – это наука о взаимных превращениях различных видов энергии друг в друга, а также формах передачи энергии в виде теплоты и работы.

Задачи химической термодинамики:

1. Установление энергетических эффектов химических, физических и биологических процессов.
2. Установление возможности самопроизвольного протекания химических, физических и биологических процессов.
3. Установление условий равновесного состояния.

Особенность термодинамики (ее отличия от других разделов физической химии):

- она не рассматривает «внутренний мир» термодинамической системы, механизм процесса и скорость его протекания;
- термодинамика изучает только макроскопические свойства; сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе изменения.

Объектом исследования является *термодинамическая система* – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом.

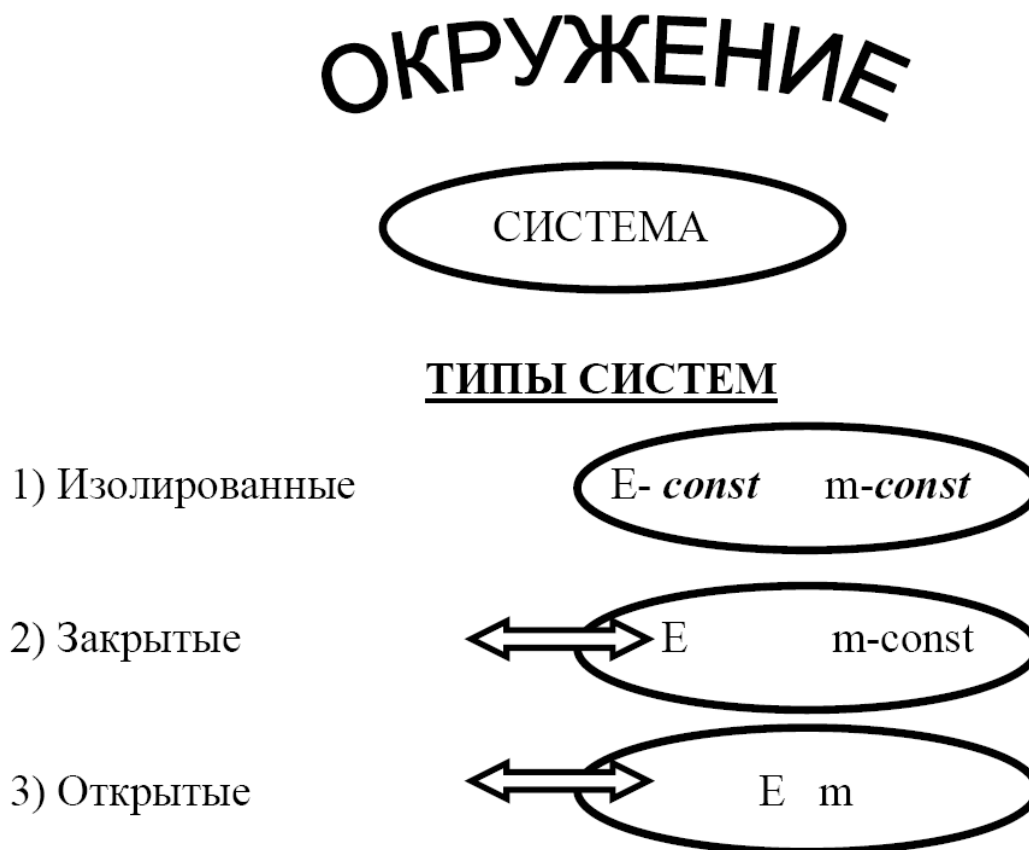


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая различные типы термодинамических систем.

Система, которая не может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией (в форме теплоты и работы), называется **изолированной системой**. В природе таких систем нет. Хорошим приближением считается термос.

Закрытая система лишена возможности обмениваться с окружающей средой веществом, но может обмениваться энергией. Примеры: газ в закрытом сосуде, электрическая лампочка.

Открытая система имеет возможность обмениваться с окружающей средой энергией и веществом. Пример: живые организмы.

По составу системы разделяются на **гомогенные и гетерогенные**. **Гомогенные** системы – однофазные. Они не имеют поверхности раздела. Все части системы имеют одинаковые физические свойства. Примеры: воздух (смесь газов), истинные растворы.

