

# **Элементы химической термодинамики (1) Первый закон термодинамики**

Лекция курса

**«Общая и неорганическая химия»**

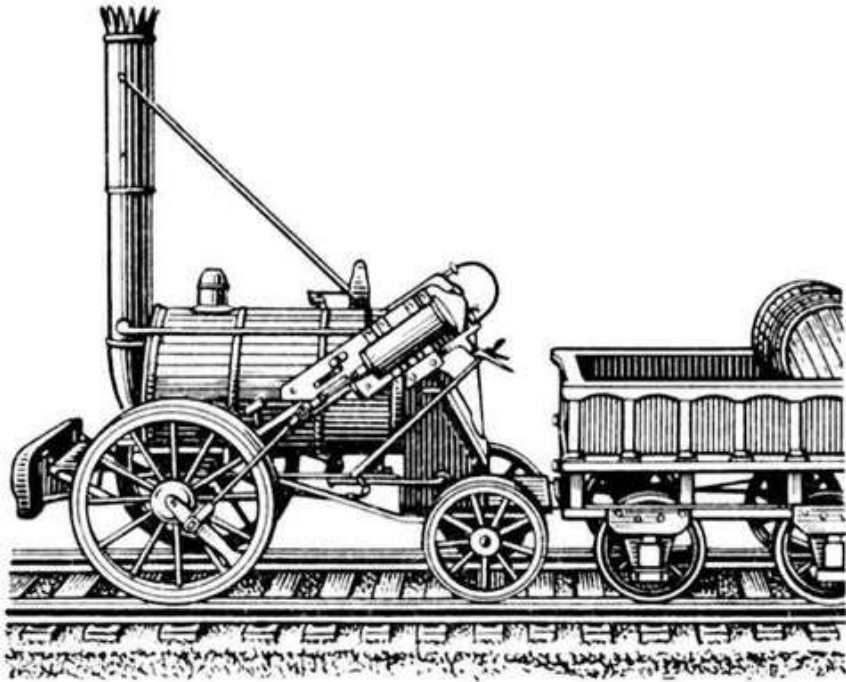
для 11-х классов СУНЦ

Джозеф Блэк (1728-1799)



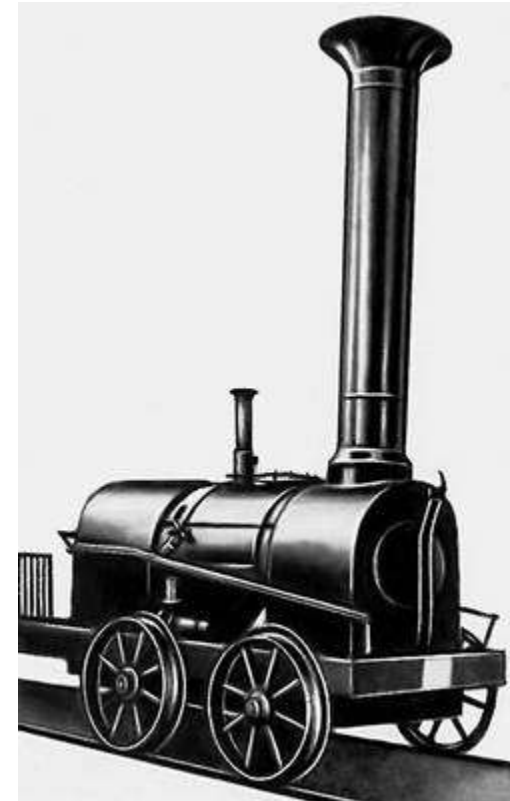
Теплота и температура

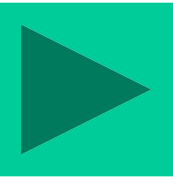
# Тепловые машины



Паровоз «Ракета» (1814)  
Джорджа Стефенсона,  
[Стивенсон (Stephenson) ]

Паровоз (1834)  
Мирона (сын) и  
Ефима Черепановых





Русские позиции на Бородинском поле (Самокиш Н.)

[http://www.sgu.ru/rus\\_hist/img/x1-z113.jpg](http://www.sgu.ru/rus_hist/img/x1-z113.jpg)

