**Лекция 1. Основные понятия и постулаты термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия**

1.1 Введение. Предмет физической химии. Основные понятия и определения химической термодинамики

1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики

1.3 Термохимия, закон Гесса и его сущность. Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты

**1.1 Введение. Предмет физической химии. Основные понятия и определения химической термодинамики**

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь химических и фи­зических явлений, теоретическая основа всех химических и многих естест­венных наук. Химия изучает химические вещества и их пре­вращения. Физика – в основном энергию и ее превращения. Физическая хи­мия – промежуточная область между химией и физикой.

Современный курс физической химии содержит следующие основные разделы:

1) строение вещества,

2) химическая термодинамика,

3) учение о растворах неэлектролитов и электролитов,

4) гетерогенные равновесия,

5) электрохимия,

6) химическая кинетика и катализ.

Все процессы в живом организме связаны с превращением вещества и энергии – их изучает физическая химия. Отдельные направления физической химии в XVIII – XIX вв. развива­лись параллельно и самостоятельно. Основой для превращения этих направ­лений в единую физико-химическую науку стало успешное применение за­конов и представлений термодинамики к химии. Как самостоятельная наука физическая химия появилась в конце XIX века благодаря работам зарубежных ученых Я.В. Вант-Гоффа, Дж. Гиббса, В. Оствальда, С. Аррениуса, русских ученых Д.И. Менделеева, А.И. Каблукова, Г.И. Гесса, Д.П. Коновалова и др.

Термодинамика исторически возникла при рассмотрении превращений теплоты в механическую работу.

*Термодинамика – это наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии.* Она базируется на четырех постулатах (нулевой, первый, второй и третий законы термодинамики), которые вытекают из более общих законов природы. Применение этих постулатов к химическим и фазовым превращениям составляет содержание химической термодинамики.

*Термодинамика не рассматривает «внутренний мир», т.е. атомную и молекулярную структуру вещества. Ее уравнения справедливы только для описания макроскопических свойств систем*. Сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе процессы. Следует отметить, что механизм и скорость протекания реакций термодинамика не рассматривает.

Остановимся на некоторых основных термодинамических понятиях и определениях.

1. *Термодинамическая система* – это отдельное тело или группа тел, выделяемых (реально или мысленно) для рассмотрения из окружающей среды. Все то, что не входит в термодинамическую систему, называется ок­ружающей средой. Система должна обязательно содержать большое число частиц (атомов, молекул и др.) так как системы с малым числом частиц в термодинамике не рассматриваются.

*Изолированная система* – это система, которая лишена возможности обмена и веществом, и энергией с окружающей средой.

*Закрытая (замкнутая) система* – система, которая в ходе химического процесса обменивается с окружающей средой только энергией (например, закрытый сосуд с химическим веществом, баллон с газом).

*Открытая система* – это система, которая может обмениваться с ок­ружающей средой и веществом, и энергией (например, живой организм).

2. *Термодинамические свойства системы*

Состояние системы характеризуется совокупностью физических и химических свойств, например объем V, температура Т, энергия Q, число молей n, а также плотность, концентра­ция, теплоемкость и др.

3. *Параметры состояния* – независимые переменные, выбираемые для однозначной характеристики термодинамической системы. Например, для характеристики газа из трех параметров (давление р, объем V, температура Т) выбирают два.

*Интенсивные параметры состояния* – не зависят от количества веще­ства (температура, давление, концентрация и др.), при взаимодействии систем они выравниваются.

*Экстенсивные параметры состояния* – пропорциональны количеству вещества системы (объем, масса, количество электричества и др.), при взаимо­действии систем они суммируются.

Важнейшие параметры состояния – р (давление), V (объем), Т (температура).

4. *Термодинамический процесс* –всякое изменение параметров состояния:

а) изотермический процесс, Т = const;

б) изобарный процесс, р = const;

в) изохорный процесс, V = const;

г) адиабатический процесс (Q=0), в котором нет обмена теплотой между системой и окружающей средой;

д) изобарно-изотермический процесс, р = const, Т = const;

е) изохорно-изотермический процесс, V = const, Т = const.

*Круговым* называется процесс, в результате которого параметры со­стояния системы возвращаются к своим первоначальным значениям.

*Равновесным* называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

*Обратимым* называется процесс, при котором имеется возможность возвращения системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изме­нений.

Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и не явля­ются равновесными или обратимыми. Почему? При обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе из начального состояния в конечное – максимальна, а работа, затрачиваемая на обратный перевод – минимальна.

