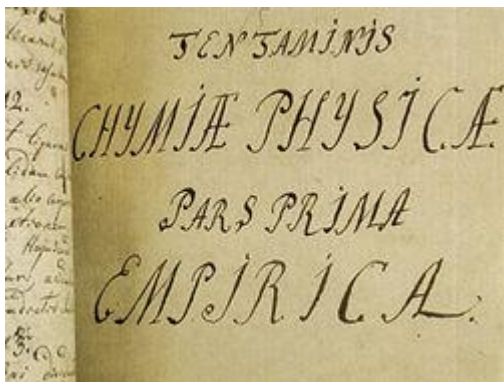


Лекция № 5



Основные понятия химической термодинамики: термодинамическая система, идеальный газ, теплота и работа, состояние системы и способы ее описания. Первый закон термодинамики: формулировка, определение теплового эффекта реакции, стандартные термодинамические функции. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствия



«Физическая химия - наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах».

М.В. Ломоносов

Введение в истинную физическую химию». Рукопись М. В. Ломоносова. 1752

Физическая химия

раздел химии, наука об общих законах строения, структуры и превращения химических веществ, происходящих в результате химических реакций при различных внешних условиях. Исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики.

Разделы физической химии и технологические процессы



Физическая химия

Термодинамика — учение о превращении одних форм энергии в другие. Химическая термодинамика рассматривает эти превращения относительно химических процессов.

Химическая термодинамика изучает:

- ❑ соотношение между теплотой и другими формами энергии в процессе химических реакций;
- ❑ возможность самопроизвольного течения химической реакции в данных условиях;
- ❑ условия, при которых химическая реакция находится в состоянии равновесия.

Основные задачи химической термодинамики состоят в оценках:

- характера перехода энергии от одних тел (веществ) к другим;
- энергетических эффектов в различных физических и химических процессах;
- возможности, направления и пределов протекания процесса.



Основные понятия химической термодинамики

Система - тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реальной или мысленной границей. Система называется **термодинамической**, если между ее элементами происходит обмен энергией, веществом.

Окружающая среда – это все то, что находится в контакте с системой.

Фаза – это часть системы, отделенная от нее поверхностью раздела фаз и характеризующаяся одинаковыми физическими свойствами во всех ее точках. Если система состоит из одной фазы, она называется **гомогенной**.

Гетерогенная система состоит из нескольких фаз

Типы термодинамических систем:

открытые — обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);

закрытые — обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;

изолированные — не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объём (приближение — реакция в термостате).

.



Основные понятия химической термодинамики

Характеристики термодинамических систем

Система	Обмен со средой		Прочие характеристики
	энергией	массой	
<i>Обмен энергией и массой со средой являются отличительными характеристиками</i>			
Адиабатная	Отсутствует*	Есть	—
Изолированная	Отсутствует	Отсутствует	$dU=0, V=const; \delta Q = dU + pdV$ (1)
Закрытая	Есть	Отсутствует	$dU= \delta Q - pdV + dE^*$ (2)
Открытая	Есть	Есть	$dU= \delta Q - pdV + dE^* + dE_m$ (3)
<i>Обмен энергией и массой со средой не являются отличительными характеристиками</i>			
Гомогенная	—	—	Однофазная**, между отдельными частями системы отсутствуют поверхности раздела
Гетерогенная	—	—	Многофазная, есть поверхности раздела
Конденсированная	—	—	Состоит из твердых или жидких фаз



Термодинамические параметры – физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы (температура, объем, плотность, давление, масса, намагниченность, электрическая поляризация, теплоемкость при постоянном объеме и другие), т.е. любые признаки, имеющие количественную меру и относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям (кроме характеристик потоков энергии и массы, в размерность которых входит время).

рассматриваются в зависимости от типичной термодинамической характеристики – температуры. Благодаря температуре различные свойства оказываются связанными между собой.



Термодинамические параметры

Величины, количественно выражающие термодинамические свойства (параметры), называют также термодинамическими переменными. Поскольку все они взаимосвязаны, их разделяют на **независимые переменные и функции**

Параметры, поддающиеся прямому измерению, считаются **основными** (температура, плотность, концентрация) давление, объем,

Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и другие аналогичные параметры считаются **функциями основных параметров.**

Так как параметры взаимосвязаны, то для характеристики состояния системы достаточно задать только определенное число переменных. Эти переменные называют **независимыми**, остальные рассматриваются как **функции независимых переменных**



Термодинамические функции – это характеристики состояния ТД системы, которые зависят от простых параметров:

U–внутренняя энергия;

H –энтальпия;

S–энтропия;

G–энергия Гиббса.