Гетерогенные системы многофазные, неоднородные. Они имеют поверхность раздела. Пример: лед в воде.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее **состояние**. Изменение каких-либо свойств (даже одного) означает изменение термодинамического состояния системы. **Параметр состояния (термодинамический параметр)** – любая из величин, служащая для характеристики состояния системы (объём, давление, температура, химический состав, масса и др.). Эти свойства системы связаны уравнением состояния и другими уравнениями, поэтому, для однозначной характеристики состояния системы достаточно знать не все свойства, а лишь некоторые из них. Количество параметров, необходимое для определения состояния системы, зависит от степени её сложности. Например, для газа в качестве параметров состояния могут быть выбраны любые два из трёх: давление, объём и температура.

Экстенсивные параметры (выражают количественные характеристики системы) – свойства, прямо пропорциональные массе системы или числу частиц (например, объём, энергия, энтропия, энтальпия, теплоемкость,

количество вещества). Обладают аддитивностью, т.е. любое экстенсивное свойство системы равно сумме соответствующих свойств её частей.

Интенсивные параметры (выражают качественные характеристики системы) – свойства, не зависящие от массы системы и числа частиц (например, температура, плотность, давление, поверхностное натяжение, удельная теплоёмкость, концентрация, мольный объём, электрический потенциал). Не обладают аддитивностью.

Состояния термодинамических систем

Выделяют три состояния термодинамических систем:

- ▶ Равновесное
- ▶ Неравновесное (неустойчивое, лабильное)
- ▶ Стационарное

Равновесное состояние – такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени и в ней отсутствуют потоки вещества и энергии. В равновесном состоянии не может быть таких явлений как диффузия, фазовые превращения и т.п.

Необходимым условием для того, чтобы процесс был равновесным, является равенство интенсивных параметров, действующих на систему со стороны окружающей среды и со стороны системы на окружающую среду.

Стационарное состояние - такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени, но имеются потоки вещества или энергии.

- ▶ Если на границе системы со стороны окружающей среды поддерживаются одинаковые значения интенсивных параметров, то система с течением времени обязательно придет в состояние равновесия.
- ▶ Если значения интенсивных параметров неодинаковы, то система придет в стационарное состояние.

Неравновесное состояние – состояние, при котором хотя бы один параметр не имеет определённого значения (т.е. система настолько далека от равновесного

состояния, что её нельзя охарактеризовать определёнными значениями температуры, давления и концентрации частиц).

Пример: система с различной температурой в разных точках. Если такую систему изолировать, то температура во всех точках системы постепенно выровняется, т.е. система придёт в равновесное состояние.

Параметры состояния (термодинамические переменные) – макроскопические величины, которые можно экспериментально измерить:

p – давление

T – температура

V – объем

n – количество вещества

Любое изменение параметров состояния является термодинамическим процессом. Изменение параметров состояния ведет к возникновению нового состояния системы. **Термодинамический процесс** – последовательность состояний системы, ведущих от одного начального набора термодинамических переменных к другому – конечному.

- ▶ Самопроизвольные процессы – для их осуществления не надо затрачивать энергию
- ▶ Несамостоятельные процессы – происходят только при затрате энергии
- ▶ Обратимые процессы – процессы, в которых переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений
- ▶ Необратимые (неравновесные) процессы – процессы, в результате которых невозможно вернуть систему в первоначальное состояние

В ходе процесса некоторые термодинамические параметры могут быть зафиксированы:

- 1) $V = \text{const}$, изохорный процесс;

- 2) $P=\text{const}$, изобарный процесс;
- 3) $T=\text{const}$, изотермический процесс;
- 4) $Q=\text{const}$, адиабатический процесс

Термодинамические функции:

Функции состояния (термодинамические потенциалы) – величины, значение которых зависит только от состояния системы и не зависит от пути, по которому это состояние получено. Их нельзя экспериментально измерить и рассчитать; вычислить можно только их изменение.

U - внутренняя энергия, Дж

H - энтальпия, Дж

F - свободная энергия Гельмгольца, Дж

G - энергия Гиббса, Дж

S - энтропия, Дж/К

Функции процесса – величины, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Q - теплота, Дж

W – работа, Дж.

