

5. Химическая термодинамика.

Энергетика процессов



Основной вопрос термодинамики

- Может ли идти процесс?
- В каких условиях?

И.А. Леенсон «Почему и как идут химические реакции»

Термодинамика

НИЧЕГО не говорит:

- О природе процесса
- О результате процесса



-фазовые переходы
-теплообмен
-смешение веществ
-изменение V , p , T
-химические реакции

Термодинамические системы

- **Система** – часть материального мира, являющаяся предметом наблюдения или исследования и мысленно отделенная от внешней среды **границей раздела**.

Взаимодействие:

- обмен энергией (E)
- обмен веществом (m)



Термодинамическая система содержит **статистическое** число микрочастиц

Виды систем

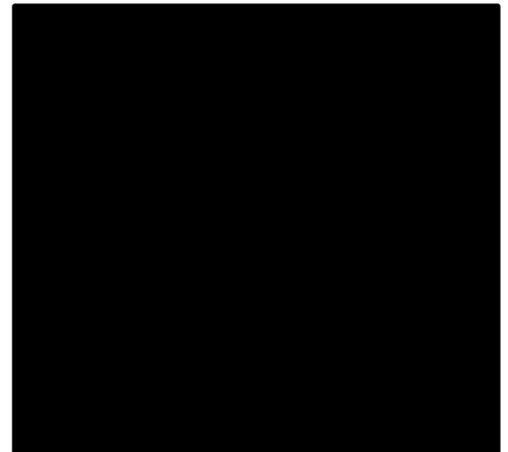
- Открытая
обмен E и m



- Закрытая
обмен E



- Изолированная
нет обмена



Состояние системы

- **Параметры состояния** – это величины, позволяющие определить состояние системы, непосредственно их измерив.
 - Экстенсивные (\sim количеству вещества)
 - Интенсивные (не зависят от кол-ва в-ва)
- **Термодинамические процессы** – процессы, в которых меняется хотя бы 1 параметр состояния.
- **Уравнения состояния** – взаимосвязь параметров состояния

$$pV = nRT$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

Состояние системы

- **Функция состояния** – функция независимых параметров, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках.

$$\Delta X = X_2 - X_1$$

Стандартное состояние:

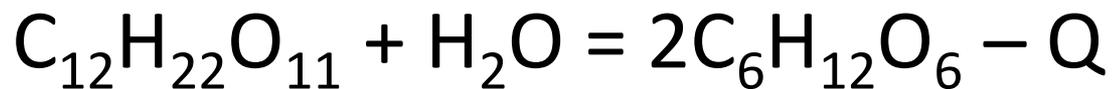
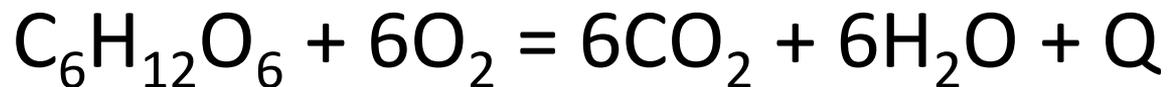
- $p^0 = 10^5 \text{ Па} \approx 1 \text{ атм}$
- $c^0 = 1 \text{ моль/л}$

Энергетические характеристики процессов

- **Внутренняя энергия (U)** – энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния (тепловая E + потенциальная E связей + ...).
- **Теплота (Q)** – форма беспорядочного (теплового) движения образующих тело частиц.
- **Работа (A)** – произведение обобщенной силы на обобщенную координату.
- Экзотермические процессы: E выделяется
- Эндотермические процессы: E поглощается

