

Лекция 3

Первый закон термодинамики и его применение в химии. Термохимия

План лекции

1. Химическая термодинамика и ее структура (два постулата и три закона).
2. Системы, параметры, состояния, функции, процессы.
3. Постулаты термодинамики. Уравнения состояния.
4. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия как функция температуры и объема.
5. Работа. Теплота. Теплоемкость.
6. Тепловые эффекты химических реакций.
7. Закон Гесса и его следствия. Термохимические циклы.

Важнейшие для химии величины и теории

1. Структура (геометрия)

квантовая механика, строение вещества

2. Энергия

квантовая механика,
химическая термодинамика

3. Время

химическая кинетика и динамика

Физическая химия

Физическая химия применяет физические теории и методы к химическим явлениям.

Она объясняет, ПОЧЕМУ и КАК происходят превращения веществ: **химические реакции и фазовые переходы**.

ПОЧЕМУ – химическая термодинамика

КАК – химическая кинетика

Химическая термодинамика

Изучает зависимость:

- 1) направления,
 - 2) пределов превращений веществ
- от условий, в которых эти вещества находятся.

Химическая термодинамика – наука о химическом и фазовом равновесии. Переменные, которые химия внесла в термодинамику, – **количество вещества и число фаз.**

В основе термодинамики – три закона и два постулата.

Особенности химической термодинамики

- 1. Нет времени.** В химических превращениях рассматриваются только исходные (реагенты) и конечные (продукты) состояния.
- Не рассматривается **внутренняя структура** химических систем.
- 3. Небольшое число** существенных переменных.
- Огромное число надежных выводов при минимальном числе исходных предпосылок (Эйнштейн).

Задачи химической термодинамики

- Получение термодинамических данных для новых соединений.
- Изучение **стабильности** соединений и фаз.
- Предсказание **направления** химической реакции.
- Расчет **состава реакционной смеси** и выхода химических реакций.
- Изучение возможности **получения энергии** из химических реакций в виде теплоты и работы.
- Применение термодинамических подходов в химической кинетике.

Основные понятия и их классификация

1. Термодинамическая **система** (изолированная, закрытая, открытая) и **внешняя среда**.
2. Термодинамические **переменные** (параметры) – внешние и внутренние, экстенсивные и интенсивные (удельные, мольные, плотности).
3. **Состояния** – однородные, стационарные, равновесные, неравновесные.
4. **Функции** состояния и функции процесса.
5. **Процессы**
 - самопроизвольные и несамопроизвольные
 - обратимые и необратимые
6. Обобщенные **силы** и обобщенные **координаты**.

Интенсивные и экстенсивные термодинамические величины

Интенсивные

Имеют смысл **в точке**; не зависят от размеров системы:

$$f(\lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = f(n_1, \dots, n_k)$$

Примеры: температура, плотность, мольная доля, магнитная индукция, давление, тензор напряжений

Экстенсивные

Характеризуют **конечную область пространства**; для строго однородных систем пропорциональны количеству вещества:

$$f(\lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda f(n_1, \dots, n_k)$$

Примеры: объем, масса, энергия, теплоемкость, энтальпия, энтропия

Постулат о равновесии

Любая изолированная термодинамическая система:

1) с течением времени приходит в равновесное состояние

(релаксация)

2) самопроизвольно не может из него выйти **(флуктуации малы)**

$$\frac{dX}{dt} = f(X) \sim k(X_{\text{eq}} - X), \quad k = -\left(\frac{df}{dX}\right)_{X=X_{\text{eq}}}, \quad \tau_X = \frac{1}{k}$$

$$\tau_X - \text{ время релаксации: } \Delta X = X(t) - X_{\text{eq}} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_X}\right)$$

$$\text{Условие окончания релаксации: } \left|\frac{dX}{dt}\right| < \frac{\Delta X}{\tau_X}$$

Следствия из основного постулата:

1. Существуют **функции состояния**.
2. Термодинамика применима только к **макросистемам** ($N > 10^{18}$), где флуктуации малы

Функции состояния и функции процесса

Следствие постулата о равновесии - существование у системы свойств, не зависящих от ее предыдущего поведения.

Изменение ТД величин - функций состояния означает, что система совершает **процесс**.

Процесс называется **квазистатическим**, если система все время пребывает в состоянии равновесия.