$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ – **функции состояния**, их изменение не зависит от пути протекания процесса.



Параметры разделяют на *внешние и внутренние*.

Внешние параметры – это величины, определяемые положением не входящих в систему тел (объем, магнитная индукция, напряженность электрического поля, если система находится в соответствующих полях). Они являются функциями координат внешних тел.

Внутренние параметры – это величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц (температура, давление, внутренняя энергия, плотность, поляризованность, намагниченность). Внутренние параметры определяются положением и движением частиц системы и значением внешних параметров



Параметры состояния термодинамической системы – это характеристики термодинамической системы, которые можно измерить (V , T , P , m ...).

- Состояние, в котором находится система, можно охарактеризовать рядом параметров: давлением, температурой, объёмом, составом и т. д. Параметры термодинамической системы делят на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Параметры, пропорциональные массе данной системы, значение которых равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы, называются **экстенсивными параметрами** (объём, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергии Гиббса и Гельмгольца).

Термодинамические параметры, не зависящие от массы термодинамической системы, называются **интенсивными параметрами** (давление, температура, концентрация, химический потенциал и др.).



Параметры состояния термодинамической системы — это характеристики термодинамической системы, которые можно измерить (V , T , P , m ...).

Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как **интенсивные параметры** могут принимать определенные значения в каждой точке системы.

Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называются *плотностями*, деленные на количество вещества — *молярными свойствами или величинами*, а на массу — *удельными свойствами*.

Интенсивные параметры отражают физико-химическую индивидуальность вещества, а **экстенсивные** — конкретный, представленный образец вещества. Как следует из определения экстенсивных параметров, они обладают свойством *аддитивности*. Для гомогенных систем эти понятия эквивалентны.

Аддитивность (лат. *additivus* — прибавляемый) — свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям, в некотором классе возможных разбиений объекта на части. Например, аддитивность объёма означает, что объём целого тела равен сумме объёмов составляющих его частей.

Основные понятия химической термодинамики

- стационарное — состояние, характеризуется тем, что в системе, благодаря внешнему постоянному воздействию, распределение значений параметров во всех ее частях остается неизменным во времени.
- нестационарное состояние — состояние системы, в которой распределение значений параметров изменяется во времени;
- критическое состояние — состояние вещества (или смеси веществ), возникающее при исчезновении различия между фазами, находящимися в равновесии друг с другом (например, между жидкостью и ее паром, между двумя жидкостями);
- неравновесное состояние — такое состояние, при котором отсутствует равновесие.

Основные понятия химической термодинамики

Метастабильное состояние (от греч. *μετα* «через» и лат. *stabilis* «устойчивый») — состояние квазиустойчивого равновесия физической системы, в котором система может находиться длительное время.

1: **метастабильное** — состояние, стабильность которого сохраняется при не очень больших возмущениях;

2: **нестабильное** — состояние, стабильность которого нарушается при сколь угодно малых возмущениях;

3: **стабильное** — состояние, стабильность которого сохраняется при больших возмущениях.

Метастабильные состояния широко встречаются в природе и используются в науке и технике. С существованием метастабильных состояний связаны, например, явления магнитного, электрического и упругого гистерезиса, образование перенасыщенных растворов, закалка стали, производство стекла и т. д.





Основные понятия химической термодинамики

Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом**. Каждый процесс сопровождается изменением внутренней энергии системы.

Процессы можно разделить на следующие типы:

(А)

- **термодинамически необратимые**

- **термодинамически обратимые** – процесс, в котором система проходит в прямом и обратном направлениях все стадии, отклоняясь от положения равновесия на бесконечно малую величину.

(Б)

• **изотермические процессы**, протекающие при постоянной температуре ($T=\text{const}$);

• **изобарные процессы**, протекающие при постоянном давлении ($p=\text{const}$);

• **изохорные процессы**, протекающие при постоянном объёме ($V=\text{const}$)

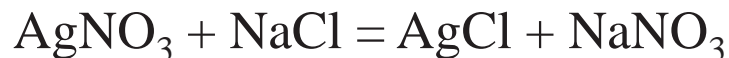
• **Химические реакции** обычно относятся к **изобарным или изохорным процессам**, так как протекают при постоянном давлении (в открытом стакане, пробирке, колбе и пр.) или при постоянном объёме (в автоклаве, в запаянной ампуле и пр.).



Основные понятия химической термодинамики

•Химические реакции, которые протекают без поступления энергии извне, называются **самопроизвольными**.

Примером самопроизвольной реакции может, например, быть реакция выпадения осадка при взаимодействии растворов электролитов:



Самопроизвольное протекание некоторых реакций, например, реакций горения, может начинаться только после достижения определённой температуры.