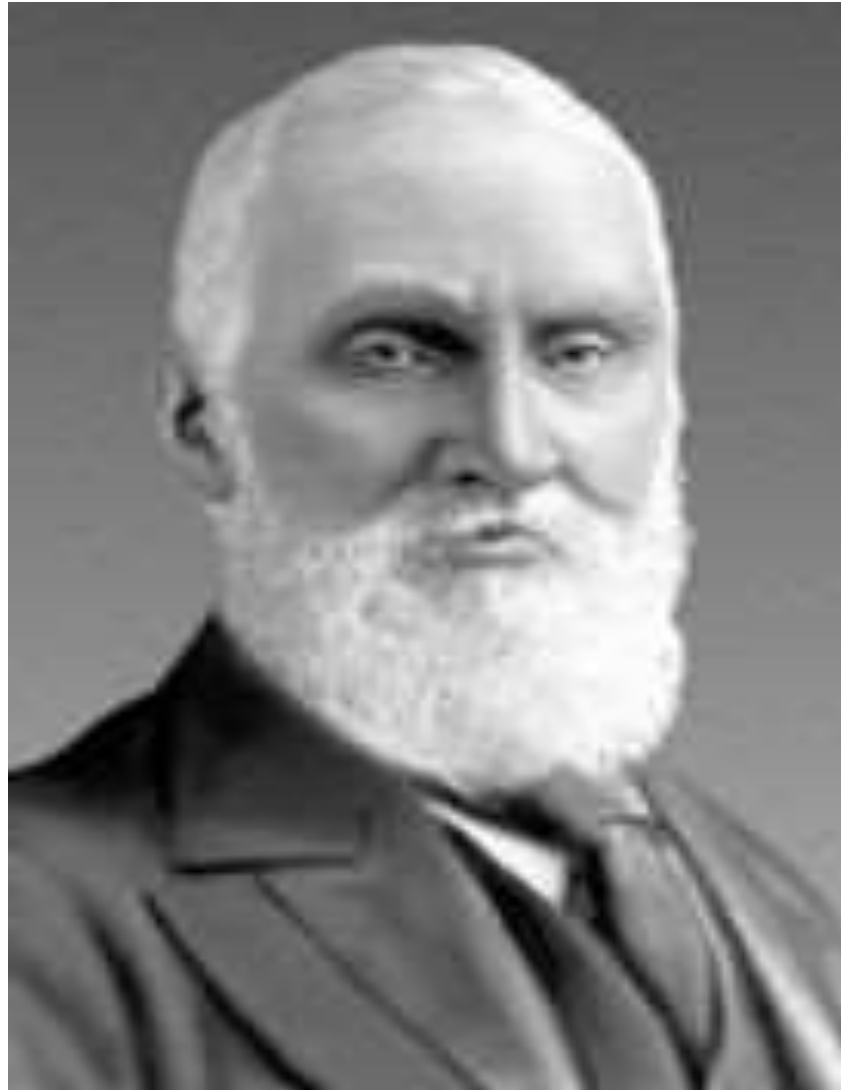
# Тепловые машины

Корабельная пушка, 1719 год.

Подлинная 3-фунтовая пушка на корабельном станке.  
На стволе надписи: "1719. Вылито в Санкт-Петербурге  
из меди финляндской контрибуции", ниже "За веру и верность"



Уильям Томсон (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907)



**thermodynamics «термодинамика»**

Рудольф Юлиус Эмануэль **Клаузиус** (1822-1888)



**Mechanische Warmetheorie «механическая теория тепла»**

*Химическая термодинамика* – наука  
о зависимости направления и пределов  
превращений веществ от условий,  
в которых эти вещества находятся.



К.п.д тепловой машины?

# К.п.д. тепловой машины(1824)

$$\eta = \frac{T_H - T_X}{T_H}$$



**Николя Леона́р Саді  
Карно́** ([фр.](#) *Nicolas  
Léonard Sadi  
Carnot*; 1796 — 1832),

# Термодинамические системы

Конкретный *объект термодинамического исследования* называют термодинамической системой или просто **системой**, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями

# Термодинамические системы

Открытые



Закрытые



Изолированные

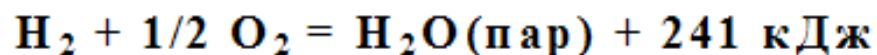


# Свойства равновесных процессов

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил.
2. Бесконечно медленное течение процесса, связанное с бесконечно малой разностью действующих сил и бесконечно большим числом промежуточных состояний.
3. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы.
4. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.
5. Пути прямого и обратного процессов совпадают.

# Условно-равновесный процесс (start02.avi)





Последовательность процессов при горении водорода в кислороде:

- |     |   |  |   |
|-----|---|--|---|
| 1)  | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$                                    |  | Зарождение цепи                                   |
| 2)  | $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{H}\cdot + \text{M}$                            |  |   |
| 3)  | $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$                               |  |   |
| 4)  | $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$                   |  | Продолжение цепи                                  |
| 5)  | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}$                        |  | Разветвление цепи                                 |
| 6)  | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot$                        |  |   |
| 7)  | $\text{H}\cdot + \text{стенка} \rightarrow$   |  | Обрыв цепи на стенке                              |
| 8)  | $\cdot\text{OH} + \text{стенка} \rightarrow$  |  |   |
| 9)  | $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$           |  | Обрыв в объеме                                    |
| 10) | $\text{HO}_2\cdot + \text{стенка} \rightarrow$  |  | $1/2 \text{H}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{O}_2$       |
| 11) |   |  | $1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/4 \text{O}_2$         |
| 12) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot$          |  | Продолжение цепи с помощью малоактивного радикала |
| 13) | $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$ |  |   |

# Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки:

- 1. Энергия не создается и не уничтожается.*
- 2. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен.*
- 3. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*



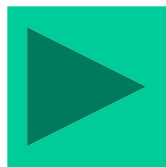
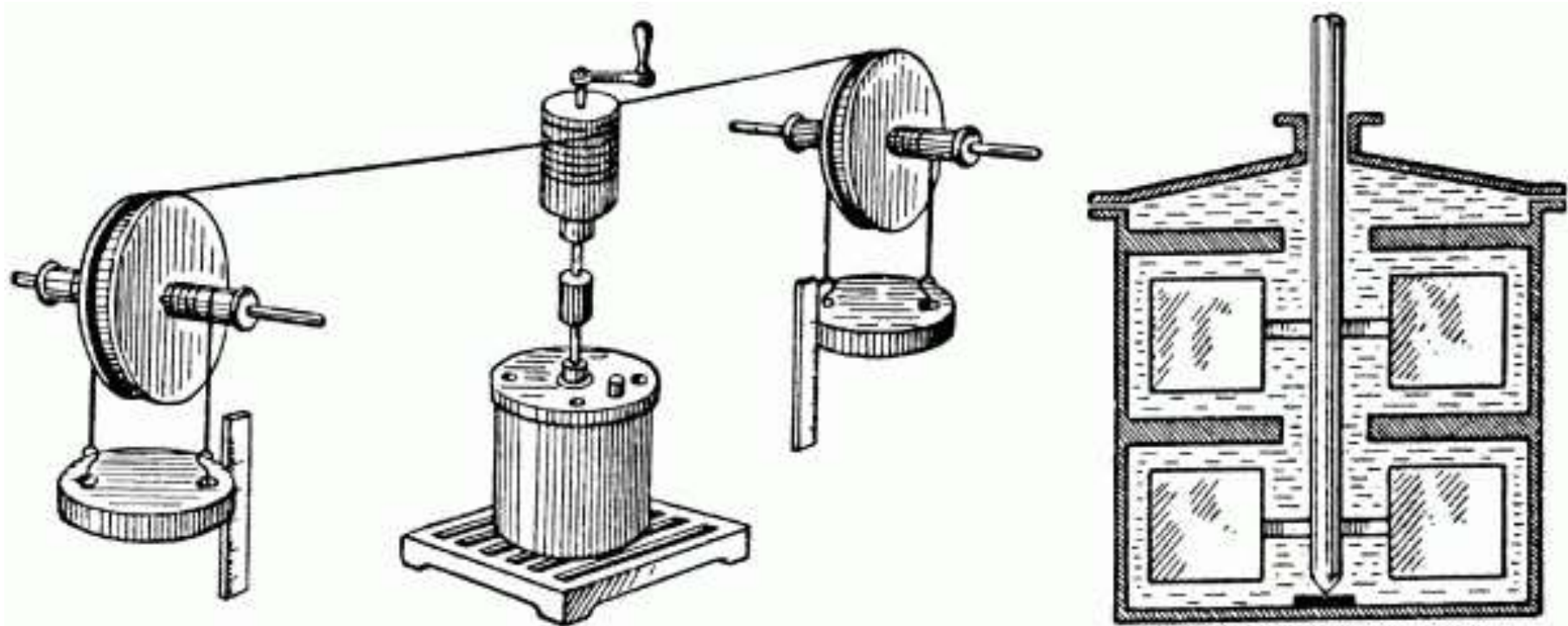
# Юлиус Роберт Майер (1814-1878)