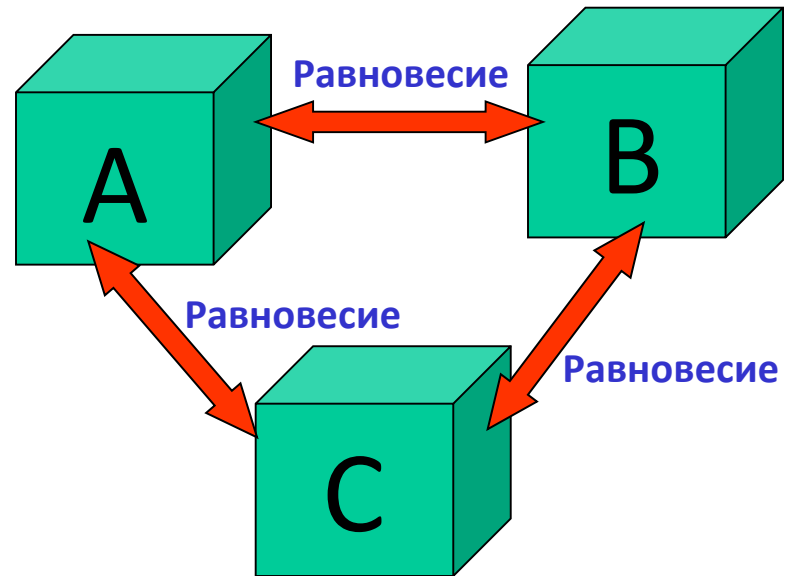
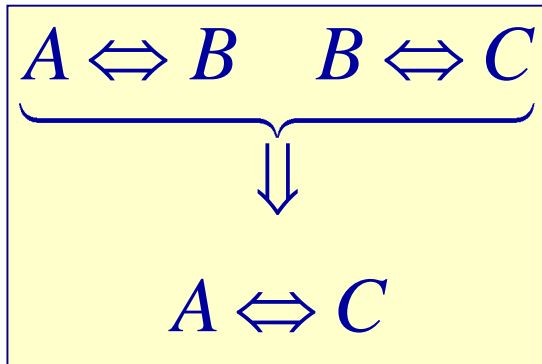
Примеры функций состояния:

- Энергия
- Температура
- Давление
- Объем
- Плотность
- Намагниченность

Функции процесса:

- Теплота
- Работа

Постулат о температуре



Система В играет роль термометра.

Температура – параметр, характеризующий **ТЕПЛОВОЕ равновесие**. Ее значение зависит от свойств системы В (эмпирическая температура).

Транзитивностью обладает не только тепловое, но и любое другое равновесие (механическое, диффузионное), но в термодинамике постулируется только термическое равновесие

Уравнения состояния – следствие постулатов термодинамики

при равновесии внутренние параметры термодинамической системы являются однозначными функциями внешних параметров и температуры

Термическое уравнение состояния

$$p = p(V, n, T)$$

Калорическое уравнение состояния

$$U = U(V, n, T)$$

Уравнения состояния не выводятся методами термодинамики, но могут быть определены экспериментально

Примеры термических уравнений состояния

$$p = \frac{RT}{V_m}$$

Идеальный газ. Уравнение
Клапейрона-Менделеева

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Реальный газ. Уравнение
Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$$

Реальный газ.
Вириальное уравнение

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{— молярный объем}$$

Первый закон

Все верят в него: математики думают, что это экспериментальный факт, а экспериментаторы – что это математическая теорема.

А. Пуанкаре, 1892

Постулирует существование функции состояния –
внутренней энергии

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta U = Q + W$$

В открытой системе

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$$

Эгоистический принцип
(положительно все, что увеличивает U)

Внутренняя энергия U

- Не имеет точки отсчета: $U(0)$ экспериментально не измерима, но она отличается у разных веществ
- Внутренний параметр
- Функция состояния
- Экстенсивная величина

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \begin{cases} 0 & \text{— ид.газ} \\ \frac{a}{V^2} & \text{— газ ВдВ} \end{cases}$$

Работа

Форма передачи энергии от одного тела к другому, связанная с изменением внешних параметров

$$\delta W = \sum_k P_k dx_k,$$

P_k – обобщенные силы, x_k – обобщенные координаты

$$\delta W_{\text{мех}} = -P_{\text{внешн}} dV$$

сумма остальных видов работы – *полезная работа*

При обратимом процессе $p_{\text{внешн}} = p_{\text{внутр}}$ и совершаемая работа – максимальна

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W_{\text{полезн}} + \sum_i \mu_i dn_i$$

Теплота

Форма передачи энергии от одного тела к другому, НЕ связанная с изменением внешних параметров

$$\begin{aligned}\delta Q &= -\delta W + dU = pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV\end{aligned}$$

Изохорная теплоемкость:

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

Скрытая теплота
изотермического расширения:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Теплоемкость