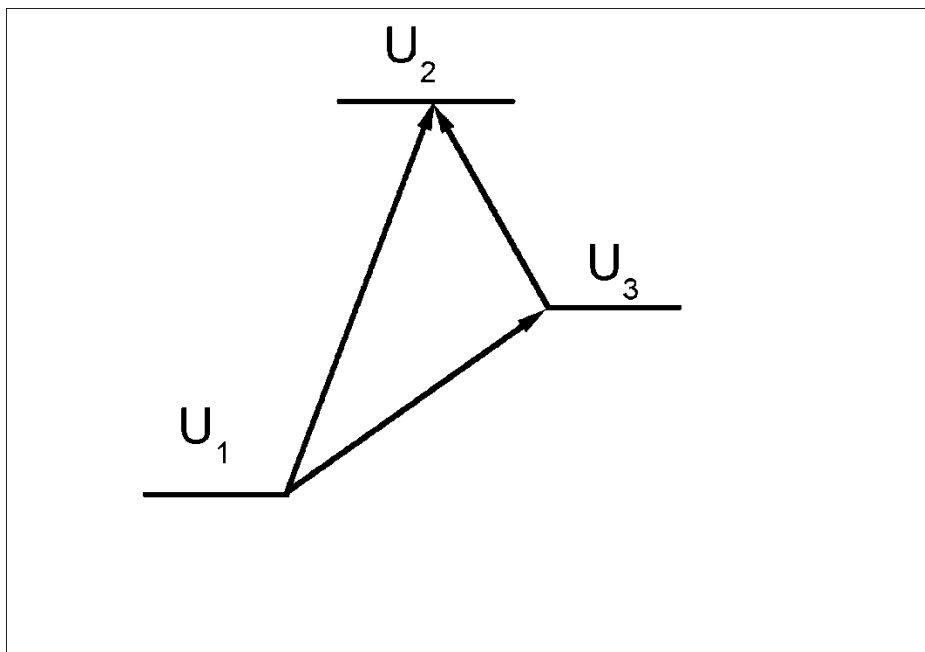


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая внутреннюю энергию как функцию состояния

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что такое термодинамическая система?
- 2) Дайте определение понятию функция состояния
- 3) Дайте определение понятию термодинамический процесс
- 4) В чем различие между интенсивными и экстенсивными параметрами?

2. Первый закон термодинамики

Аннотация. Данная тема раскрывает первый закон термодинамики.

Ключевые слова. Работа, теплота, внутренняя энергия, энтальпия, уравнение состояния идеального газа

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmad.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Глоссарий

Первый закон термодинамики: Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая внутренней энергией, U . Внутренняя энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе она может меняться за счет

А) совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой)

Б) обмена теплотой Q с окружающей средой.

Изохорный процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном объеме.

Изобарный процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении.

Теплоемкость – это количество теплоты, поглощенное веществом при нагревании на 1 градус.

Вопросы для изучения:

1. Первый закон термодинамики
2. Работа расширения идеального газа в различных процессах
3. Энтальпия

Многочисленными опытами было показано, что различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах. В результате обобщения этих исследований был открыт и сформулирован закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы:

В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Закон сохранения энергии универсален: он применим и к явлениям, протекающим в сколь угодно больших телах, и к явлениям, происходящим с участием одной или нескольких молекул.

Первый закон термодинамики – это частный случай закона сохранения энергии в применении к теплоте и работе.

Математическая формулировка первого закона:

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ (дифференциальная форма)} \quad (2.1)$$

$$\Delta U = Q + W \text{ (интегральная форма)} \quad (2.2)$$

Символ δ в уравнении (2.1) отражает тот факт, что Q и W - функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. Согласно рекомендациям ИЮПАК, в уравнениях (2.1) и (2.2) знаки теплоты и работы выбраны следующим образом. Теплота считается положительной, если она *передается системе (получена системой)*. Работа считается положительной, если *окружение* совершает работу над системой. Напротив, работа считается отрицательной, если она *совершается системой* над окружающей средой.

Внутренняя энергия. Количественной мерой движения материи является энергия. Внутренняя энергия системы (U) – это сумма кинетической энергии ($E_{\text{кин}}$) движения всех частиц системы (молекул, атомов, ионов, электронов) и потенциальной энергии ($E_{\text{пот}}$) взаимодействия между ними:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$$

Мы не можем измерить абсолютное значение внутренней энергии системы. Однако, поскольку внутренняя энергия системы (U) является функцией состояния, мы можем определить ее изменение. Изменение внутренней энергии системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальными и конечными параметрами системы. Для кругового процесса, при котором начальные и конечные параметры совпадают, изменение внутренней энергии равно нулю. Приращение внутренней энергии, имеющей указанные свойства, является полным дифференциалом.