# Джоуль (Joule) Джеймс Прескотт (1818-1889)

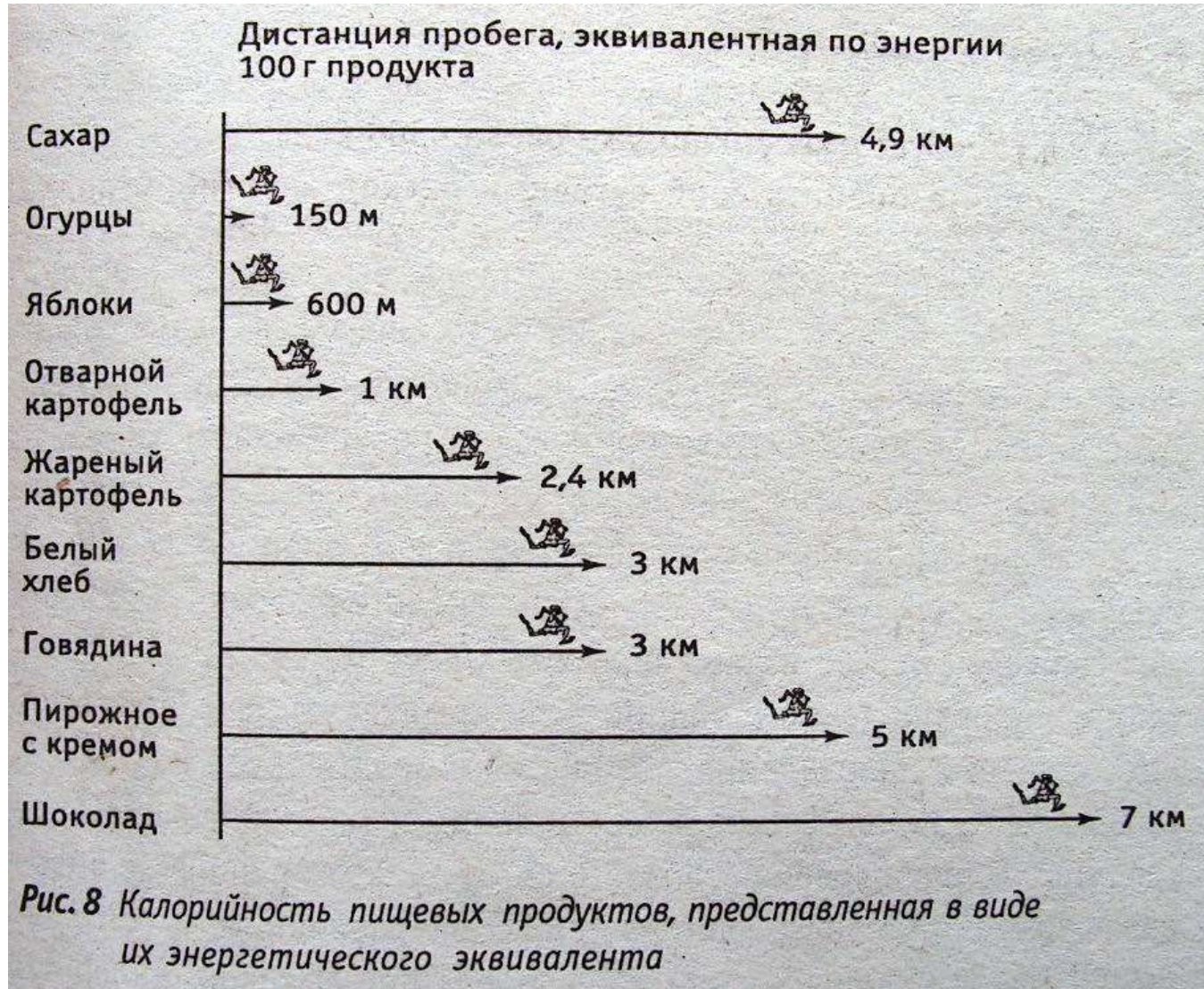


# Мешалка Джоуля



# Пища и пробег

(Леенсон И.А. Химические реакции: Тепловой эффект, равновесие, скорость. – М., 2002)





Герман Иванович Гесс (1802-1850)

(Жермен Анри или Герман Генрих)



## Закон «постоянства сумм тепла»

Г.И.Гесс огласил в докладе  
на Конференции Академии наук 27 марта 1840 г. :

«Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов».

Современная формулировка:

«Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса».

# Энтальпи́я

Работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Функция состояния в изобарном процессе называется **энтальпи́я** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) :

$$\Delta Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

**О работе расширения...**

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$



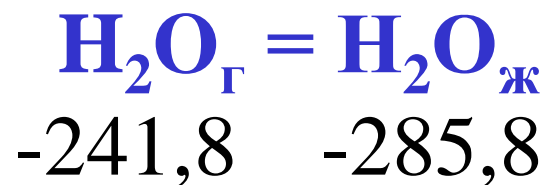
# О работе расширения...

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

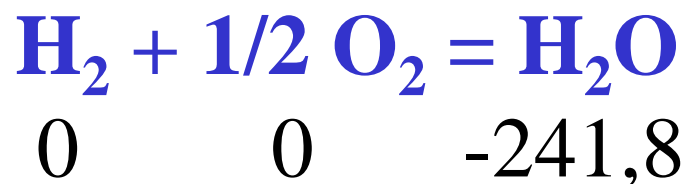


**Термодинамические функции  
веществ  
при 1 атм и 298 К**

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
N <sub>2</sub>	0
O <sub>2</sub>	0
C <sub>гр</sub>	0
H <sub>2</sub>	0
Fe	0
H <sub>2</sub> O <sub>г</sub>	-241,8
H <sub>2</sub> O <sub>ж</sub>	-285,8
H <sub>2</sub> O <sub>к</sub>	-291,8
CO <sub>2</sub>	-393,5
CH <sub>4</sub>	-74,9
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1117,1
NO <sub>2(г)</sub>	+34,2