Существуют также реакции, протекание которых осуществимо только при постоянном поступлении энергии извне, например реакция разложения воды:





Татьяна Алексеевна
Афанасьева-Эренфест
(1876-1964)

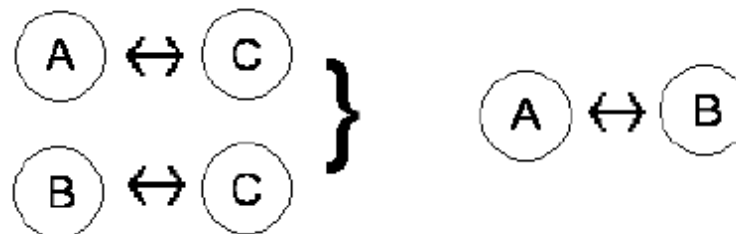
Основные постулаты химической термодинамики

«минус первое» начало термодинамики»

1. Всякая термодинамическая система (ТДС), предоставленная самой себе с течением времени обязательно приходит в состояние термодинамического равновесия (ТДР).

При этом термодинамическое равновесие транзитивно, то есть если система А находится в термодинамическом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, с системой С, то система А находится в равновесии с С.

А, В и С можно считать как отдельными системами, так и частями одной равновесной системы.



Основные постулаты химической термодинамики



[Ральф Говард. Фаулер](#)
(1889-1944)

«нулевое» начало термодинамики» - 1931 г

всякая равновесная система характеризуется температурой — физической величиной, описывающей внутреннее состояние этой системы. Две системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру (1931 — «нулевое» начало термодинамики).

Второе исходное положение можно сформулировать по-другому: в состоянии равновесия все внутренние термодинамические параметры системы характеризуется внешними параметрами и температурой.



Иногда функциональную связь энергии и температуры основывают на постулате:

*при заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры. Эту формулировку называют **третьим постулатом (исходным положением) термодинамики.***



Уравнения состояния

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии (например, для однородного тела — давление, объем, температура) называется **уравнением состояния**. Общее число уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы (вариантности равновесной системы), т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.

Простой системой называют систему с постоянным числом частиц, состояние которой определяется только одним внешним параметром «а» и температурой, т. е. простая система—это однофазная система, определяемая двумя параметрами.

Так, уравнение $f(p, V, T) = 0$

является уравнением состояния чистого вещества при отсутствии внешних электрических, магнитных, гравитационных полей. Графически уравнение состояния выразится поверхностью в координатах P-V-T, которую называют термодинамической поверхностью.



Основные понятия химической термодинамики

Энергия – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Мера способности тела совершать работу.

В прикладной физике пользуются классификацией, которая включает:

- 1) механическую энергию;
- 2) потенциальную энергию тяжести;
- 3) внутреннюю энергию нагретых тел;
- 4) акустическую энергию;
- 5) лучистую энергию, в том числе энергию света, энергию теплового излучения, фотохимическую энергию, энергию рентгеновских лучей, энергию космических лучей;
- 6) электрическую энергию, которая, в свою очередь, включает энергию зарядов и электрического тока;
- 7) магнитную энергию.

В термодинамике различают *внешнюю* и *внутреннюю* энергию тел. Под внешней энергией понимают энергию движения тела как целого, а также энергию положения тела в поле сил (с учетом того, что термодинамическое состояние тела при его перемещении не меняется). Это так называемые кинетическая и потенциальная энергии тел.



Основные понятия химической термодинамики

В термодинамике различают *внешнюю* и *внутреннюю* энергию тел. Под внешней энергией понимают энергию движения тела как целого, а также энергию положения тела в поле сил (с учетом того, что термодинамическое состояние тела при его перемещении не меняется). Это так называемые кинетическая и потенциальная энергии тел.

Полная энергия термодинамической системы складывается из кинетической энергии системы как целого, энергии её взаимодействия с окружающими объектами и внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия является характеристикой общего энергетического запаса всех компонентов системы и включает **кинетическую энергию движения частиц** (молекул, атомов, ионов, электронов и т. п.) и **потенциальную энергию их взаимодействия**. Изменение внутренней энергии системы не зависит от пути процесса, а определяется лишь исходным и конечным состояниями системы. Такая функция называется ***функцией состояния***.

Комитет научно-технической терминологии АН СССР рекомендовал следующие определения теплоты и работы.