Формы выделения и поглощения E

- Теплота



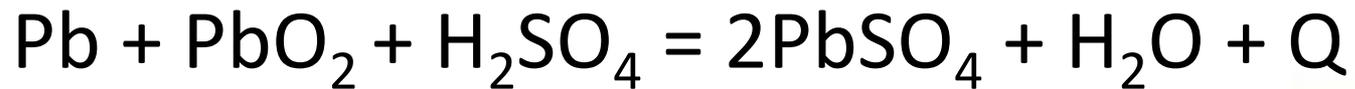
Формы выделения и поглощения E

- Свет
- Хемилюминесценция



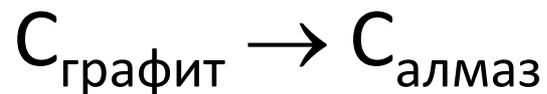
Формы выделения и поглощения E

- Электричество

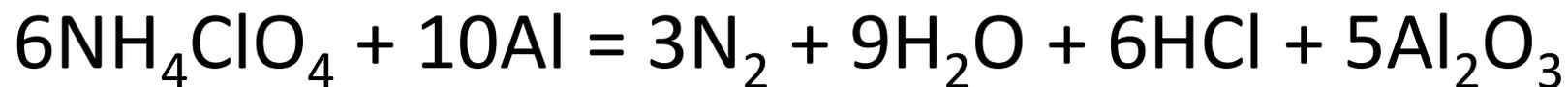
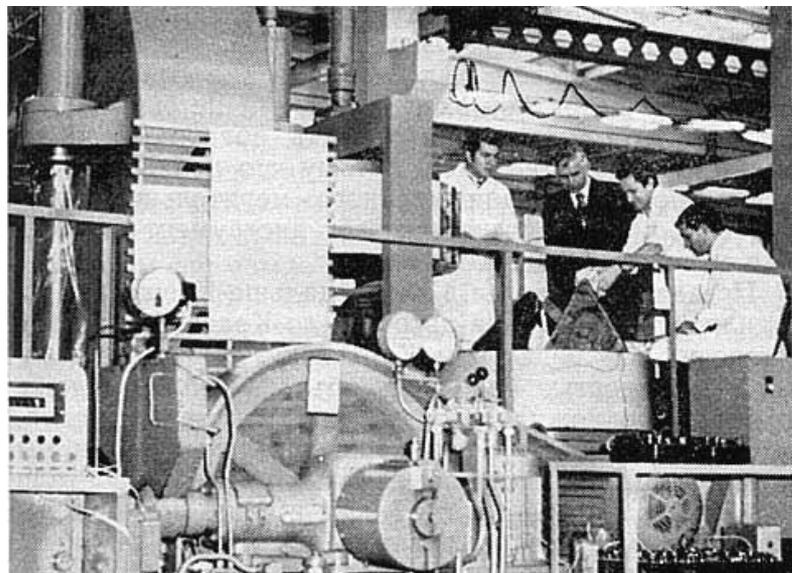


Формы выделения и поглощения Е

- Механическая работа



(А совершается
над системой)



(А совершается
системой)

Первый закон термодинамики

- Количество энергии, которое выделяется или поглощается в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии

$$\Delta U_{\text{системы}} = -Q + A_{\text{над системой}}$$

$$V = \text{const} \quad Q_V = -\Delta U$$

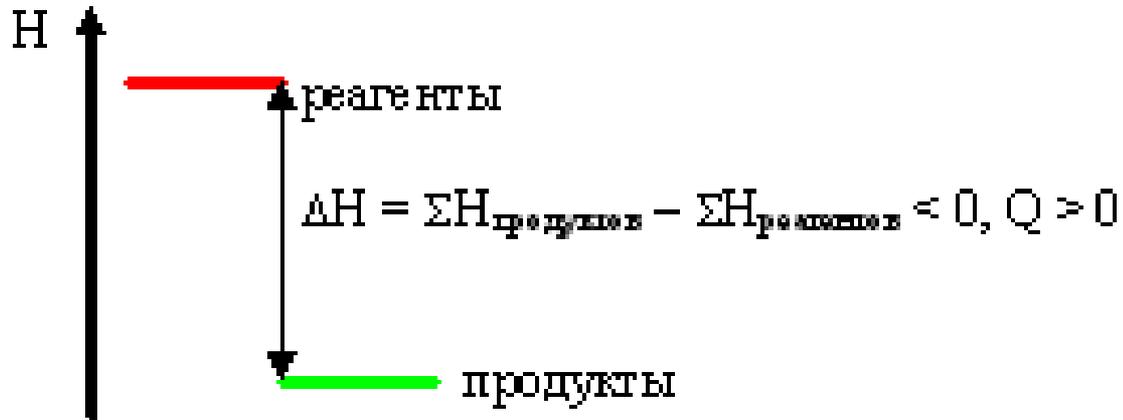
$$p = \text{const} \quad Q_p = -\Delta H$$