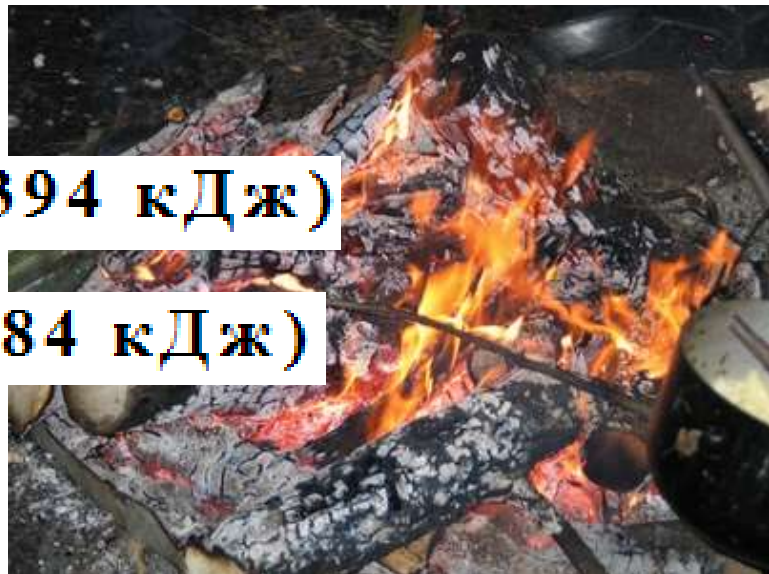


$$\Delta H = -285,8 - (-241,8) = -44 \text{ кДж}$$

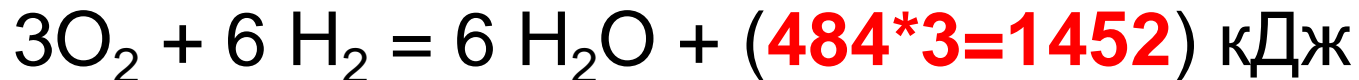
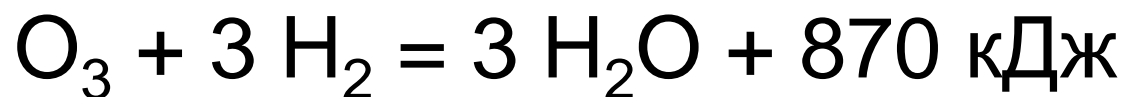


$$\Delta H^{\circ}_{(реак)} = \sum \Delta H^{\circ}_{(прод.)} - \sum \Delta H^{\circ}_{(исх.)}$$

# Расчет энтальпии образования угарного газа (CO)



## Озон и кислород



+



$$\Delta H = +144 \text{ кДж/моль}$$

# Расчет энтальпии образования глюкозы

$6 \text{ C} + 6 \text{ H}_2 + 3 \text{ O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ( $\Delta H_x - ?$ )	Такая реакция невозможна
$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$ ( $\Delta H_y - ?$ )	реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами

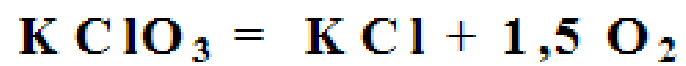
Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:

- 1)  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   $\Delta H_1 = -394$  кДж
- 2)  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$   $\Delta H_2 = -242$  кДж
- 3)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H_3 = -2816$  кДж

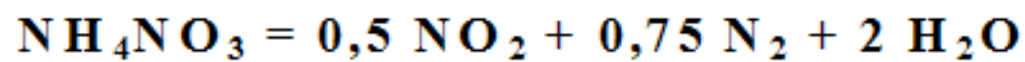
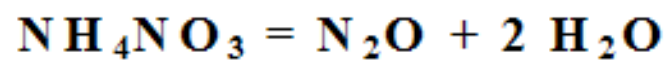
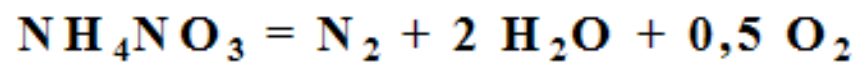
Складываем уравнения, “разворачивая” третье, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_x &= 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = \\ &= 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = \mathbf{-1000 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Очевидно, что  $\Delta H_y$  соответствует процессу, обратному фотосинтезу, т.е. горению глюкозы. Тогда  $\Delta H_y = -\Delta H_3 = +2816$  кДж