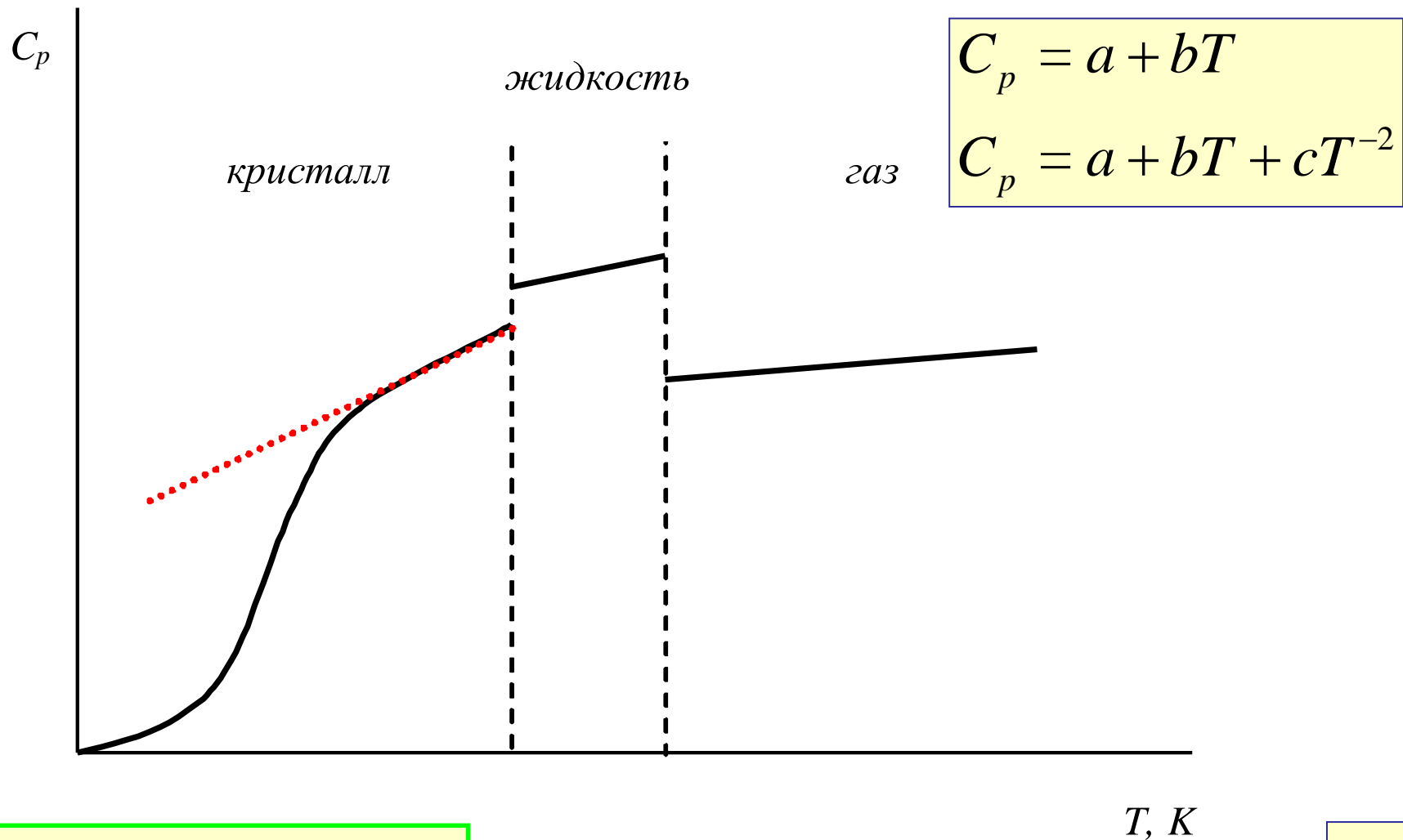
$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV}{dT} =$$
$$= C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{\text{ид.газ}}{=} C_V + nR$$

Свойства теплоемкостей:

- 1) экспериментально измеримы
- 2) экстенсивные величины
- 3) зависят от температуры.

Зависимость теплоемкости от температуры



Характерные теплоемкости

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} + C_{\text{колеб}}$$

Одноатомный газ :

Двухатомный газ : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R + C_{\text{кол}}$

Твердое простое вещество : $C_{V,m} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3R$

Твердое вещество : $C_{V,m} \xrightarrow{T \rightarrow 0} aT^3$

Когда теплота – функция состояния?

$$V = \text{const} : \quad \delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U$$

$$p = \text{const} : \quad \delta Q_p = dU + pdV = d(U + pV) = dH, \quad Q_p = \Delta H$$

$$H = U + pV \quad - \quad \text{ЭНТАЛЬПИЯ}$$

$$H = H(T, p), \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = C_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{\text{ид. газ}}{=} 0$$

Справочные данные

$\Delta_f H_{298}^\circ$, $\Delta_f H_0^\circ$ – стандартные теплоты образования

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p(T) dT$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p(T) dT$$

Стандартное состояние

- для индивидуальных кристаллических и жидких веществ – наиболее устойчивая модификация **при заданной температуре и давлении 1 бар**;
- для индивидуальных газов – гипотетическое состояние, возникающее при изотермическом расширении газа до бесконечно малого давления с последующим сжатием до 1 бар, но уже по изотерме идеального газа.