В химической термодинамике важное значение имеет внутренняя энер­гия.

5. *Внутренняя энергия* U – характеризует общий запас энергии термодинамической системы. Включает все виды кинетической энергии движения всех частиц системы (электронов, колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер, атомов и молекул) и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия атомов, ядер, электронов, молекул.



(1.1)

*В состав внутренней энергии не входят – кинетическая энергия системы (в целом) и потенциальная энергия в поле внешних сил.*

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, однако для термодинамики это не требуется. Изменение внутренней энергии ∆U равно разности энергий в конечном и начальном состояиях системы:



(1.2)

Изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Внутренняя энергия – это функция состояния, т.к. она удовлетворяет двум условиям: 1) , 2) в круговом процессе ее изменение равно нулю

Работа А и теплота Q – это две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой. В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются свойствами системы, т.к. передача теплоты или совершение работы осуществляется лишь при взаимодействии системы с внешней средой или другой системой. И работа, и теплота зависят от пути проведения процесса. Условимся считать, что теплота Q имеет знак (+) если она получена системой от окружающей среды, знак (–), если она отдана окружающей среде. Работа (А) со знаком (+) – это работа, производимая термодинамической системой и со знаком (–) если она производится над системой.

Работа и теплота измеряются в Дж (кал), причем **1 кал = 4,184 Дж.**

Для расчетов теплоты и работы необходимо знать температуру системы и окружающей среды. Для этого используется *закон транзитивности теплового равновесия или Нулевой закон термодинамики:*Если системы А и В находятся в тепловом равновесии с системой С, то можно утверждать, что они находятся в тепловом равновесии друг с другом (1931 г, Р. Фаулер, закон транзитивности теплового равновесия). Это один из основных законов природы.

(1.3)

где – эмпирическая температура.



*Нулевой закон термодинамики* лежит в основе измерения температуры тел с помощью термометра. Из нулевого закона термодинамики следует, что

(1.4)

Это уравнение состояния для каждой из контактирующих систем.

**1.2 Формулировки, математическое выражение первого закона термодинамики**

*Первый закон (начало) термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии (ЗСПЭ) в применении к тепловым процессам, т.е. процессам, связанным с превращением теплоты в работу***.** ЗСПЭ, открытый Г. Лейбницем и М.В. Ломоносовым – это универсальный закон природы, применимый к явлениям в макросистемах и системах с малым числом молекул. Первоначально был установлен в механике, затем распространен в теории электричества.

Пусть к закрытой термодинамической системе подведено некоторое количество теплоты Q, которая идет на увеличение внутренней энергии U и на совершение системой работы расширения А. Тогда первый закон может формулироваться так: в любом термодинамическом процессе приращение внутренней энергии системы ΔU = U2 – U1 равно количеству сообщаемой системе теплоты минус количество работы А, совершаемой системой:



(1.5)

Математическая запись первого закона термодинамики в дифференци­альной форме для элементарного процесса имеет вид:

(1.6)

Другие формулировки первого закона термодинамики гласят:

1. В любой изолированной термодинамической системе общее количе­ство энергии постоянно. Для изолированных термодинамических систем δQ = 0 и δA = 0, тогда dU = 0 и U = const, т.е. внутренняя энергия в изолирован­ной системе величина постоянная.

2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалент­ных количествах.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен (нельзя создать машину, которая производила бы механическую работу без затраты энергии).

4. В любом процессе тепло, сообщаемое системе, идет на увеличение внутренней энергии и работу, совершаемую системой.

Первый закон термодинамики был сформулирован в середине XIX в. Р. Майером и независимо от него Д. Джоулем. Г. Гельмгольц включил в уравне­ние первого закона наряду с механической другие виды работ. Если в термодинамической системе имеет место только работа расширения (р), тогда

(1.7)

(1.8)

(1.9)

Математическое выражение первого закона термодинамики в диффе­ренциальной форме иногда представляют так:

(1.10)

Последнее выражение включает A′ – «полезную» работу, т.е. все виды ра­боты, не связанные с изменением объема. Например, «полезная» работа за счет электрических сил, химических превращений и т.д.

Для открытых термодинамических систем математическое выражение первого закона имеет вид

(1.11)

где Em – энергия, связанная с изменением массы термодинамической системы.

**1.3 Термохимия, закон Гесса и его сущность**

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, так как внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических расчетов, и является одним из путей определения отдельных химических связей в молекуле и количественной оценкой прочности связей.