$$\text{Энтальпия } H \equiv U + pV$$

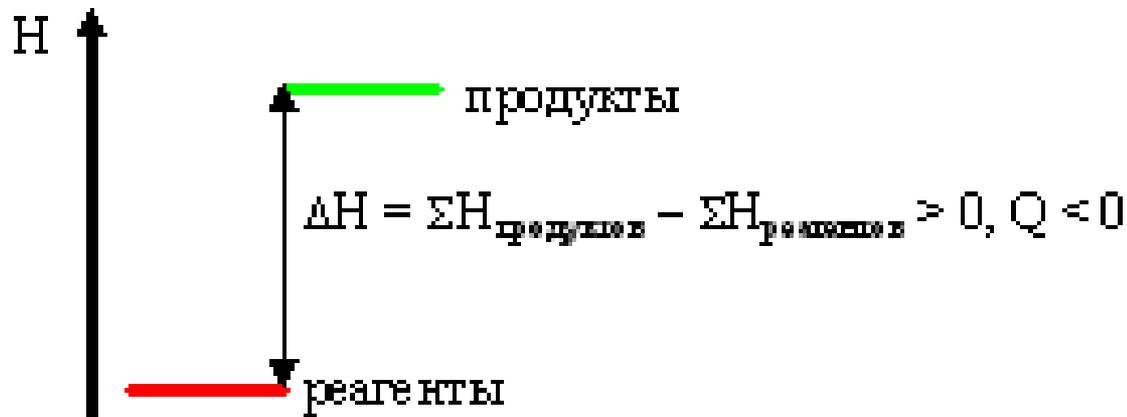
энтальпия – «энергосодержание»

Знаки

- Экзотермический процесс

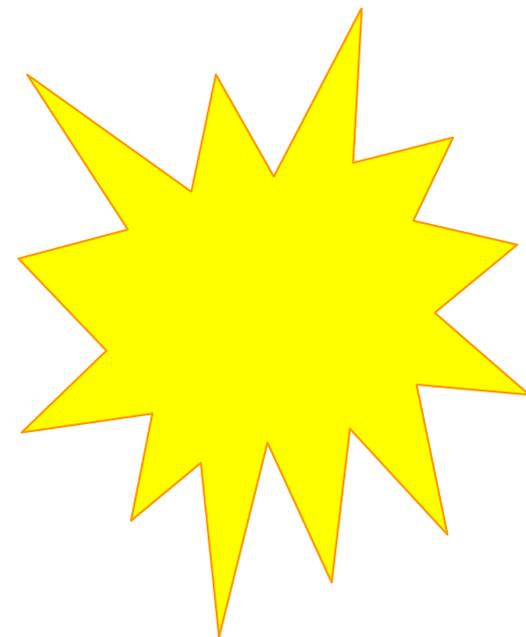
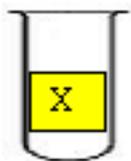


- Эндотермический процесс

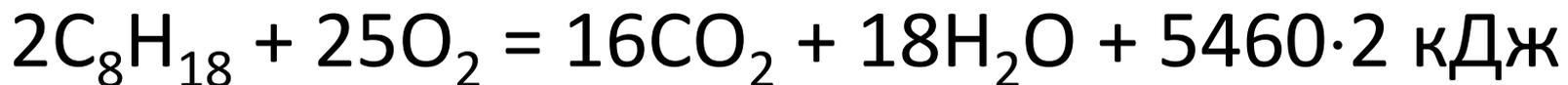


От чего зависит ΔH , ΔU ?