Оператор химической реакции Δ_r

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j \quad \text{– уравнение реакции}$$

$$\Delta_r f = \sum_j \nu_j f(B_j) - \sum_i \nu_i f(A_i)$$

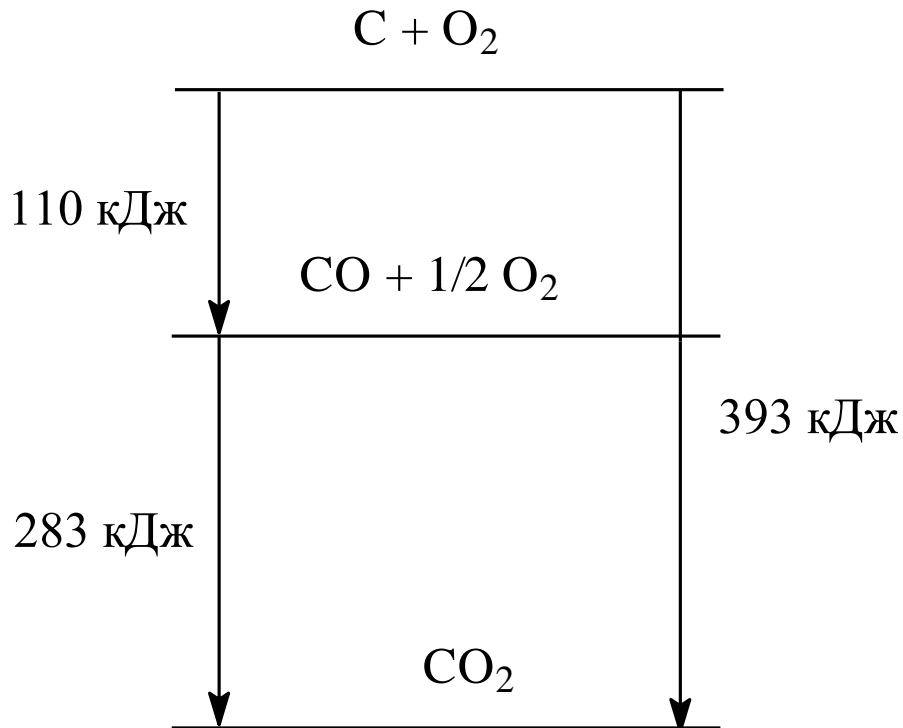
Теплота реакции при постоянном давлении

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

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(PV) = \begin{cases} \Delta_r U & \text{для жидк. и тв. в-в} \\ \Delta_r U + \Delta_r nRT & \text{для газов} \end{cases}$$

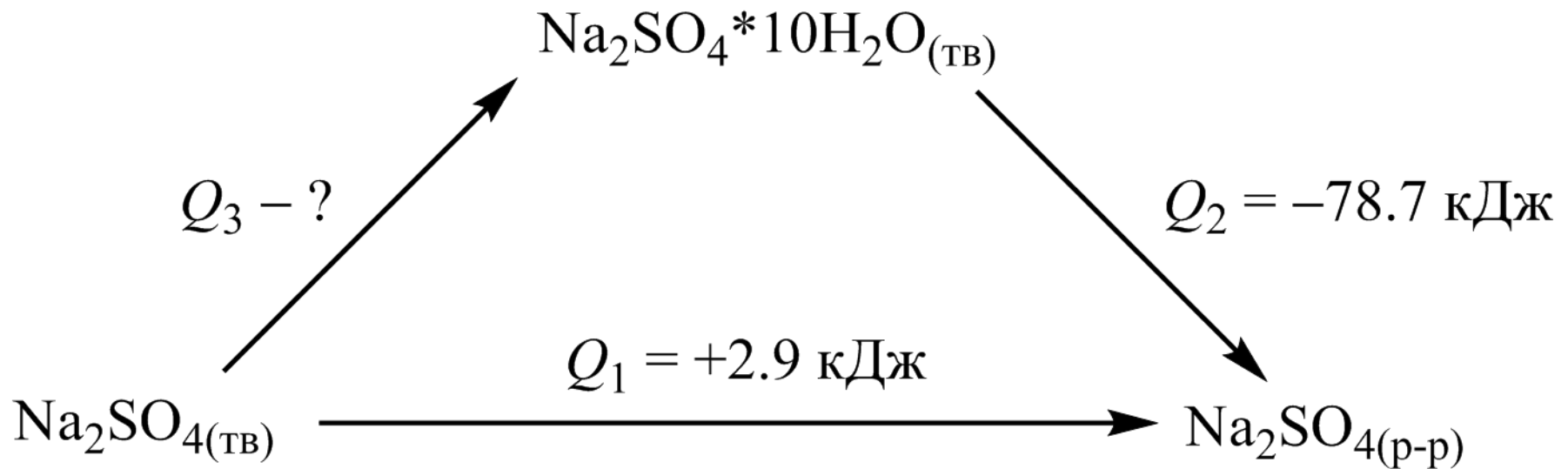
Закон Гесса

Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении **не зависит от пути реакции**, то есть от числа и характера промежуточных стадий



Обоснование: теплота реакции зависит только от начального (реагенты) и конечного (продукты) участка энергетической кривой и не зависит от ее промежуточных участков.