Изменение внутренней энергии U происходит в химических реакциях путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы. Работа А обычно мала, ею можно пренебречь, но иногда производят ее вычисления. Теплота химической реакции имеет значительную величину, она либо измеряется либо вычисляется.

Изучением теплоты химических реакций занимается *термохимия* – один из важнейших разделов химической термодинамики.

*Тепловым эффектом химической реакции* называется теплота, выделяемая (поглощаемая) в результате реакции при соблюдении определенных условий:

1. Давление или объем постоянны (р = const или V = const)

2. Не совершается никакой работы, кроме работы расширения (полезная работа А' = 0)

3. Температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы (Т1 = Т2).

Существует два способа записи теплот химических реакций и, соответственно, две системы знаков 1) *термодинамическая:* теплота считается положительной, если она получена системой (экзотермическая реакция ΔН>0) и отрицательной, если она отдана системой (эндотермическая реакция ΔН<0); 2) *термохимическая:* теплота положительная, если она выделяется и отрицательная, если она поглощается.

Рассмотрим тепловой эффект для изобарно-изотермического процесса (р, Т = const )

В этом случае система производит работу расширения:

*Qp =ΔU+pΔV.* (1.12)

(1.13)

Термодинамическая функция Н – энтальпия термодинамической системы.

=

(1.14)

*QP = ∆H,*

(для макропроцесса)

*δQP = dH,* (1.15)

(для элементарного процесса)

*Энтальпия* – функция состояния 1) , 2)

Таким образом, тепловой эффект изобарно-изотермического процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы.

В основе термохимии лежит *закон Гесса* (закон постоянства сумм теплот реакций), открытый русским ученым, академиком Г.И. Гессом, на основе анализа экспериментальных данных, в 1836-1840 гг. Закон Гесса гласит: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием исходных веществ и конечных продуктов.*

Закон Гесса является следствием первого закона термодинамики в применении к химическим процессам, связанными с превращениями работы и теплоты.

Закон Гесса удобно иллюстрировать термохимическими схемами с использованием замкнутых циклов (рис 1.1).

Процесс получения СО2 (из С и О2) можно изобразить схемой:

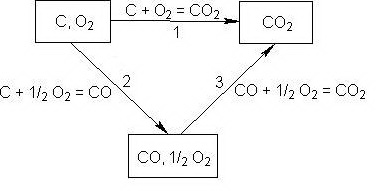


Рис. 1.1 Схема возможных путей образования СО2

.

**Стандартное состояние вещества и стандартные тепловые эффекты**

Для удобства сопоставления тепловых эффектов, а также других термодинамических функций, вводится представление о стандартном состоянии вещества.

Для твердых и жидких веществ в качестве стандартных принимаются их устойчивые состояния при внешнем давлении р = 1 атм. (101,3 кПа). Например, S (ромб.), С (гр.), J2 (тв.), Н2О (ж.).

Для газов в качестве стандартного принимается состояние идеального газа при давлении р = 1 атм. (хотя часто это состояние далеко от реального).

В справочниках обычно приводят значения термодинамических функций при 25 ºС или Т=298 ºК.

Например, для реакции образования воды:

(Н2) + ½(О2) = {Н2О} ΔНº298 = −68,32 ккал/моль (−285,84 кДж/моль)

(Н2) + ½(О2) = (Н2О) ΔНº298 = −57,8 ккал/моль (−241,8 кДж/моль)

Значок º указывает на стандартные давление для всех участников реакции, индекс 298 означает, что величины даются для Т=298 К.

В термохимических уравнениях указывают агрегатные состояния веществ: (г), {ж}, [т] или (г), (ж), (т), могут указываться также давление, если оно отличается от 1 атм., концентрация и др. условия. Для характеристики тепловых эффектов чаще используют ΔН, реже ΔU.

Из закона Гесса вытекает несколько следствий, важнейшее из которых позволяет определить тепловой эффект реакций через теплоты образования: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования конечных и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, стоящие перед* *веществами в химической раекции:*

*ΔНх.р. = ‒ .* (1.16)

Например, для реакции горения сероводорода

*2Н2S +3O2 = 2SO2 + 2H2O*

Расчет ΔНх.р будет проводиться по следующей формуле:

*ΔНх.р=(2ΔН(H2O) + 2ΔН(SO2)) ‒ (2ΔН(Н2S) + 3ΔН(O2))*

Теплота образования ΔНºf,298 ‒ это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых. Теплота образования простых веществ равна нулю.

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот реакций, изученных термохимически.