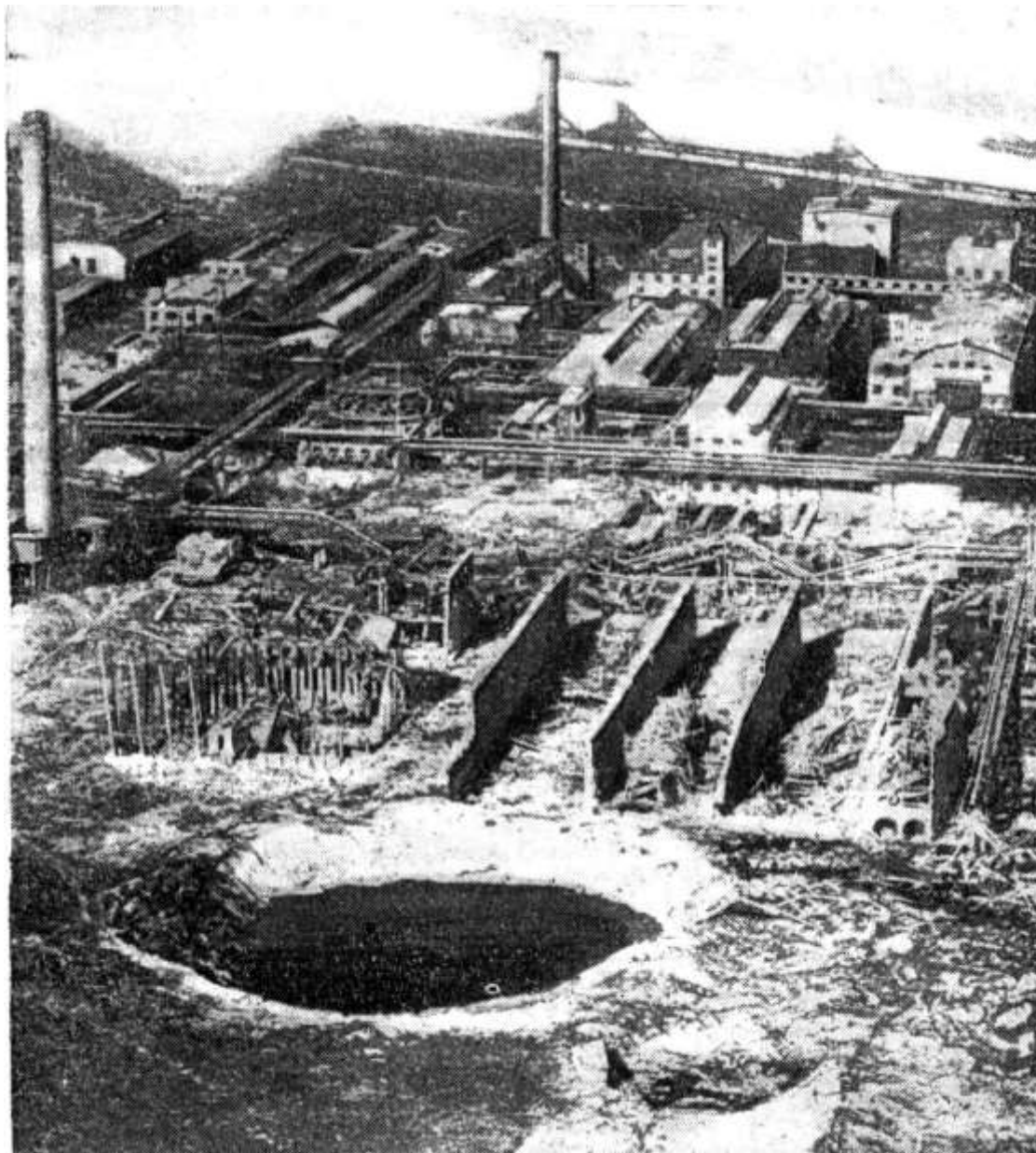
$$\Delta H^{\circ}_{298} = -48 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -119 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -102 \text{ кДж/моль}$$



Завод в Оппау после разложения нитрата аммония (Германия, 1921г.)





# Тепловые машины (3) «Война и мир», С.Бондарчук, 1966



# Энергия не возникает?



# Энергия не возникает?



Испытание РДС-6с состоялось 12 августа 1953 г.  
 Энерговыведение - 400 кт. Мощность пускового заряда 40 кт,  
 меньшая часть, 10-20% энергии, выделилось за счет синтеза,  
 остальное - деление нейтронами урановых оболочек.  
<http://nuclear-weapons.nm.ru/russia/weapons/first-bombs/termonuclear.htm>