- 1) От природы реакции
- 2) От количеств веществ

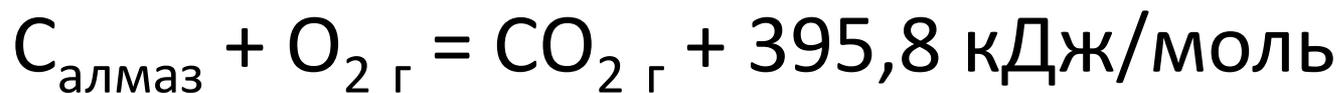
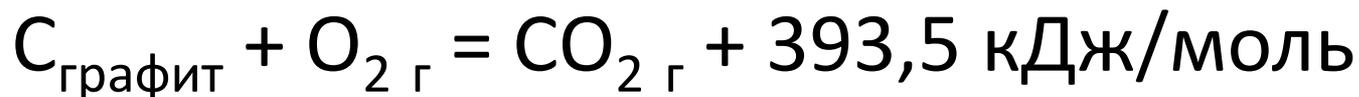
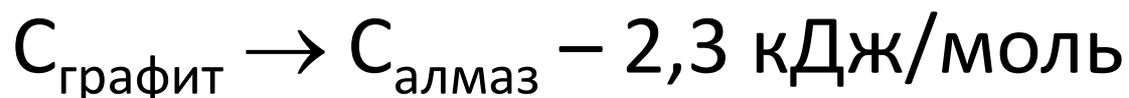
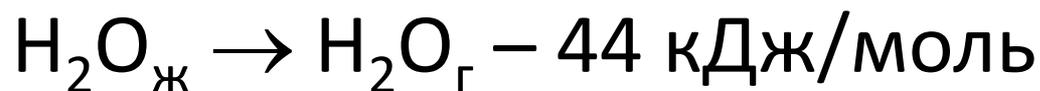


кДж/моль!



От чего зависит ΔH , ΔU ?

- От агрегатного состояния и аллотропных модификаций



От чего зависит ΔH , ΔU ?

- От T и p

Стандартные условия:

- $p = 10^5 \text{ Па} \approx 1 \text{ атм}$
- $T = 298 \text{ К}$

Для стандартных условий и стандартного состояния:

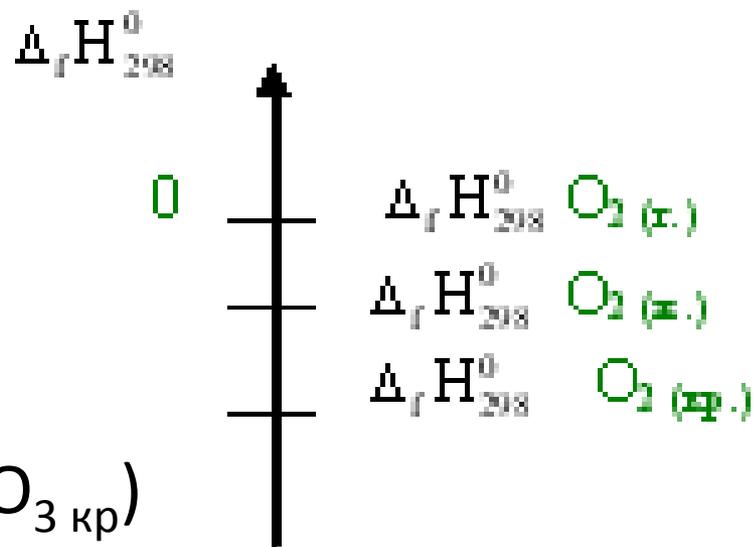
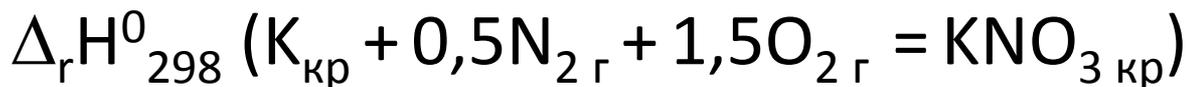
$$\Delta H^0_{298}, \Delta U^0_{298}$$

Стандартная энтальпия образования

- $\Delta_f H^0_{298} (X)$ – это стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля вещества X из простых веществ, взятых в агрегатном состоянии и аллотропной модификации, устойчивых при станд. усл.