Работа процесса – форма и мера передачи энергии за счет упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких-либо сил. Работа считается положительной ($\Delta W > 0$), *если ее совершает сама система, и отрицательной ($\Delta W < 0$), если работа совершается над системой.*

Теплота процесса – форма и мера передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул. Теплота считается положительной ($\Delta Q > 0$), *если тепло подводится к системе, и отрицательной ($\Delta Q < 0$), если отводится от системы*

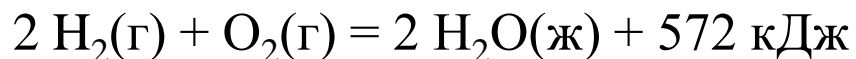
Основные понятия химической термодинамики

Теплота и работа

Теплота — совокупность микрофизических процессов передачи энергии, микрофизическая форма перехода энергии от одной системы другой

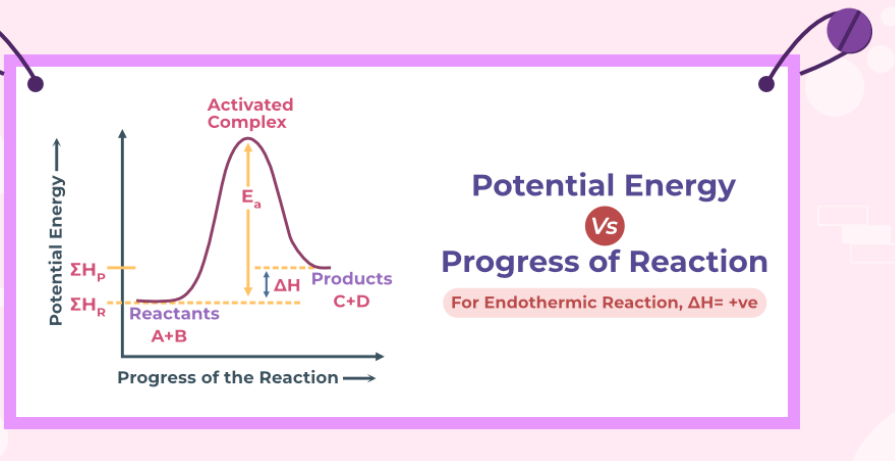
Тепловой эффект реакции — ΔQ — теплота, поглощаемая или выделяемая системой в ходе химической реакции.

Экзотермические реакции — реакции, протекающие с выделением тепла ($Q > 0$)



Эндотермические реакции — реакции, протекающие с поглощением тепла ($Q < 0$)

Эндотермические реакции



Разложение карбоната кальция

Например, при нагревании карбонат кальция разлагается на оксид кальция и диоксид углерода.



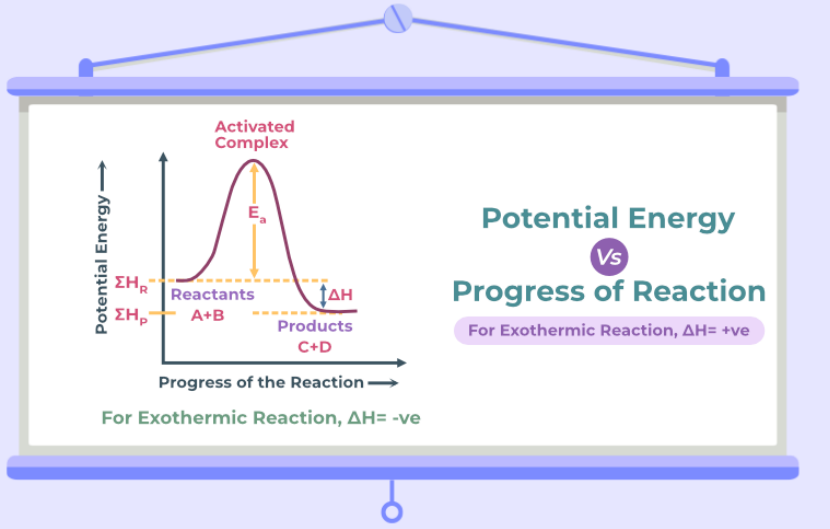
Реакция фотосинтеза

Фотосинтез - это эндотермическая реакция, при которой зеленые растения поглощают солнечный свет в присутствии углекислого газа, а вода дает углеводы и кислород в качестве продуктов.



Изменение энергии или энтальпии в эндотермической реакции является положительным, т.е. $\Delta H > 0$.

Экзотермические реакции



сгорание углерода в присутствии кислорода



Расщепление пищевых продуктов

В процессе переваривания пища расщепляется на более простые компоненты. Основным компонентом пищи являются углеводы, которые содержатся в хлебе, рисе и картофеле. В процессе переваривания углеводы расщепляются до простых углеводов, называемых глюкозой.

В процессе, известном как дыхание, эта глюкоза медленно сжигается путем смешивания с кислородом в клетках нашего организма для получения энергии. Помимо всего прочего, эта энергия также согревает наше тело. Во время дыхания глюкоза взаимодействует с кислородом в клетках нашего организма с образованием углекислого газа, воды и энергии.