Одна из важнейших задач первого закона термодинамики – вычисление теплоты и работы процесса расширения системы. Работа расширения системы может быть рассчитана, если известно уравнение состояния системы

(уравнение состояния идеального газа), представляющее собой функциональную зависимость между давлением P , температурой T и объемом V :

$$PV=nRT$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль*К).

Работу расширения, производимую против внешнего давления, рассчитывают по формуле:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внеш}} dV$$

Теплоемкость (C) – это количество теплоты, поглощенное 1 граммом (удельная теплоемкость) или 1 молем (молярная теплоемкость) вещества при нагревании на 1 градус:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

Различают

- ▶ изохорную теплоемкость – теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- ▶ изобарную теплоемкость – теплоемкость при постоянном давлении

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Для идеального газа разность теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме равна универсальной газовой постоянной:

$$c_p - c_v = R$$

Важнейшими термодинамическими процессами являются следующие:

А) Изохорный процесс (процесс при постоянном объеме $V=\text{const}$).

При совершении этого процесса изменение объема равно нулю. Поэтому работа расширения также равна нулю. Теплота изохорного процесса определяется по уравнению:

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

При постоянной теплоемкости теплоту изохорного процесса можно вычислить по формуле

$$Q_V = C_v(T_2 - T_1)$$

Б) Изобарный процесс (процесс при постоянном давлении $P=\text{const}$)

Работа расширения от объема V_1 до объема V_2 определяется по формуле:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

Теплота изобарного процесса определяется по формуле:

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

При постоянной теплоемкости теплоту изобарного процесса можно вычислить по формуле:

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

В) Изотермический процесс (процесс при $T=\text{const}$)

Работу расширения 1 моль идеального газа вычисляют по формуле:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Теплота изотермического процесса, совершаемого идеальным газом, равна работе расширения: $Q_T = -W_T$.

Г) Адиабатический процесс (процесс без теплообмена $Q = 0$)

Работа адиабатического процесса производится за счет уменьшения внутренней энергии:

$$W_{ad} = \Delta U$$

Во всех процессах с идеальным газом изменение внутренней энергии определяется только разностью конечной и начальной температур:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) = C_V \Delta T$$

Поэтому работа идеального газа в адиабатическом процессе может быть рассчитана по формуле:

$$W_{ad} = C_V \Delta T$$

Энтальпия

В термодинамике, кроме внутренней энергии, используются и другие термодинамические функции. Одной из важнейших является энтальпия, определяемая следующим образом:

$$H \equiv U + PV$$

Приращение энтальпии в изобарическом процессе равно теплоте этого процесса:

$$\Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

При постоянной теплоемкости энтальпию изобарического процесса можно вычислить по формуле:

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

Таблица 1

Математические выражения для работы расширения идеального газа в различных процессах

Процесс	Математическое выражение	W
Изотермический T=const	$Q_T = -W$	$W = -nRT \ln V_2/V_1$
Изобарный P=const	$Q_p = \Delta H$ $\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$	$W = -P(V_2 - V_1)$
Изохорный V=const	$Q_v = \Delta U$ $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$	W=0
Адиабатический Q=0	W=ΔU	$W = nC_v(T_2 - T_1)$

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение изобарному процессу
- 2) В чем различия между адиабатическим и изотермическим процессом?
- 3) Дайте определение понятию теплоемкость
- 4) Сформулируйте первый закон термодинамики

3. Законы термохимии

Аннотация. Данная тема раскрывает законы термохимии.

Ключевые слова. Внутренняя энергия, энтальпия, закон Гесса, закон Кирхгофа

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-Х.

(Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Глоссарий

Закон Гесса - Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.

Вопросы для изучения:

- 1) Закон Гесса
- 2) Теплоемкость
- 3) Закон Кирхгофа

Закон Гесса. Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_V = dU \quad \text{или} \quad Q_V = \Delta U$$

а при постоянном давлении - изменению энтальпии:

$$\delta Q_P = \Delta H \quad \text{или} \quad Q_P = \Delta H$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть *закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния. Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH (которое называют просто "энтальпией реакции") или ΔU реакции.

Если реакция протекает в растворе $Q_P = \Delta H$ или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

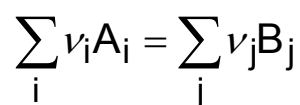
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta nRT$$

где Δn - изменение числа молей газов в реакции.

