

А

Составители: доц. Г.В. Булидорова
проф. Ю.Г. Галяметдинов
проф. Х.М.Ярошевская
проф. В.П.Барабанов

Основы химической термодинамики (к курсу физической химии): учебное пособие / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М.Ярошевская, – В.П.Барабанов Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2011. – 218 с.

ISBN 978-5-7882-1151-0

Рассмотрены основные понятия и законы химической термодинамики., в том числе основы статистической термодинамики и введение в термодинамику неравновесных процессов.

Предназначены для студентов очной формы обучения технологических специальностей по дисциплинам «Физическая химия», «Физическая и коллоидная химия».

Подготовлены на кафедре физической и коллоидной химии КГТУ

Печатаются по решению методической комиссии по циклу естественнонаучных дисциплин

Рецензенты:

*зав. кафедрой Физической химии
ФГАОУ ВПО Казанский (При-
волжский) федеральный универ-
ситет проф. Соломонов Б.Н.,
зав. кафедрой Химии Казанского
государственного энергетического
университета проф. Чичиров А.А.*

ISBN 978-5-7882-1151-0

© Казанский национальный исследова-
тельский технологический университет,
2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 Основные понятия термодинамики	3
1.1 Термодинамическая система. Компонент системы. Фаза...3	
Классификация термодинамических систем.....	4
1.2 Термодинамические переменные (термодинамический параметр, термодинамическая функция).....	9
1.3 Термодинамические процессы.....	12
2 Идеальные и реальные газы. Параметры газов. Уравнение состояния	14
2.1 Параметры газа.....	16
Объем (V).....	16
Давление (P).....	16
Температура (T).....	16
2.2 Уравнение состояния идеального газа	17
2.3 Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	20
3 Первый закон термодинамики.....	23
3.1 Энергия. Внутренняя энергия	23
3.2 Передача энергии: теплота и работа	27
3.3 Вычисление работы расширения идеального газа.....	28
3.4 Изучение тепловых явлений. Вычисление количества теплоты. Теплоемкость.....	31
3.5 Первый закон термодинамики	41
3.6 Применение Первого закона термодинамики к некоторым системам. Энтальпия	46
4 Термохимия. Закон Гесса.....	48
4.1. Применение закона Гесса – методы расчета тепловых эффектов.....	50
Прием алгебраического сложения термохимических уравнений	50
Прием термохимических схем.....	51
Вычисление тепловых эффектов по справочным данным ..53	
Вычисление тепловых эффектов по теплотам образования	53
Вычисление тепловых эффектов по теплотам сгорания55	
Расчет теплового эффекта по энергиям связей	57
4.2 Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.....	59

4.3 Вычисление теплового эффекта реакций при различных температурах. Применение закона Кирхгофа	63
Пример.....	65
5 Второй закон термодинамики.....	66
5.1 Второй закон термодинамики. Формулировки	66
5.2 Тепловые машины. КПД. Цикл Карно.....	69
5.3 КПД цикла Карно.....	73
5.4 Разбиение произвольного обратимого икла на циклы Карно. Энтропия	80
5.5 Объединенное уравнение 1 и 2 законов термодинамики ..	83
5.6 Свойства энтропии.....	83
5.7 Вычисление энтропии.....	85
Пример.....	87
6 Характеристические термодинамические функции	90
6.1 Функция Гельмгольца	90
Пример.....	91
6.2 Функция Гиббса	95
6.3 Связь между ΔG и ΔA	97
6.4 Характеристические ТД функции	97
Как определить возможность и направление протекания самопроизвольного процесса в данной системе?	98
Как определить предел протекания этого процесса и охарактеризовать состояние равновесия?	99
Как через производные характеристических функций получить другую термодинамические параметры, характеризующие данную систему и процесс?	99
6.5 Свойства функций Гиббса и Гельмгольца.....	106
Влияние температуры. Уравнения Гиббса – Гельмгольца (уравнения максимальной и максимальной полезной работы)	106
Влияние давления.....	107
6.6 Приведенная функция Гиббса	108
7 Химический потенциал	109
7.1 Растворы, идеальные и реальные	110
7.2 Парциальные молярные величины.....	112
7.3 Химический потенциал	115
7.4 Уравнения Гиббса-Дюгема	117
7.5 Методы определения парциальных молярных величин.....	118
Аналитический метод.....	118

Графические методы	119
7.6 Фугитивность	120
7.7 Определение фугитивности	126
При помощи объемной поправки реального газа	126
Приближенный метод	130
7.8 Активность.....	130
8 Химическое равновесие	131
8.1 Характеристики химического равновесия.....	132
8.2 Закон действия масс и константа равновесия	134
8.3 Способы выражения констант равновесия	137
8.4 Константа равновесия гетерогенной реакции	139
8.5 Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на константы равновесия.....	140
8.6 Использование закона действия масс для расчета состава равновесной смеси и констант равновесия.....	143
8.7 Уравнение изотермы химической реакции	146
а) Прямой расчет	152
б) Косвенный расчет.....	153
Пути расчета константы равновесия	153
9 Третий закон термодинамики.....	160
9.1 Формулировки и история	160
9.2 Следствия из третьего закона	164
Следствие первое.....	164
Следствие второе.....	166
Следствие третье	166
Следствие четвертое.....	166
10 Введение в статистическую термодинамику	169
10.1 Статистический метод в термодинамике.....	169
10.2 Основные понятия теории вероятностей	171
10.3 Основные понятия статистической термодинамики	174
10.4 Статистика Максвелла — Больцмана	178
10.5 Связь энтропии и термодинамической вероятности	182
10.6 Распределение Максвелла-Больцмана.	
Сумма по состояниям.....	184
10.7 Свойства сумм по состояниям	190
10.8 Выражение термодинамических величин через сумму по состояниям.....	191
10.9 Пример вычисления суммы по состояниям для поступательного движения.....	193

11 Введение в термодинамику неравновесных процессов	195
11.1 Основные понятия неравновесной термодинамики	199
Открытые системы	199
Потоки и силы	200
Производство энтропии	202
Стационарное неравновесие	204
11.2 Линейная и нелинейная неравновесные термодинамики	205
11.3 Устойчивость стационарных состояний. Самоорганизация	206