Основные понятия химической термодинамики

Теплоемкость системы

Теплоемкость системы — это физическая величина, равная количеству теплоты, которое необходимо передать системе, чтобы увеличить ее температуру на один *кельвин* (градус):

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{при } T_1 \rightarrow T_2$$

Молярная теплоемкость — это теплоемкость одного моля вещества

Удельная теплоемкость — это теплоемкость единицы массы вещества

$$c = \frac{dC}{dm}$$

**Закон аддитивности
(для смеси веществ)**

$$C = \frac{m_1}{\sum m_i} C_1 + \frac{m_2}{\sum m_i} C_2 + \dots + \frac{m_n}{\sum m_i} C_n,$$

Основные понятия химической термодинамики

Теплоемкость системы

Теплоемкость зависит от способа подвода тепла к системе, т.к. количество теплоты (Q) не есть функция состояния и зависит от процесса,.

$P = \text{const}$	$V = \text{const}$
$C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P$	$C_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V$

Уравнение Майера

$$C_p = C_v + R$$

Зависимость теплоемкости от температуры

$$C_p^o(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots,$$

Основные понятия химической термодинамики

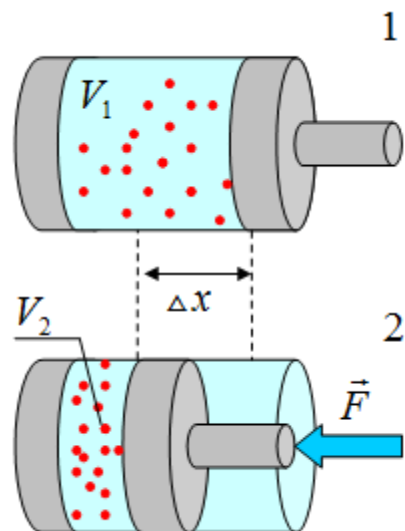
1. Энергия, которую тело получает или теряет при теплопередаче, называется количеством теплоты.
2. Количество теплоты зависит от состава и массы вещества, разности температур.
3. Количество теплоты — физическая величина, которая обозначается буквой Q и выражается в джоулях [Дж]. Рассчитать количество теплоты можно по формуле:

$$Q = C * m * (t_2 - t_1)$$

где C — удельная теплоёмкость вещества; m = масса вещества; $t_2 - t_1$ - разность между конечной и начальной температурами.

Основные понятия химической термодинамики

Работа в термодинамике



В термодинамике, работа может быть выполнена при сжатии или расширении газа. Она определяется как произведение давления (P) на изменение объема (ΔV) газа:

Работа (W) = Давление (P) *
Изменение объема (ΔV)

Работа также может быть выполнена при передаче теплоты через тепловой двигатель или при перемещении теплоносителя в системе охлаждения.

В этих случаях, работа связана с изменением внутренней энергии системы.

Основные понятия химической термодинамики

Работа в термодинамике

Расчетные формулы для разных видов работы

Вид работы	Расчетная формула*	Обозначения
Линейное перемещение	$\delta W = -F dl$ (1)	F_1 — сила, dl — перемещение
Поднятие тела	$\delta W = -F_h dh$ (2)	F_h — сила тяжести, dh — высота поднятия
Расширение идеального газа	$\delta W = p dV$ (3)	p — внешнее давление, dV — изменение объема газа
Образование поверхности	$\delta W = -\sigma ds$ (4)	σ — поверхностное натяжение, ds — площадь создаваемой поверхности

Примечание. * — знак «минус» показывает, что при совершении работы затрачивается энергия.

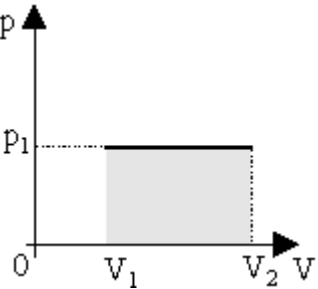
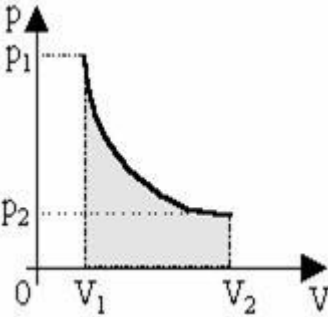
Основные понятия химической термодинамики