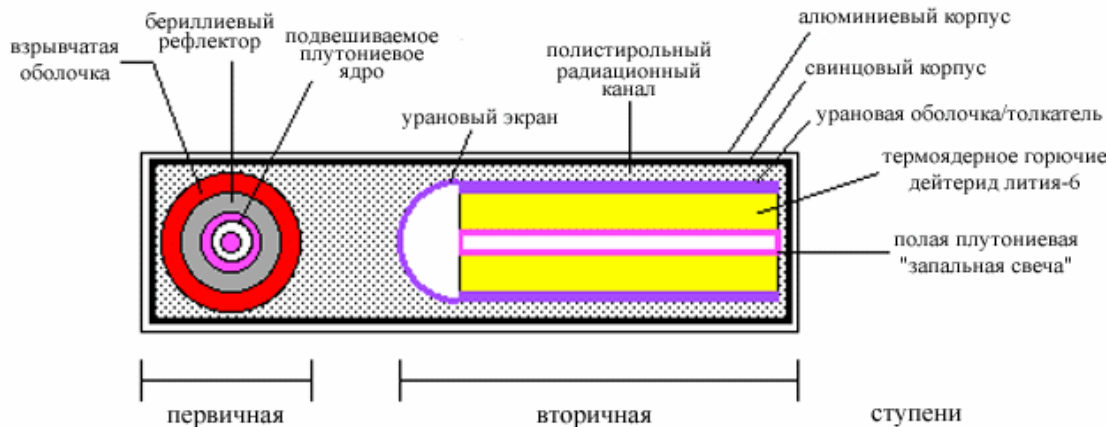
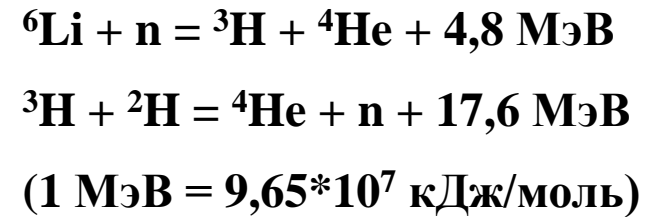
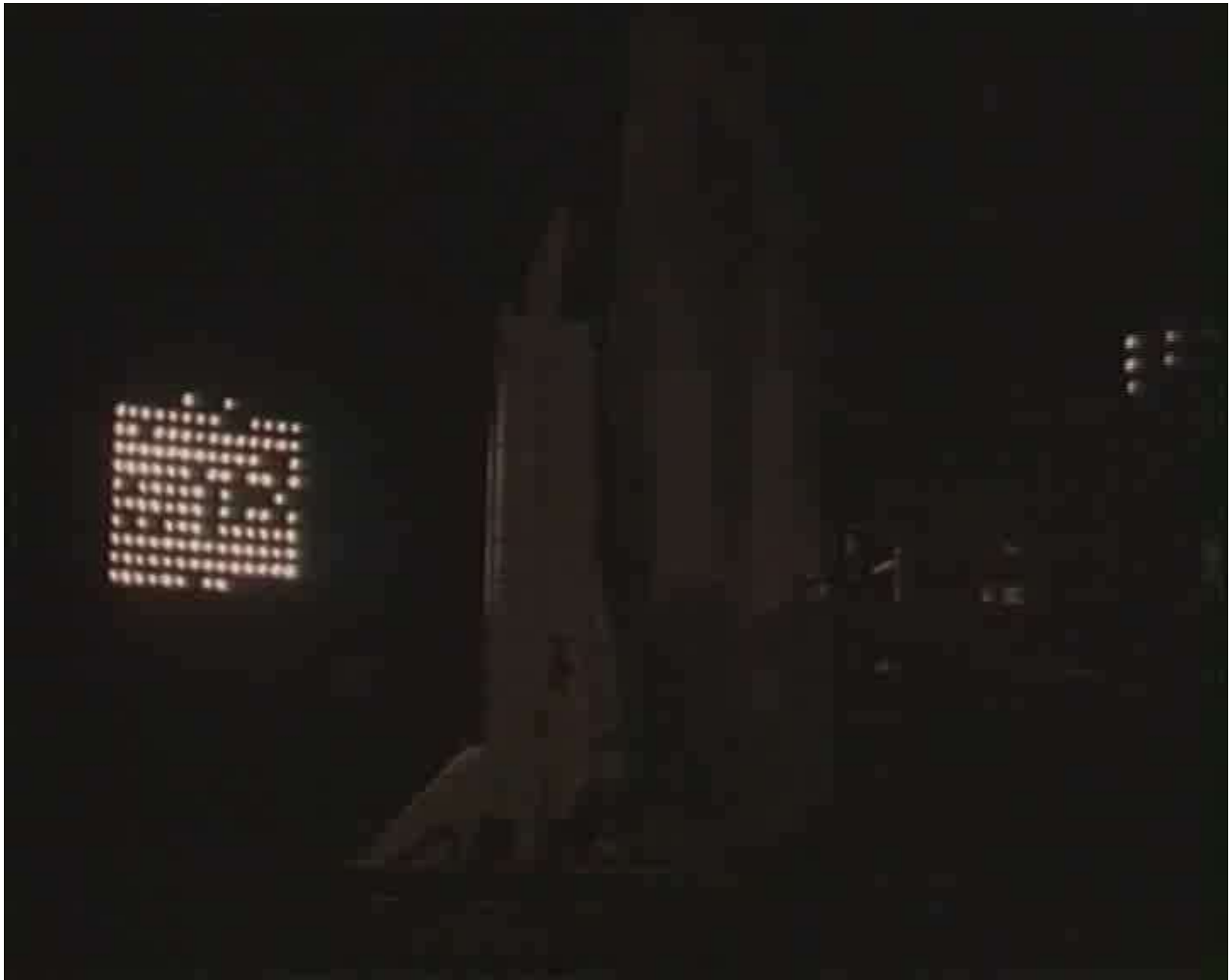