Термохимические циклы



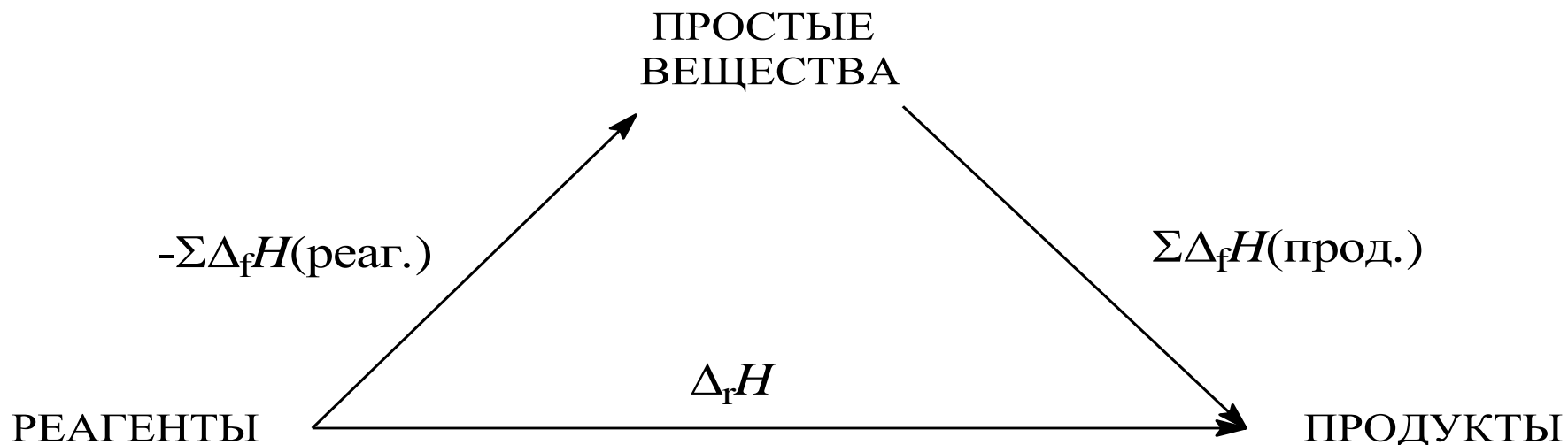
По закону Гесса:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3,$$

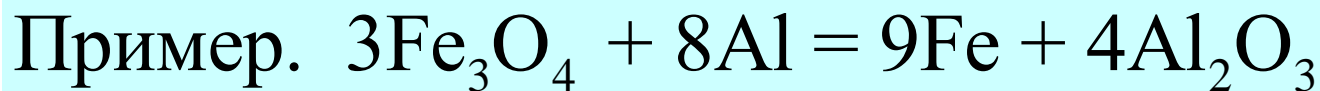
$$Q_3 = 2.9 - (-78.7) = 81.6 \text{ кДж}$$

Способы расчета теплоты реакции.

1. Теплоты образования

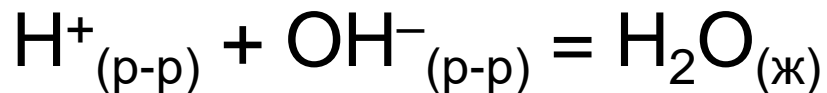


$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ (B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ (A_i)$$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = 4\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Теплоты образования ионов в растворе



$$\Delta_r H_{298}^\circ = -55.8 \text{ кДж/моль} = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}^+_{(p-p)}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}^-_{(p-p)})$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}^+_{(p-p)}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}^-_{(p-p)}) = -285.8 - (-55.8) = -230 \text{ кДж/моль}$$