Для сравнения энтальпий различных реакций, используют понятие "стандартного состояния". *Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.* Для газов - это гипотетическое состояние при давлении 1 бар, обладающее свойствами бесконечно разреженного газа. Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают $\Delta_r H_T^\circ$ (r означает "reaction"). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции



равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(A_i)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества $\Delta_f H_T^\circ$ (f означает "formation") называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из элементов, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии при давлении 1 атм и заданной температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^0(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^0(B_j)$$

(с означает "combustion"). Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Закон Кирхгофа. Тепловые эффекты химических и биологических процессов зависят от температуры. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют **уравнение Кирхгофа**:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta C_p \text{ - (дифференциальная форма уравнения Кирхгофа)}$$

Для реакции



имеем

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta C_p = \nu_3 C_p(D) - \nu_1 C_p(A) - \nu_2 C_p(B)$$

где ΔC_p - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \text{ - (интегральная форма уравнения Кирхгофа)}$$

Для аналитического вычисления нужно знать зависимость ΔC_p от температуры. Выделяют несколько случаев.

1) $\Delta C_p = 0$. Это наиболее грубое приближение. Однако, его широко применяют, когда влияние температуры на $\Delta_r H$ оценивают в узком интервале температур, а также для сложных систем (в частности, биологических), когда определить изменения теплоемкостей веществ достаточно сложно. С учетом этого приближения получаем:

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1)$$

2) Если разность $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta C_p = \Delta a = const \neq 0$. В этом случае получаем

$$\Delta_r H^o(T_2) = \Delta_r H^o(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1)$$

3) Наиболее точные результаты получаются, если использовать интерполяционные уравнения типа $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (где коэффициенты a , b , c для отдельных веществ берут из справочника). При этом для зависимости ΔC_p от температуры получаем

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

Величина ΔC_p может быть как положительной, так и отрицательной. Характер изменения величины $\Delta_r H$ с температурой определяется соотношением между величинами теплоемкостей продуктов и реагентов (Рис. 3).

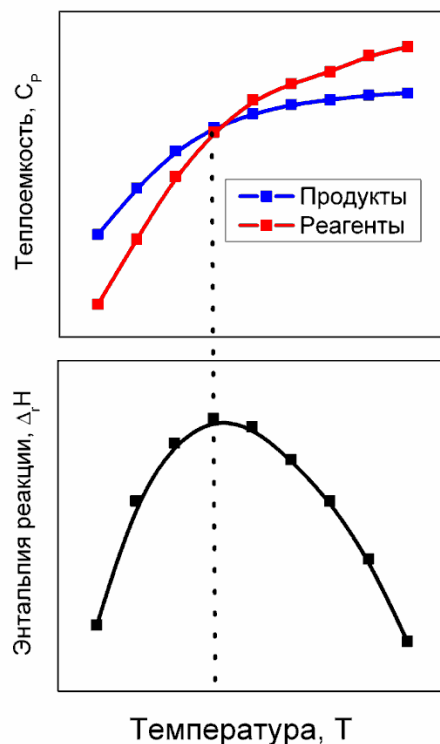


Рис. 3. Схема, описывающая соотношения между температурными зависимостями теплоемкостей продуктов и реагентов, C_p , и энтальпии реакции $\Delta_r H$.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Сформулируйте первое следствие из закона Гесса
- 2) Сформулируйте второе следствие из закона Гесса
- 3) Что такое стандартное состояние

4. Второй закон термодинамики. Критерии протекания термодинамических процессов

Аннотация. Данная тема раскрывает основы 2 закона термодинамики.

Ключевые слова. Энтропия, 2 закон термодинамики, энергия Гиббса

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Глоссарий

Энтропия S – это функция состояния, которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины

Функция $G = H - TS$ называется изобарно- изотермическим потенциалом

Вопросы для изучения

- 1) Второй закон термодинамики
- 2) Критерии протекания термодинамических процессов
- 3) Энтропия
- 4) Свободная энергия

В рамках представлений первого начала термодинамики возможны и равновероятны любые процессы, в которых происходит эквивалентный обмен различных форм энергии, в частности, внутренней энергии, теплоты и работы. Так, первому закону термодинамики не противоречит передача тепловой

энергии от более холодного тела к более тепловому, ибо этот процесс означает лишь перераспределение энергии внутри системы. Первое начало термодинамики не исключает, например, поднятие камня над землей за счет охлаждения окружающего воздуха или процесса самопроизвольного сжатия газа. Иначе говоря,

первое начало термодинамики ничего не говорит о направленности того или иного процесса, о его самопроизвольности.