Работа в термодинамике

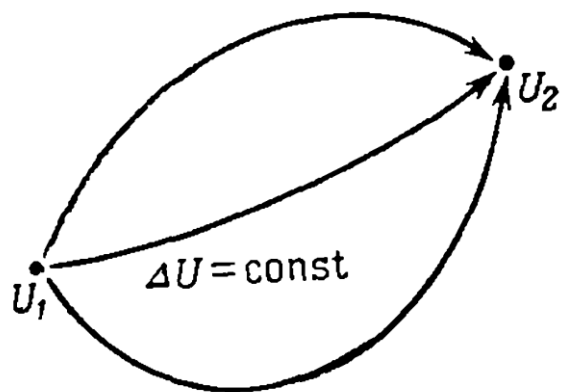
- **изотермические процессы**, протекающие при постоянной температуре ($T=\text{const}$);
- **изобарные процессы**, протекающие при постоянном давлении ($p=\text{const}$);
- **изохорные процессы**, протекающие при постоянном объёме ($V=\text{const}$)

Основные понятия химической термодинамики

Графическое определение работы в термодинамике

<p>В изобарном процессе площадь под графиком в координатах p, V численно равна работе</p>	$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1).$	
<p>в изотермическом процессе</p>	$A = \sum_{n=1}^N p_n \Delta V = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ $W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	
<p>В изохорном процессе объем не меняется, следовательно, <u>в изохорном процессе работа не совершается!</u></p>	$A = c_v (T_2 - T_1)$	

Основные понятия химической термодинамики



Основные **термодинамические функции состояний** - внутренняя энергия и энтальпия. **Внутренняя энергия** (U) характеризует общий запас энергии системы.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Энтальпия (от др.-греч. $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\omega$ — «нагреваю»), также *тепловая функция*, *тепловая функция Гиббса*, *теплосодержание* и *изобарно-изоэнтропийный потенциал* — функция состояния термодинамической системы, определяемая как сумма внутренней энергии и произведения давления на объём

$$H = U + pV$$

Основные понятия химической термодинамики

Энтальпия (от др.-греч. $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\omega$ — «нагреваю», также *тепловая функция*, *тепловая функция Гиббса*, *теплосодержание* и *изобарно-изоэнтروпийный потенциал*) — функция состояния термодинамической системы, определяемая как сумма внутренней энергии и произведения давления на объём

в изобарном процессе при постоянном изменении энтальпии

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = Q$$

равное сумме изменения внутренней энергии и совершённой системой работы, в силу первого начала термодинамики равно количеству теплоты, сообщенной системе

Первый закон термодинамики является математическим выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам. Он был установлен в результате экспериментальных и теоретических исследований, завершающим этапом которых явилось открытие энергетической эквивалентности теплоты и работы. Энергетическая эквивалентность теплоты и работы (т.е. возможность измерения и сравнения их количеств в одних и тех же единицах) была доказана Ю.Р. Майером (1842 г.) и особенно опытами Дж. Джоуля (1843 г.).

Первый закон термодинамики

Первый закон (начало) термодинамики является следствием закона сохранения энергии и имеет несколько формулировок:

энергия изолированной системы постоянна

вечный двигатель первого рода (работающий без затрат энергии) невозможен

энергия не исчезает и не возникает из ничего, переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах



Аналитическое выражение Первого закона термодинамики

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

где Q — теплота;
 U — внутренняя энергия;
 W — полная работа.

подводимое к системе тепло идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение ею работы. Таким образом, если реакция протекает при постоянном объеме $Q_V = \Delta U$, а при постоянном давлении $Q_p = \Delta H$.

Физический смысл первого закона термодинамики наглядно раскрывает следующая формулировка: *невозможно существование какого-либо устройства, способного производить работу, если в системе отсутствуют другие взаимосвязанные изменения. Математически это выражается формулой: $\oint dU = 0$. Иначе говоря, не существует такого замкнутого, возвращающего систему в прежнее состояние цикла, при котором увеличилась бы внутренняя энергия системы.*

Расчет теплоты в часто встречающихся процессах

- при изобарном процессе

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V$$

- при изохорном процессе ($W = 0$)

$$Q = \Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$$

- при изотермическом процессе ($\Delta U = 0$)

$$Q = W = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Здесь m — масса газа, M — молярная масса газа, C_V — молярная теплоёмкость при постоянном объёме, p, V, T — давление, объём и температура газа соответственно, причём последнее равенство верно только для идеального газа.

. **Адиабатный процесс** — это процесс, при котором теплообмен газа с окружающей средой отсутствует (либо газ находится в теплоизолированном сосуде, либо процесс его расширения или сжатия происходит очень быстро). То есть в таком процессе газ не получает и не отдаёт количества теплоты и $Q = 0$.

первый закон термодинамики будет иметь вид: $\Delta U = -A$.

Термохимия

Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты реакций, называют **термохимией**.

