Лекция 2. Химическая термодинамика

План лекции:

1. Основные понятия химической термодинамики.

2. Первый закон термодинамики.

3. Второе начало термодинамики.

4. Третий закон термодинамики (постулат Планка).

1. Основные понятия химической термодинамики.

Химическая термодинамика – область физической химии, в которой на основе законов общей термодинамики изучаются тепловые балансы физических и химических процессов в различных условиях, устанавливается возможность и направление течения процесса.

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и отделенные видимой или воображаемой поверхностью раздела от окружающей среды. Окружающая среда – это все тела вне системы.

Термодинамические системы состоят из очень большого числа малых частиц, т.е. является макросистемой.

Различают следующие термодинамические системы:

Открытая (есть обмен с окружающей средой и энергией, и веществом). Пример: живой организм.

Закрытая (есть обмен с окружающей средой только энергией). Пример: запаянная ампула.

Изолированная (нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией). Примером системы, приближающейся к изолированной, является закрытый сосуд Дьюара (термос), заполненный смесью воды со льдом.

Система характеризуется некоторыми физическими и химическими свойствами: давлением (P), объемом (V), температурой (T), концентрацией (C) и т. д. Эти свойства называются параметрами системы. Параметры классифицируются на:

Независимые (могут изменяться в некоторых пределах). Зависимые (принимают единственно возможное значение в данных условиях).

Параметры бывают:

Интенсивные (не зависят от массы вещества и не подчиняются закону аддитивности). Пример: давление P, температура T. Экстенсивные (зависят от массы вещества и подчиняются закону аддитивности). Пример: объем V, концентрация C.

Совокупность параметров, принимающих определенное значение, определяют состояние системы. Параметры связаны между собой уравнением, которое называется уравнением состояния: f (p, V, T) = 0. Например, для идеального газа это уравнение Менделеева-Клапейрона: PV = nRT.

Под термодинамическим процессом понимают всякое изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного параметра состояния.

Термодинамический процесс классифицируются на:

Изотермический (T = const).

Изобарный (P = const).

Изохорный (V = const). □ Адиабатический (нет обмена теплотой между системой и внешней средой, Q=0).

Термодинамические процессы также бывают:

Обратимые и необратимые.

Равновесные и неравновесные.

Равновесный процесс – это непрерывный бесконечно медленный ряд равновесных состояний, через которые проходит система в прямом и обратном направлении и при этом совершается максимальная работа.

Процесс, который можно провести в прямом и обратном направлении без изменения не только в системе, но в окружающей среде, называется обратимым.

Сравнивая понятия равновесный и обратимый процесс, можно видеть, что эти понятия отражают один и тот же процесс.

Если же в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в системе останутся какие-либо изменения, то процесс называется необратимым. Необратимость не означает, что его нельзя провести в обратном направлении. Необратимый означает лишь то, что это возвращение невозможно при помощи той же работы и теплоты, которые были получены при прямом процессе.

2. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является законом сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, но все они выражают одну и ту же суть: сохранение и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга. Формулировки I закона термодинамики:

- Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а переходит из одной формы в другую в строго эквивалентном соотношении.
- В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.
- Вечный двигатель (перпетум мобиле) первого рода невозможен, т. е. машины, которая совершала бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии из вне.

Аналитическое выражение I закона термодинамики для закрытой системы:

$dU = \delta Q - \delta A$ (дифференциальная форма) $\Delta U = Q - A$ (интегральная форма);

для изолированной системы: $dU = 0$ (дифференциальная форма) $\Delta U = 0$ (интегральная форма).

Из первого закона термодинамики следует: для всех термодинамических систем существует функция состояния, называемая внутренней энергией (U), изменение которой при переходе системы из состояния 1 в состояния 2 равно разности между теплотой (Q), поглощенной системой из окружающей среды, и работой (A), совершенной системой.

Функциями состояния называются такие функции, которые не зависят от пути перехода, а определяются только начальным и конечным состояниями.

Понятия внутренней энергии, работы, теплоты и теплоемкости термодинамической системы.

Полная энергия термодинамической системы складывается из кинетической и потенциальной энергии системы в целом ($E_{кин} + E_{пот}$) и внутренней энергии (U).

Внутренняя энергия – это энергия ядер, электронов, энергия связей атомов в молекуле, энергия взаимодействия между молекулами, вращательная, поступательная, колебательная энергия частиц и т. д.

Внутренняя энергия – это совокупность потенциальной и кинетической энергий частиц, составляющих систему. Для нее нет нуля отсчета, т. е. нет такого состояния, где $U = 0$.