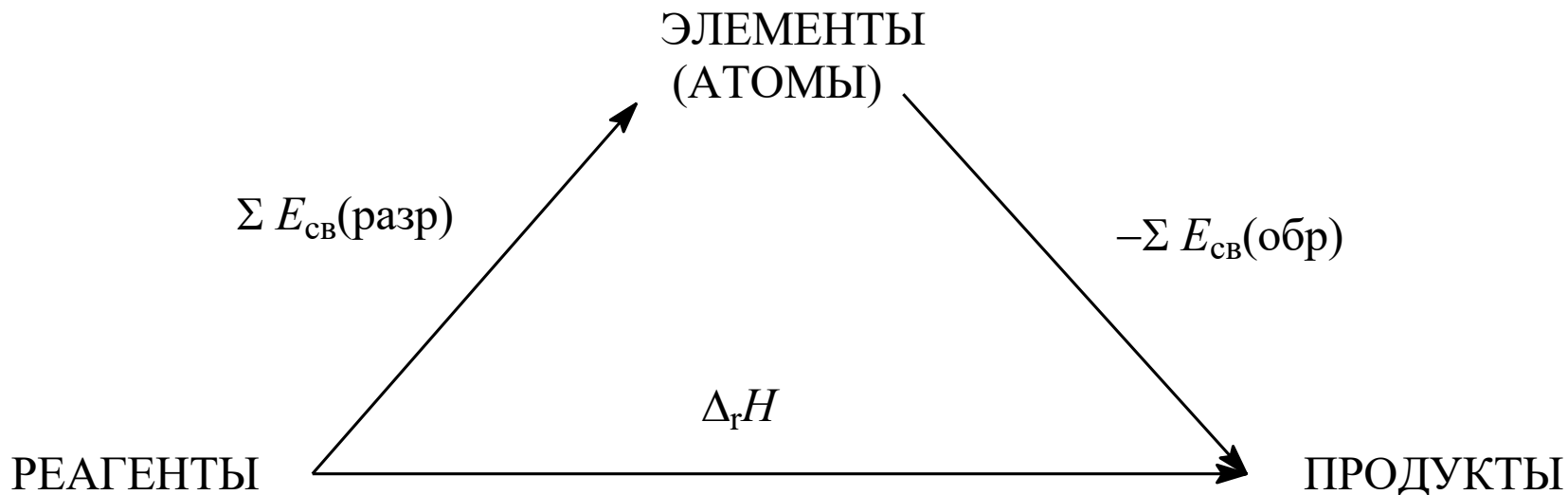
$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+_{(p-p)}) = 0 \text{ по определению}$$

$\text{H}^+_{(p-p)}$ – точка отсчета
для остальных ионов

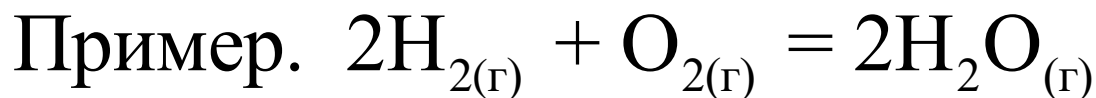
Ион в водном растворе	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль
H^+	0
OH^-	-230.0
Na^+	-240.1
Ca^{2+}	-542.8
Al^{3+}	-531.0
F^-	-332.6
Cl^-	-167.2
NO_3^-	-205.0
SO_4^{2-}	-909.3

Способы расчета теплоты реакции.

2. Энергии связи



$$\Delta_r H_T^\circ = \sum E_{\text{св}}(\text{разр}) - \sum E_{\text{св}}(\text{обр})$$



$$\Delta_r H^\circ = 2E(\text{H}-\text{H}) + E(\text{O}=\text{O}) - 4E(\text{O}-\text{H})$$

Характерные энергии связи (кДж/моль)

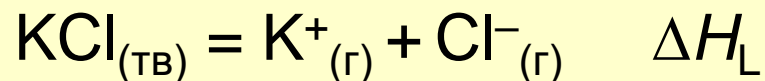
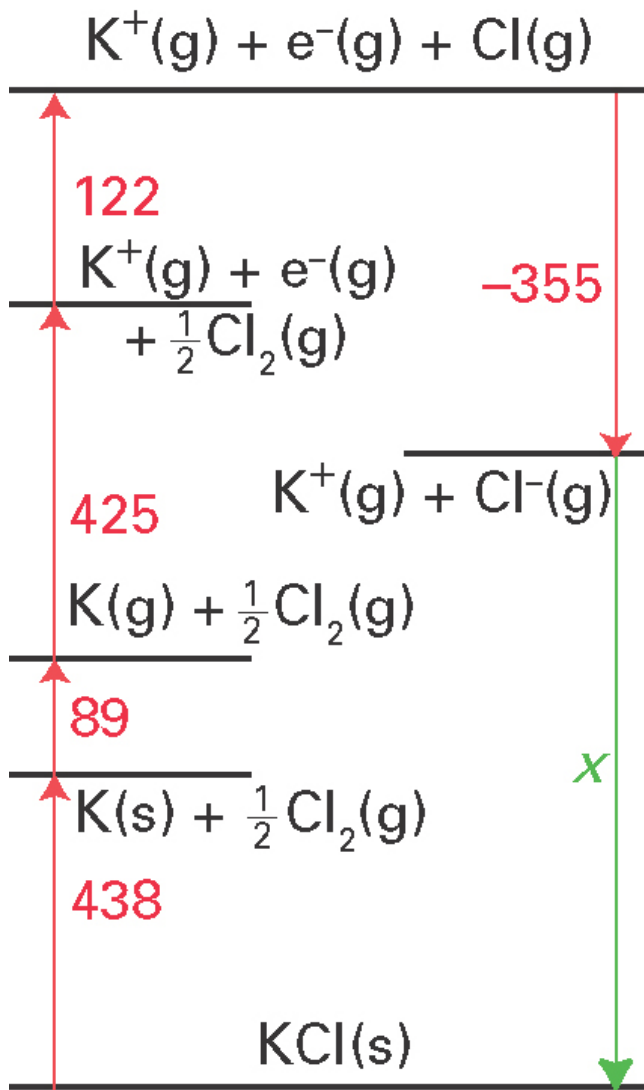
C–C	N–N	O–O	Si–Si	P–P	S–S
348	163	146	226	201	264