рис. 1 Двухэтапная схема радиационной имплозии Теллера-Улама



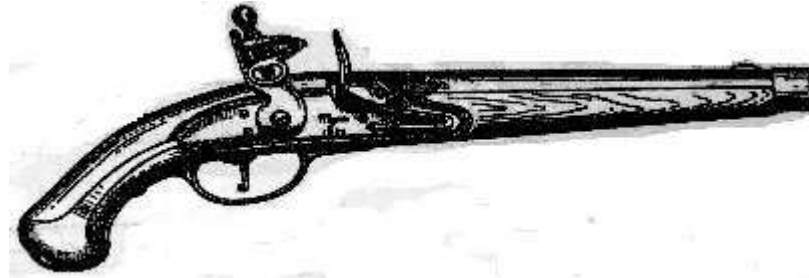
# Условно-равновесный процесс (start01.avi)



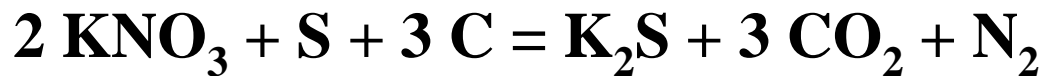


# Теория и эксперимент.

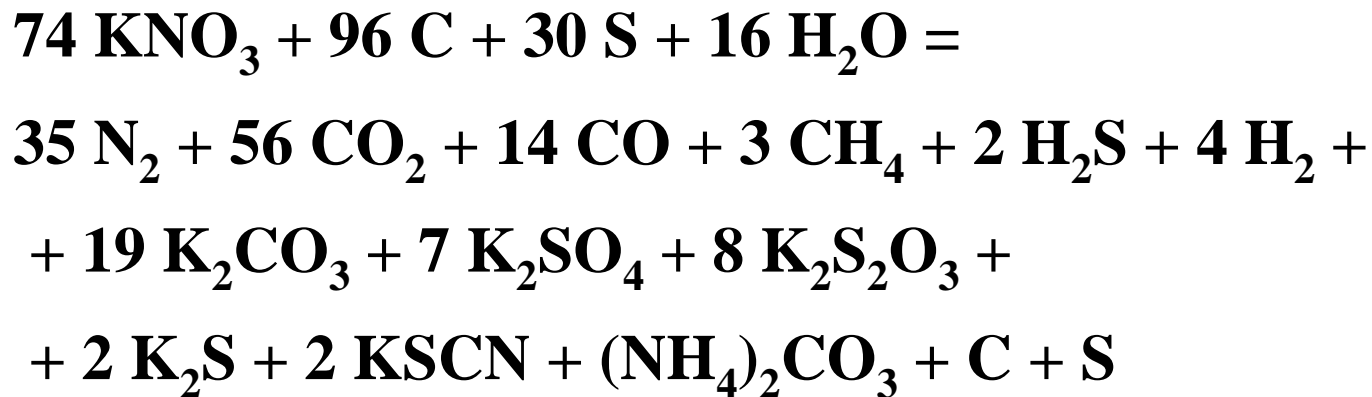
## Быстрые экзотермические процессы



Реакция горения черного пороха из учебников:



Реакция горения черного пороха для практических расчетов:



# Kurzzeitmesstechnik Mehl



[www.kurzzeit.com](http://www.kurzzeit.com)

# Кровопускание





# Юлиус Роберт Майер (1814-1878)



Производя многочисленные кровопускания на рейде в Батавии, Майер заметил, что «кровь, выпускаемая из ручной вены, отличалась такой необыкновенной краснотой, что, судя по цвету, я мог бы думать, что я попал на артерию».

Он сделал отсюда вывод, что «температурная разница между собственным теплом организма и теплом окружающей среды должна находиться в количественном соотношении с разницей в цвете обоих видов крови, т.е. артериальной и венозной... **Эта разница в цвете является выражением размера потребления кислорода или силы процесса сгорания, происходящего в организме**».



# Емкости для созревания пива