Изменение внутренней энергии, как следует из первого закона термодинамики, возможно за счет совершения работы и передачи тепла, поэтому:

Работа – это форма передачи энергии путем упорядочного направленного движения частиц.

Теплота – это форма передачи энергии путем неупорядочного хаотического движения частиц.

Теплота и работа не обладают свойствами функции состояния, так как зависят от пути перехода из состояния 1 в состояние 2. Нельзя говорить, что система обладает запасом энергии и тепла, т.к. эти величины зависят от условий перехода, т. е. являются функциями процесса.

В Международной системе единиц (СИ) внутренняя энергия, теплота и работа имеют размерность энергии и выражаются в джоулях (Дж).

Важнейшим свойством теплоты является теплоемкость.

Теплоемкость – это количество тепла, которое нужно подвести к единице вещества, чтобы повысить его температуру на 1 градус. Если единицей вещества является 1 г, то это удельная теплоемкость ($C_{уд}$)

если – 1 моль, то это молярная теплоемкость (С).

$C_{уд}$, [Дж/(г·К)]; С, [Дж/(моль·К)];

$C = C_{уд} \cdot M$, М – молярная масса вещества.

Различают среднюю и истинную теплоемкости.

Расчет работы, теплоты и изменения внутренней энергии

Таблица №1 - Выражения для зависимости теплоты, работы и изменения внутренней от параметров p, V, T системы в конечном и начальном состоянии системы в основных процессах с идеальным газом приведены в таблице.

Процесс	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Работа (А)	Теплота (Q)
Изотермический (T = const)	$\Delta U = 0$	$nRT\ln(V_2/V_1)$ $nRT\ln(p_1/p_2)$	$A = Q$
Изобарный (p = const)	$\Delta U = A + Q$	$P(V_2 - V_1)$ $nR(T_2 – T_1)$	$nC_p(T_2 – T_1)$
Изохорный (V = const)	$\Delta U = Q$	0	$nC_V(T_2 – T_1)$

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые процессы, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения.

Тепловой эффект реакции – эта та теплота, которая выделяется или поглощается в ходе полностью необратимого изобарного (когда совершается только работа расширения) или изохорного (когда никакой работы не совершается) процессов при условии, что температура исходных и конечных веществ одинакова.

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме (Qv) соответствует изменению внутренней энергии между конечными и начальными состояниями:

$$Q_v = \Delta U = U_2 – U_1$$

Закон Гесса. Основой термохимии является закон Гесса (1840 г.):

Если из одних и тех же исходных веществ можно получить одни и те же конечные вещества, но разными путями, то суммарный тепловой эффект по одному пути будет равен суммарному тепловому эффекту по другому пути.

Закон Гесса обязателен только для процессов, протекающих при постоянном объеме или давлении. Аналитическое выражение закона Гесса:

Основная формула закона Гесса для расчёта теплового эффекта реакции через стандартные энтальпии образования веществ:

ΔH°_{реакции} = Σ ΔH°_f(продуктов)

− Σ ΔH°_f(исходных веществ)

где: ΔH°_f — стандартная энтальпия образования вещества (кДж/моль),

Σ — сумма с учётом стехиометрических коэффициентов.

Таким образом, тепловой эффект реакции равен разности сумм стандартных теплот образования конечных и исходных веществ.

Стандартной теплотой образования вещества называется теплота, выделяемая или поглощаемая при образовании 1 моль вещества из простых веществ или элементов при

стандартных условиях (t = 25 ºС, p = 1 атм). Теплоты образования простых веществ равны нулю. Значения стандартных теплот образования находятся в справочниках.

3. Второе начало термодинамики

Самопроизвольным (положительным) называется процесс, который может проходить сам собой без соединения его с другим. В результате протекания такого процесса получают работу.

Несамопроизвольным (отрицательным) называется процесс, которой сам собой не идет. Чтобы заставить идти отрицательный процесс, необходимо соединить (компенсировать) его положительным процессом.

Существуют многочисленные формулировки второго закона, которые как можно показать, эквивалентны друг другу. Приведем некоторые из них.

1. Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть отрицательный процесс.
2. Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).
3. Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы (Томсон).
4. Невозможно построить такую машину (вечный двигатель второго рода), работающую циклами, работа, которой производилась ба только за счет охлаждения теплового источника без каких-либо изменений в других телах (Планк).

Знак равенства – для равновесных обратимых процессов, а неравенство – для необратимых (самопроизвольных) процессов. Функцию S Клаузиус назвал энтропией.