C–H	C–O	C–N	C–F	C–Cl	C–Br
412	360	305	484	338	276

C–C	C=C	C≡C	C–C (аром.)
348	612	838	518

(1 эВ = 96.5 кДж/моль)

Цикл Борна-Габер



$$438 = -\Delta_f H^\circ(KCl)$$

$$89 = \Delta_{\text{subl}} H^\circ(K)$$

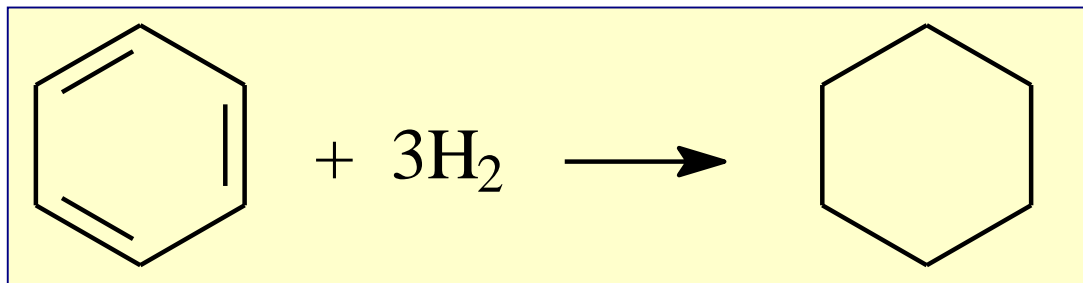
$$425 = \Delta_{\text{ion}} H^\circ(K)$$

$$122 = \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(Cl_2) = \Delta_f H^\circ(Cl)$$

$$-355 = \Delta_{\text{aff}} H^\circ(Cl)$$

$$\Delta H_L^\circ(KCl) = 438 + 89 + 425 + 122 - 355 = 719 \text{ кДж/моль}$$

Пример. Разрушение ароматической системы



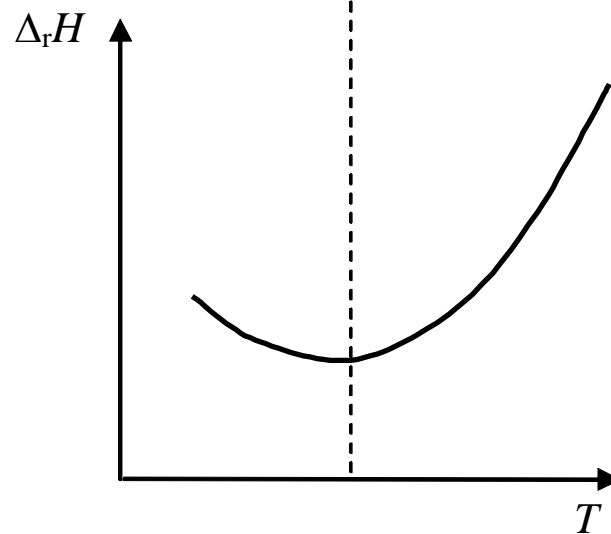
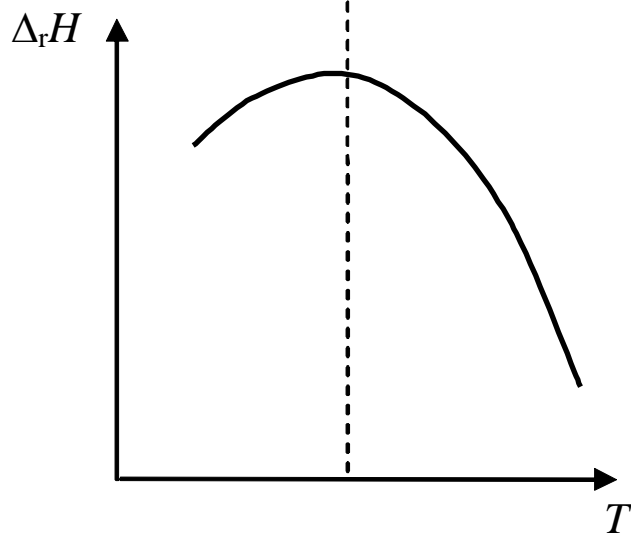
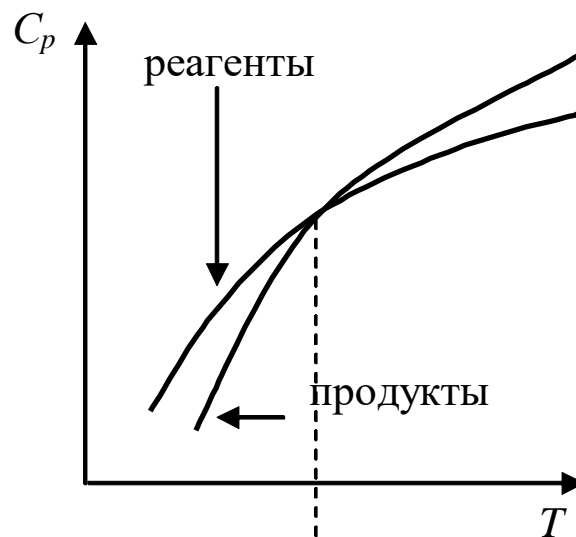
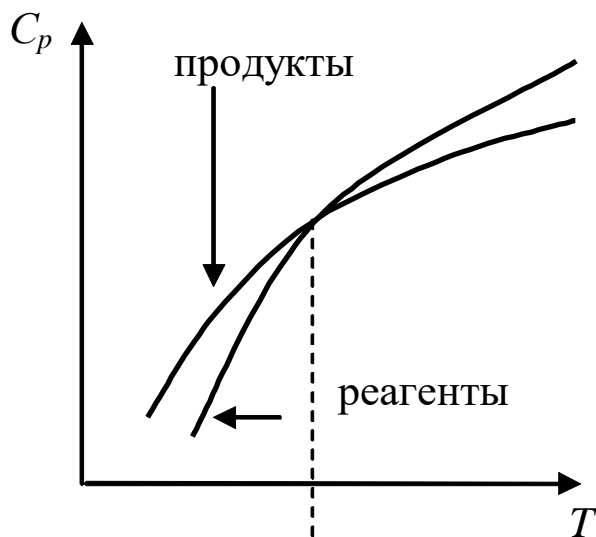
$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298} &= 3E(\text{H}-\text{H}) + 6E(\text{C}\div\text{C}) - 6E(\text{C}-\text{H}) - 6E(\text{C}-\text{C}) = \\ &= 3 \cdot 436 + 6 \cdot 518 - 6 \cdot 412 - 6 \cdot 348 = -144 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Уравнение Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T &= \Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p(T) dT = \\ &= \Delta_r H_{298} + \Delta_r (H_T - H_{298}) \end{aligned}$$