В то же самое время наблюдение за процессами, происходящими в природе, говорит о том, что физические, химические и биологические превращения совершаются в определенном направлении: газ самопроизвольно заполняет весь имеющийся объем, тепловая энергия передается от более холодного до тех пор, пока температура этих двух тел не сравняется. Все эти превращения являются **самопроизвольными**, иначе говоря, спонтанными. И, наоборот, обратные превращения самопроизвольно не происходят. Газ не сжимается самопроизвольно; холодное тело не отдает тепловую энергию горячему телу.

Следовательно, все процессы, происходящие в природе и осуществляемые человеком, можно разбить на две группы: на **самопроизвольные** процессы, протекающие сами собой, и **несамопроизвольные**. Для осуществления несамопроизвольных процессов необходимо затратить работу в количестве, пропорциональном происходящему изменению.

Рассмотрение многочисленных экспериментальных данных показывает, что изменение внутренней энергии или энтальпии, которое сопровождает химическую реакцию, не может служить критерием, позволяющим предвидеть направление реакции. Самопроизвольные (спонтанные) химические реакции могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. Очень важно иметь критерии, позволяющие предвидеть, может ли химическая реакция происходить самопроизвольно, и если может, то уметь определить количества

образовавшихся продуктов. Это требует введения новой термодинамической функции.

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов. Согласно 2 закону термодинамики, существует функция состояния – **энтропия S**, которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Для изолированных систем 2 закон утверждает: $dS > 0$, т.е. энтропия изолированных систем в необратимых системах может только возрастать, а в состоянии равновесия она достигает максимума: $dS = 0$.

Расчеты изменения энтропии в различных процессах производятся путем интегрирования частных производных по термодинамическим параметрам и имеют вид:

А) Нагревание или охлаждение при постоянном давлении:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Б) Нагревание или охлаждение при постоянном объеме:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

В) Изотермическое расширение или сжатие

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Г) Фазовые переходы

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$$

Д) Смешение газов

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Третий закон термодинамики (постулат Планка)

При абсолютном нуле $T = 0$ К все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$ К. Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов.

$$S^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{жс})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{жс})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии: при заданной температуре (обычно 298 К) и давлении 1 атм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) внутренняя энергия $U(S, V)$
- 2) энтальпия $H(S, p) = U + pV$
- 3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$
- 4) энергия Гиббса $G(T, p) = H - TS$

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основным уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала термодинамики. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$1) dU = TdS - pdV$$

$$2) dH = TdS + Vdp$$

$$3) dF = -pdV - SdT$$

$$4) dG = Vdp - SdT$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, наибольшее значение в термодинамических расчетах имеет энергия Гиббса, G , поскольку ее естественные переменные (p и T) наиболее удобны для научных исследований. Другое название этой функции - изобарно-изотермический потенциал. Если процесс происходит при постоянной температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$, где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, в ходе необратимых процессов, протекающих при постоянной температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается ($\Delta G_{p,T} < 0$). Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии ($\Delta G_{p,T} = 0$).

Энергия Гиббса имеет дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = const, P = const$ равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_2 - G_1 = W_{\text{полез}}$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры можно описать с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$$

Расчет изменения функции G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два основных варианта.

1) По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$$

где тепловой эффект реакции $\Delta_r H_T^0$ можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии реакции $\Delta_r S_T^0$ - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0 (\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^0 (\text{реагенты})$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 атм (стандартное состояние).

Контрольные вопросы по теме

- 1) Дайте определение энтропии
- 2) Чему равно изменение энтропии при охлаждении при постоянном давлении?
- 3) Напишите критерии протекания термодинамических процессов при постоянной температуре и давлении.