(f – formation, r – reaction)

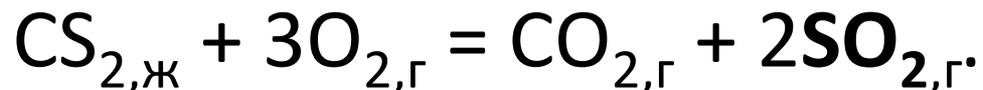
$$\Delta_f H^0_{298}(\text{KNO}_3_{\text{кр}}) =$$



Стандартная энтальпия сгорания

- $\Delta_b H^0_{298}(X)$ – это энтальпия реакции сгорания 1 моля вещества X в кислороде с образованием:
- оксидов элементов, до которых сгорает соответствующее простое вещество, или
- простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды.

(b – burning)



Стандартные энтальпии фазовых переходов

- Стандартная энтальпия сублимации $\Delta_s H^0_{298}(X)$
- Стандартная энтальпия испарения $\Delta_v H^0_{298}(X)$
- Стандартная энтальпия плавления $\Delta_m H^0_{298}(X)$

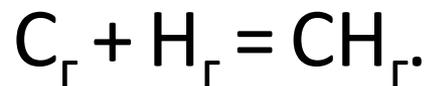
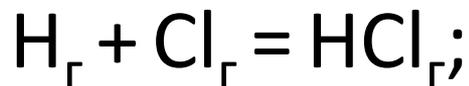
- это стандартное изменение энтальпии при переходе 1 моля вещества из одного состояния в другое.

(s – sublimation, v – vaporization, m – melting)

Что такое стандартная энтальпия хлорирования? диссоциации?

Стандартная энтальпия химической СВЯЗИ

- это изменение энтальпии в реакции образования 1 моля газообразных двухатомных частиц из атомов, находящихся в газообразном состоянии на бесконечном удалении.



Всегда < 0 !

Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании 1 моля связей.

Термодинамические характеристики атома

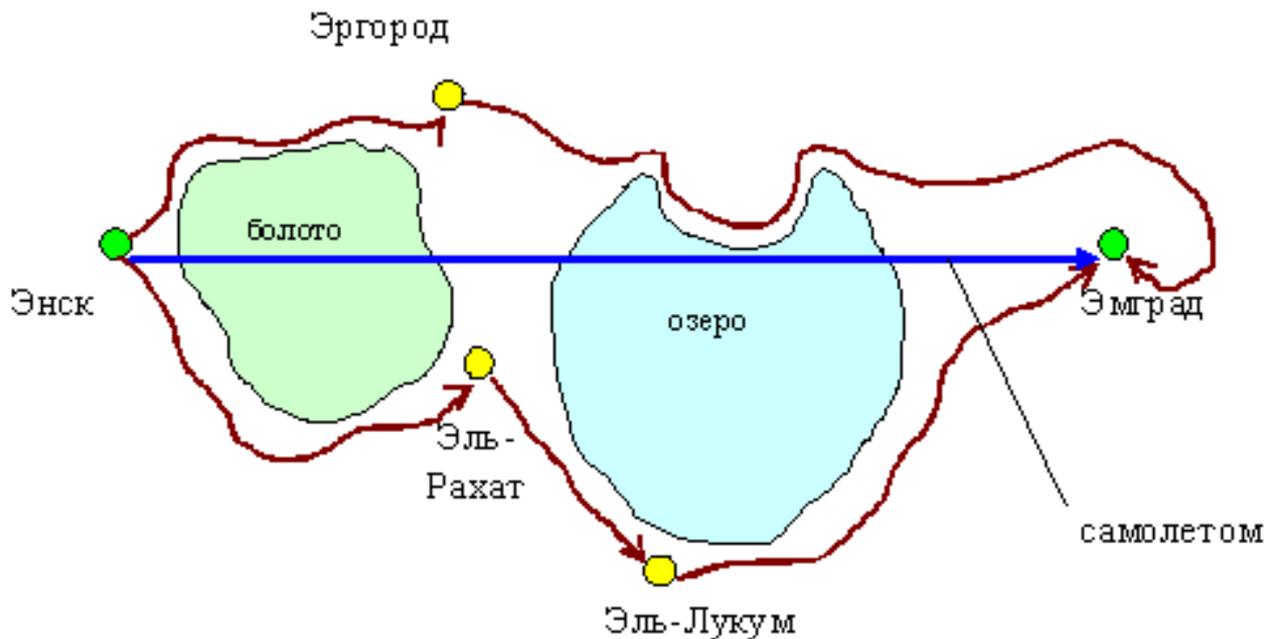
- **Потенциал ионизации (ПИ)** – энергия, которую нужно затратить на отрыв 1 электрона от атома.
- **Сродство к электрону (СЭ)** – энергия, которая выделяется при присоединении 1 электрона к атому.
- **Электроотрицательность (ЭО)** – величина, характеризующая способность атома смещать к себе общую электронную пару полярной ковалентной связи. 😞