В химии чаще совершаются процессы при постоянном давлении, чем при постоянном объеме. Если при этом совершается только работа расширения ($P = const$), то первый закон термодинамики можно записать

$$\delta Q_p = dU + PdV = d(U + PV) = dH$$

или в интегральной форме

$$Q_p = \Delta_r H$$

где $\Delta_r H$ – изменение энтальпии реакции.

При проведении реакции при постоянном объеме ($V = const$)

$$Q_v = \Delta_r U$$

где $\Delta_r U$ – изменение внутренней энергии реакции

Если реакция протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, а продукты имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую в таком процессе, называют **тепловым эффектом химической реакции**.

Экзотермические реакции

реакции, протекающие с выделением теплоты ($Q > 0$).



Эндотермические реакции

реакции, в результате которых происходит поглощение теплоты ($Q < 0$)



В химической термодинамике и технологии чаще рассматриваются изобарные процессы, для которых $Q_p = \Delta H$. Поэтому термин «**тепловой эффект химической реакции**» заменяют термином «**энтальпия реакции**», понимая под последним изменение энтальпии при протекании химической реакции.

Энтальпия реакции $\Delta_r H$ может быть больше нуля ($\Delta_r H > 0$) – такие реакции называются **экзотермическими реакциями**, и меньше нуля ($\Delta_r H < 0$) – такие реакции называются **эндотермическими реакциями**.

Закон Гесса (1840)

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса и определяется только конечным и начальным состоянием.



Закон Гесса является основным законом термохимии и представляет собой химическое выражение первого закона термодинамики.

$$Q_V = (\Delta_R U)_V$$

а при $P = const$ $Q_P = (\Delta_r U)_P + P \Delta V$

Таким образом, при условии, что $(\Delta_r U)_V = (\Delta_r U)_P$

получаем $Q_P - Q_V = P \Delta V$

разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения (сжатия) системы при завершении изобарно-изотермической реакции.

Если в системе протекает реакция $v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4$,

где A_1, A_2 – исходные вещества; A_3, A_4 – продукты реакции;
 v_i – стехиометрические коэффициенты.

Если все A_i – идеальные газы, то при $T = const$

$$P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$$

где $\Delta \nu = (v_3 + v_4) - (v_1 + v_2)$. Подставив $P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$

получим $Q_P - Q_V = \Delta \nu \cdot RT$.

Огромное значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет определять энтальпии реакций, недоступных для непосредственного измерения или ранее не изученных.

Следствия из закона Гесса.

Первое следствие.

Энтальпия реакции (тепловой эффект химической реакции) равен сумме энтальпий образования теплот образования) продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ.

Для реакции $v_1A_1 + v_2A_2 = v_3A_3 + v_4A_4$ согласно следствию

$$\Delta_r H = \sum v_i \Delta_f H_i(\text{продукты}) - \sum v_i \Delta_f H_i(\text{исходные в - ва})$$

где $\Delta_f H_i$ – энтальпия образования вещества.

Стандартное состояние вещества

Сопоставление энтальпий реакций и проведение термодинамических расчетов привело к необходимости введения понятий **стандартных энтальпий и стандартных состояний веществ**. Состояние системы, при котором значение термодинамической функции принимается за начало ее отсчета, называют **стандартным состоянием**.

Стандартное состояние в соответствии с рекомендациями ИЮПАК **выбрано** следующим образом:

- а) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы $T = T$ (системы);
- б) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (P_0) равно **1 бар ($P_0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$)**;
- в) для газообразных веществ в качестве стандартного состояния выбирают гипотетическое состояние в виде идеальных газов при давлении 1 бар, а их энтальпии равны энтальпиям реальных газов;

Стандартное состояние вещества

г) для жидких и твердых (кристаллических) веществ в качестве стандартных выбирают их наиболее устойчивые физические состояния при данной температуре и давлении $P_0 = 1$ бар. Исключения сделаны для фосфора и олова. Их стабильные модификации – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – трудно доступны. Поэтому за стандартное состояние принимают белый фосфор и белое олово (δ -олово).

В качестве T_0 используют температуру, равную 298,15 К (для краткости 298 К). За стандартное условие, в котором находится вещество, принимают его стандартное состояние при 298,15 К.

В справочниках стандартные энтальпии образования чаще всего приводятся для температуры $T_0 = 298,15$ К и обозначают $\Delta_f H^\circ (298)$ или $\Delta_f H^\circ_{298}$. Индекс f от английского слова formation.

Для простых (базисных) веществ в стандартном состоянии $\Delta_f H^\circ = 0$ (нуль отсчета).

Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$

– тепловой эффект **реакции образования** одного моля вещества **из простых веществ**, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях.