5. Термодинамика химического равновесия

Аннотация. Данная тема раскрывает основы термодинамики химического равновесия

Ключевые слова. Химическое равновесие, константа химического равновесия

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X. (Глава 1)

<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория

знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312

Глоссарий

Химическое равновесие – это состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

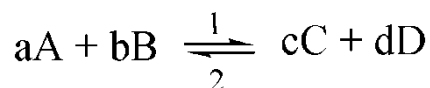
Вопросы для изучения

- 1) Химическое равновесие
- 2) Константа химического равновесия
- 3) Принцип Ле-Шателье
- 4) Изотерма химической реакции

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Необратимому процессу, т.е. самопроизвольной реакции, соответствует отрицательное изменение свободной энергии. Если изменение свободной энергии равно нулю, то начальное и конечное состояния могут существовать в равновесии. Если изменение свободной энергии положительно, то самопроизвольно реализуется обратная реакция.

Таким образом, в общем виде для химической реакции



можно записать:

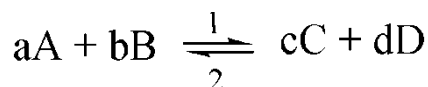
1) $\Delta G=0$; система находится в динамическом равновесии, т. е. скорость реакции, идущей в направлении 1, равна на скорости реакции, идущей в направлении 2;

2) $\Delta G<0$; реализуется самопроизвольный процесс в направлении 1. Такой процесс называется экзергоническим.

3) $\Delta G>0$; реализуется самопроизвольный процесс в направлении 2. Такой процесс называется эндергоническим.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что определение знака ΔG позволяет без эксперимента установить направление данной химической реакции.

Состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными, называют **химическим равновесием**. Для равновесной реакции



Состояние химического равновесия характеризуется **константой химического равновесия**. Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. Значение каждой из концентраций должно быть возведено в степень, равную стехиометрическому коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции. Поэтому:

$$K_C = \frac{C^c C^d}{C^a C^b}$$

Где C_i – концентрации компонентов в равновесной идеальной смеси.

Константа равновесия может быть также выражена через равновесные мольные доли компонентов:

$$K_x = \frac{x^c x^d}{x^a x^b}$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления:

$$K_P = \frac{P^c P^d}{P^a P^b}$$

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение константы равновесия входят равновесные парциальные давления или концентрации газов или концентрации растворенных веществ, участвующих в реакции, так как активности твердых веществ или жидкостей при одновременном участии газов принимаются равными единице.

Константа равновесия связана со стандартной свободной энергией реакции следующим образом:

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K_P \quad \text{или} \quad \ln K_P = -\frac{\Delta_r G^o}{RT}$$

Изменение ΔG в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях или концентрация компонентов можно рассчитать с помощью **изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)**:

$$\Delta_r G = RT \left[\ln \frac{P_C P_D}{P_A P_B} - \ln K_P \right]$$

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Согласно **принципу Ле Шателье**, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в

сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением **изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)**

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

И **изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)**

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r U}{RT^2}$$

Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа в предположении, что энтальпия реакции, $\Delta_r H$, не зависит от температуры, дает уравнение:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать *энтальпию* реакции. Соответственно, зная *энтальпию* реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Контрольные вопросы по теме

- 1) Что такое химическое равновесие?
- 2) Сформулируйте принцип Ле Шателье
- 3) Напишите уравнение изотермы химической реакции
- 4) Напишите уравнение изобары Вант-Гоффа

Общий глоссарий

Предмет термодинамики – изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы.

Термодинамическая система – материальный объект, отделенный от окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом

Гомогенная система - каждый ее параметр имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке; внутри нее нет поверхностей раздела, которые отделяли бы друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам.

Гетерогенная система состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела; на этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных друг от друга поверхностью раздела. Гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная содержит не менее двух.

Закон сохранения энергии – В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь.

Изохорический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном объеме.

Изобарический процесс – Термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении.

Теплоемкость – это количество теплоты, поглощенное веществом при нагревании на 1 градус.

Закон Гесса - Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Стандартное состояние - это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ($= 10^5$ Па) и заданной температуре.

Энтропия S – это функция состояния, которая в обратимом процессе равна приведенной теплоте процесса, а в необратимом – больше этой величины

Функция $G = H - TS$ называется изобарно- изотермическим потенциалом или энергией Гиббса.

Химическое равновесие – это состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

Общий перечень информационных ресурсов

1) Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. 4-е изд., стер.- М.: Высш. Шк., 2003. – 560 с.: ил. ISBN 5-06003626-X.
<http://www.booksmed.com/biologiya/2114-obshhaya-ximiya-biofizicheskaya-ximiya-ximiya-biogennyx-yelementov-ershov-uchebnik.html>

2) Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

3) Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312