Уравнение Кирхгофа. Графики



Коротко о главном

- 1. Химическая термодинамика** – наука о химическом и фазовом равновесии и о направлении химических превращений. В основе термодинамики – три закона и два постулата.
- 2. Постулат о равновесии:** изолированная система всегда приходит в равновесное состояние. Постулат о транзитивности вводит понятие **температуры** как параметра теплового равновесия.
- 3. Уравнения состояния** связывают внутренние параметры с внешними и температурой. Пример – уравнение идеального газа.
- 4. Первый закон** постулирует существование функции состояния – **внутренней энергии** – и показывает способы ее изменения путем совершения работы или теплообмена.
- 5. Химические системы** описываются термодинамическими функциями состояния. Химические реакции приводят к изменению этих функций.
- 6. Тепловой эффект** химической реакции при постоянном давлении (объеме) **равен изменению энтальпии** (внутренней энергии). При этих условиях тепловой эффект не зависит от пути реакции (**закон Гесса**). Тепловой эффект зависит от температуры.

Основные понятия

- Функции состояния и функции процесса
- Равновесие, релаксация
- Внутренняя энергия, теплота, работа
- Теплоемкость
- Энтальпия
- Стандартное состояние
- Оператор химической реакции
- Закон Гесса
- Энтальпия образования вещества (ионов)
- Энергия (энтальпия) связи
- Цикл Борна-Габер
- Закон Кирхгофа

Основные формулы

$$\Delta X = X(t) - X_{\text{eq}} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_X}\right)$$

Релаксация к равновесному состоянию

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Первый закон термодинамики для закрытых систем

$$\Delta U = Q + W$$

$$U = U(T, V), \quad \delta Q_V = dU$$

$$H = H(T, p), \quad \delta Q_p = dH$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Внутренняя энергия

Энтальпия

$$\Delta_r H_T^\circ = \begin{cases} \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ(\text{B}_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(\text{A}_i) \\ \sum E_{\text{св}}(\text{разр}) - \sum E_{\text{св}}(\text{обр}) \end{cases}$$

Следствия из закона Гесса

Уравнение Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p$$

Литература

1. Еремин, Каргов, Успенская, Кузьменко, Лунин. Основы физической химии. Т. 1. Гл. 1-3.
2. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 17, 18.
3. Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 2007. Гл. 1-3.
4. Пригожин, Кондепуди. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. Гл. 1, 2.
5. Воронин. Основы термодинамики. – М.: Изд-во МГУ, 1987. Гл. 1, 2 (трудная книга – для самых заинтересованных).