Закон сохранения энергии

- **Е не исчезает и не возникает, только переходит из одной формы в другую (сер.ХІХ в.)**
1-й закон термодинамики – частный случай!
- **Следствия:**
 - 1) **Е, потерянная системой, равна Е, полученной внешней средой**
 - 2) **Е, поглощенная в процессе, равна Е, выделенной в обратном процессе**
 - 3) **Закон Гесса**

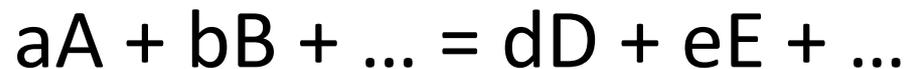
Закон Гесса

- Изменение E (ΔU , ΔH) в процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное (1840).
- Справедлив для любой функции состояния.



Следствие закона Гесса

- Изменение энтальпии в процессе равно сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов.



$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H(\text{реагентов}) = (d\Delta_f H(D) + e\Delta_f H(E) + \dots) - (a\Delta_f H(A) + b\Delta_f H(B) + \dots)$$

задачи





※ 取扱説明書参照
1. 電源スイッチ
2. 温度設定
3. 時間設定
4. 機能設定
5. 電源スイッチ

National

※ 取扱説明書参照
1. 温度設定
2. 時間設定
3. 機能設定
4. 電源スイッチ

Control panel with buttons for power, temperature, time, and function settings. A central digital display shows 245°C. Buttons include "電源スイッチ", "温度設定", "時間設定", "機能設定", "電源スイッチ", "245°C", "時間設定", "機能設定", "電源スイッチ", and "おためしスタート".

Закрытая система ☹️

Нулевой закон термодинамики

- **Температура** – мера тепловой энергии

Соприкосновение тел с T_1 и T_2 
перераспределение кинетической энергии
(обмен тепловой энергией)

тепловое равновесие $T_1 = T_2$ 

- **Две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей системой, состоят в тепловом равновесии друг с другом**



Задача

- *Найти теплоту испарения воды, если:*

$$\Delta_b H^\circ_{298}(\text{CH}_4) \text{ до } \text{H}_2\text{O}_g = -802 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_b H^\circ_{298}(\text{CH}_4) \text{ до } \text{H}_2\text{O}_ж = -890 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимические уравнения:



По закону Гесса:

$$\bullet -802 = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_g) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4)$$

$$\bullet -890 = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_ж) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4)$$

Выразим энтальпии образования воды:

- $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_g) = \frac{1}{2} [-802 - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4)]$
- $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_ж) = \frac{1}{2} [-890 - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4)]$

Испарение воды: $\text{H}_2\text{O}_ж = \text{H}_2\text{O}_g$

- $\Delta_v H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_g) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_ж) = \frac{1}{2} [-802 + 890] = 44 \text{ кДж/моль.}$

Способ 2

- $\text{CH}_{4g} + 2\text{O}_{2g} = \text{CO}_{2g} + 2\text{H}_2\text{O}_g + 802 \text{ кДж} \quad (1)$
- $\text{CH}_{4g} + 2\text{O}_{2g} = \text{CO}_{2g} + 2\text{H}_2\text{O}_ж + 890 \text{ кДж} \quad (2)$

Вычтем (2) из (1) и разделим на 2:

- $\text{H}_2\text{O}_ж = \text{H}_2\text{O}_g - 44 \text{ кДж/моль.}$

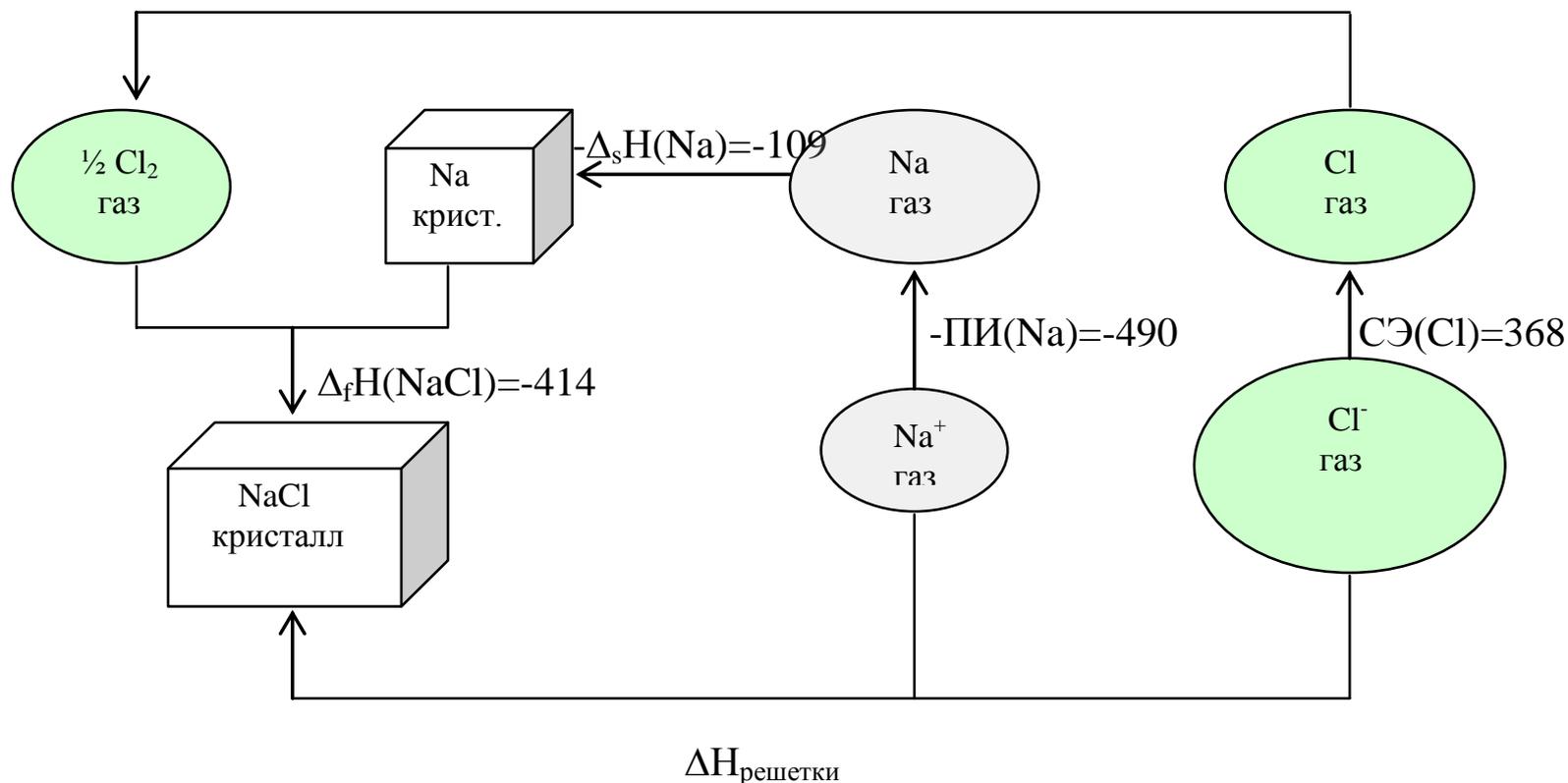


Энергия кристаллической решетки

- это энтальпия образования 1 моля кристалла из газообразных катионов и анионов

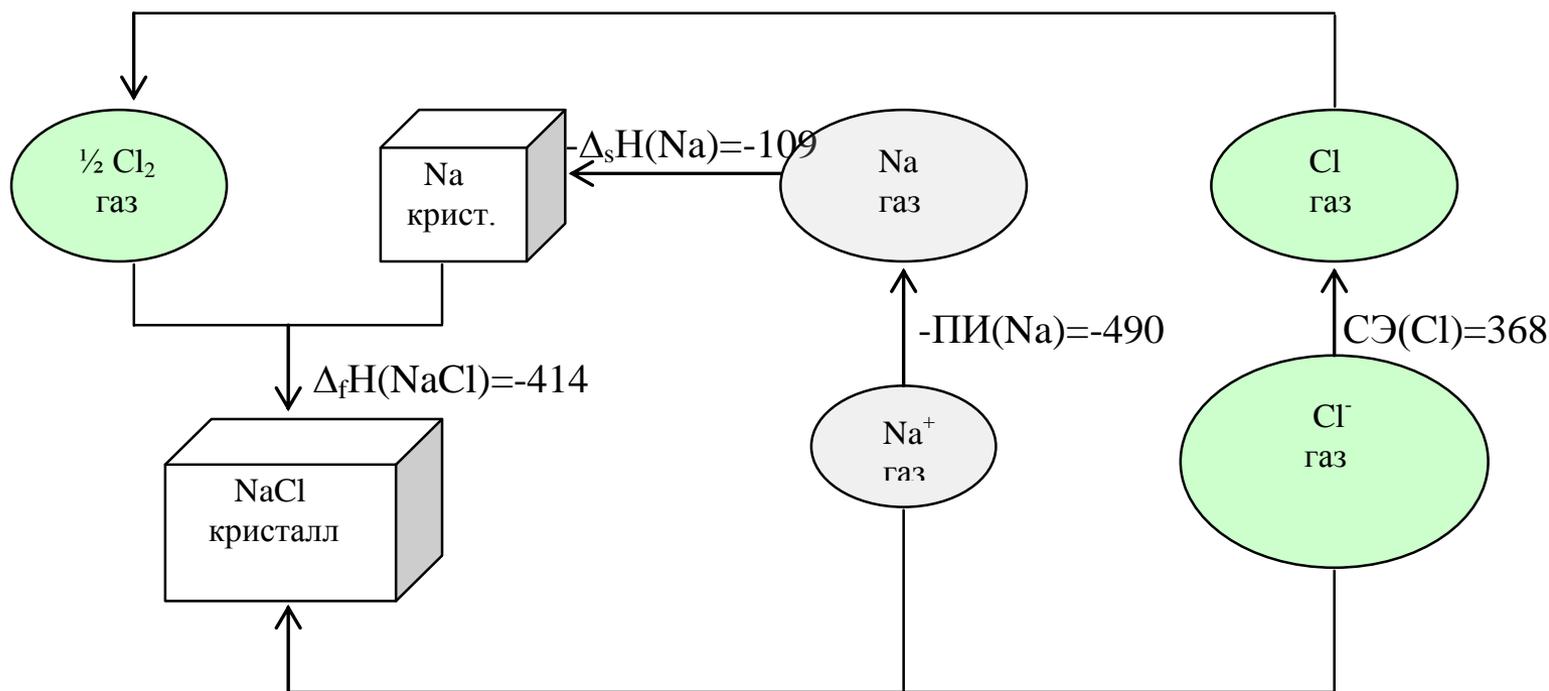


$$-1/2 \Delta H_{\text{атомизации}}(\text{Cl}_2) = -121$$



- $\Delta H_{\text{решетки}} = \Delta_f H(\text{NaCl}) - \Delta H_{\text{ат}}(\text{Cl}_2) - \Delta_s H(\text{Na}) - \text{ПИ}(\text{Na}) + \text{СЭ}(\text{Cl}) = -414 - 121 - 109 - 490 + 368 = -766 \text{ кДж/моль}$
- $\Delta H_{\text{решетки теор.}} = -766 \text{ кДж/моль} \text{ 😊}$

$$-1/2 \Delta H_{\text{атомизации}}(\text{Cl}_2) = -121$$



- AgCl: $\Delta H_{\text{решетки эксп.}} = -921 \text{ кДж/моль},$
 $\Delta H_{\text{решетки теор.}} = -769 \text{ кДж/моль} \text{ 😞}$