Реакция	Энтальпия образования
$\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_1°
$1/2\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + 1/2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_2°
$\text{Na}_{(т)} + 1/2\text{O}_{2(г)} + 1/2\text{H}_{2(г)} = \text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_3°
$2\text{Na}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	ΔH_4°

Только ΔH_3° является стандартной энтальпией образования NaOH.

Стандартная теплота образования

Под **стандартной теплотой образования** понимают тепловой эффект реакции образования одного моля вещества **из простых веществ**, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях.

Например, стандартная энтальпия образования 1 моль метана из углерода и водорода равна тепловому эффекту реакции:



Второе следствие.

Энтальпия реакции равна разности между суммой теплот сгорания **исходных веществ** и суммой **теплот сгорания продуктов** реакции.

Чаще всего этим следствием пользуются для вычисления энтальпий реакций с участием органических веществ.

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до высших оксидов при данных условиях (P, T)

Сгорание считается полным, когда углерод, водород, азот, сера, хлор и бром, входящие в соединение, превращаются соответственно в диоксид углерода, жидкую воду, молекулярный азот, диоксид серы и галогенводородную кислоту.

Стандартной теплотой сгорания называют тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.

Для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

$$\Delta_r H^\circ = (\nu_1 \Delta_c H_1^\circ + \nu_2 \Delta_c H_2^\circ) - (\nu_3 \Delta_c H_3^\circ + \nu_4 \Delta_c H_4^\circ)$$

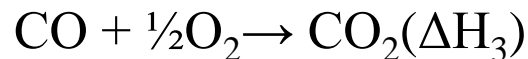
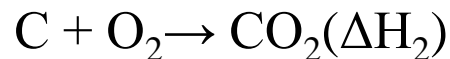
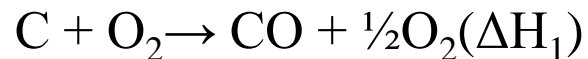
Третье следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье-Лапласа).

Четвертое следствие из закона Гесса

Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов есть тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Пример:



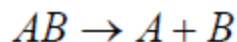
Тогда: $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$.

Пятое следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе, равен сумме энергий связи исходных веществ минус сумма энергий связи продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{исходные вещества}) - \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{продукты}),$$

где ε_i – энергия связи. Энергия связи – это минимальная энергия, необходимая для удаления фрагментов (A и B) молекулы AB на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля:

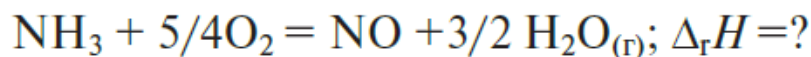


Термохимия

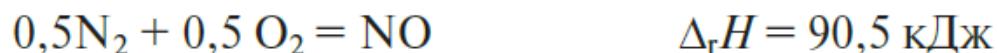
В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатные состояния веществ (жидкое, твёрдое или газообразное). Это связано с тем, что разные агрегатные состояния одного и того же вещества обладают разной энергией.

Следует учесть, что тепловой эффект химической реакции соответствует тем количествам веществ (в молях), которые указаны в термохимическом уравнении. При этом тепловой эффект реакции прямо пропорционален количеству вещества.

Задача 1. Определите тепловой эффект реакции сжигания аммиака в кислороде.



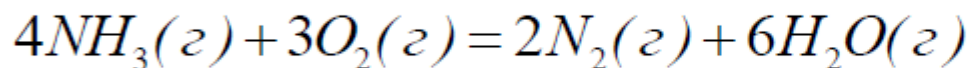
Известно, что $p = 1$ атм; $T = 298$ К, а также:



Условие задачи позволяет применить к ее решению разные методики.

$$\Delta_r H = 3/2(44,1 - 286,0) + 90,5 - (-46,3) = -226,05 \text{ кДж.}$$

Вычислите тепловой эффект химической реакции



по стандартным теплотам образования при 298 К: а) при $p=const$;

б) при $V=const$.

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, Дж/моль
$NH_3(g)$	-45,9
$O_2(g)$	0
$N_2(g)$	0
$H_2O(g)$	-241,8

Тепловой эффект химической реакции при $p=const$ можно рассчитать:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= 6\Delta H_f^0(H_2O_{(g)}) + 2\Delta H_f^0(N_2) - 4\Delta H_f^0(NH_3) - 3\Delta H_f^0(O_2) = \\ &= 6 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-45,9) - 3 \cdot 0 = -1267,2 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

2. При $V=const$:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}}^{\text{газ}} - \sum \nu_{\text{исх}}^{\text{газ}} = (2 + 6) - (4 + 3) = 1$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT = -1267200 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = -1269678 \text{ Дж} = -1269,7 \text{ кДж}$$