Статистическое толкование энтропии и II закона термодинамики

Увеличение энтропии всегда сопровождается ростом хаотического молекулярного состояния системы. Более хаотичное состояние может осуществляться большим числом способов. Его можно считать более вероятным. Параметры состояния системы определяют макросостояние системы, а положение частиц системы в данный момент времени – это микросостояние. Число микросостояний соответствующих макросостоянию называется термодинамической вероятностью (W), т. е. число микросостояний, которым может быть достигнуто макросостояние.

4. Третий закон термодинамики (постулат Планка)

В 1906 г. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций вблизи абсолютного нуля (0 К) пренебрежимо мало.

В 1912 г. Планк высказал экспериментально недоказуемое утверждение (постулат). Постулат Планка называют третьем законом термодинамики, который формулируется следующим образом:

Энтропия идеально построенного кристалла индивидуального вещества при абсолютном нуле равняется нулю.

Из уравнения Больцмана $Sk_Б \ln W$ видно,

S = 0 при условии, когда термодинамическая вероятность равна 1 (W = 1), т.е. такое состояние только одно.

Постулат Планка позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии вещества в любом агрегатном состоянии, так как устанавливает начало отсчета энтропии.

Классическая (Нернст):

При стремлении температуры к абсолютному нулю (T → 0 K) изменение энтропии в любом изотермическом процессе, включающем конденсированные фазы, стремится к нулю.

Современная (Планк, 1911 г.):

Энтропия любого идеально упорядоченного кристаллического вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю.

S_{0 K} = 0 (для идеального кристалла)

Ключевые следствия

1. Невозможность достижения абсолютного нуля.
   Никаким конечным процессом нельзя охладить тело до температуры 0 К — можно лишь приблизиться сколь угодно близко. Это иногда называют отдельным принципом (теорема недостижимости).
2. Абсолютное значение энтропии.
   В отличие от внутренней энергии, энтальпии, энтропия вещества может быть вычислена абсолютно (а не как изменение), если принять S(0 K) = 0.
3. Теплоёмкости при низких температурах.
   Теплоёмкости C_V и C_p всех веществ стремятся к нулю при T → 0 K (иначе энтропия была бы бесконечной).
4. Расширение и сжатие.
   Коэффициент теплового расширения и другие производные также обращаются в ноль при абсолютном нуле.

Формула для расчёта абсолютной энтропии

Если принять S(0) = 0, то энтропию при температуре T можно вычислить интегрированием теплоёмкости:

$S(T) = \int_0^T (C_p(T)/T)\, dT$ + энтропии фазовых переходов

Значение для физической химии

Позволяет рассчитывать абсолютные значения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, что необходимо для предсказания направления реакций при любых температурах.

Объясняет, почему при очень низких температурах многие процессы «замораживаются» (диффузия, химические реакции практически останавливаются).

Лежит в основе криогенной техники и физики сверхпроводимости.

Важное исключение

Энтропия при 0 K не равна нулю, если вещество:

- имеет неупорядоченную структуру (например, стекло, аморфные тела);
- обладает вырождением основного состояния (например, некоторые магнитные материалы, смешанные кристаллы).

В таких случаях говорят об остаточной энтропии ($S_0 > 0$).

Контрольные вопросы:

1. Определение понятия «термодинамическая система». Типы термодинамических систем. Примеры.
2. Параметры состояния зависимые и независимые, интенсивные и экстенсивные.
3. Типы термодинамических процессов (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные).
4. Понятие, примеры и свойства функций состояния и функций процесса.
5. Формулировки первого начала термодинамики. Математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния для закрытой и изолированной систем.
6. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа как формы передачи внутренней энергии.
7. Понятие теплоемкости и какие факторы влияют на ее величину. Каково соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями для идеального газа.
8. Приведите определение понятия тепловой эффект процесса.
9. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
10. Что называется стандартной теплотой образования и сгорания?
11. Какие факторы влияют на величину теплового эффекта? Приведите выражения закона Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме.
12. Дайте формулировки второго и третьего законов термодинамики.

13. Является ли энтропия функцией состояния?

14. Напишите уравнения, характеризующие изменение энтропии в изобарном, изохорном и изотермическом процессах.

15. В каком соотношении находятся молярные энтропии вещества в трех агрегатных состояниях: парообразном, жидком, твердом?

Рекомендуемая литература:

1. Конюхов В.Ю. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для среднего профессионального образования / В.Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 259 с.

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 444 с. — (Высшее образование).

3. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 452 с.

4. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 186 с.