

## Лекция № 7



Термодинамика подобна старой надоедливой тетке. Она всюду сует свой нос, без конца дает советы, хотя ее об этом не просят. Ее никто не любит. Но каждый раз, когда нужно сделать что-то серьезное, снова оказывается, что без нее обойтись невозможно.

*Из лекции профессора МИХМ А.А. Гухмана.*

*Вольный пересказ профессора МЭИ В. М. Бродянского*

*Вольный пересказ этого пересказа автором этой книги*

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

# Химическая термодинамика

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

## Химическая термодинамика изучает:

- характер перехода энергии от одних тел (веществ) к другим
- соотношение между теплотой и другими формами энергии в процессе химических реакций;
- возможность самопроизвольного течения химической реакции в данных условиях;
- энергетические эффекты в различных физических и химических процессах;
- возможности, направления и пределов протекания процесса
- условия, при которых химическая реакция находится в состоянии равновесия.



## 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).

.



**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) давлением, объемом,

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 термодинамической 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** – это функции, изменение которых **не зависит от пути протекания процесса**.



**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.

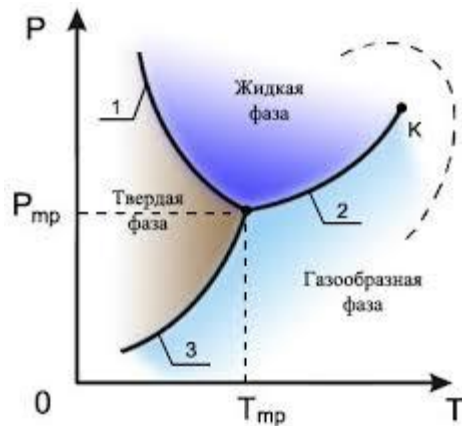
**Аддитивность** (лат. *additivus* – прибавляемый) – свойство величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям, в некотором классе возможных разбиений объекта на части. Например, аддитивность объёма означает, что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

# Основные понятия химической термодинамики

**Стационарное состояние** – состояние, системы, в которой значение 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; состояние вещества в точках фазового перехода II рода (фазового равновесия). Например, между жидкостью и ее паром, между двумя жидкостями.



Для однородного по своим физико-химическим свойствам вещества в равновесии одновременно могут находиться не более трех фаз. Это означает, что для равновесной системы могут существовать только точки, в которых сходятся три фазы вещества, например, соответствующие трем его агрегатным состояниям. Точки, в которых могли бы одновременно существовать более трех фаз, не реализуемы

Диаграмма состояния: 1 - кривая плавления, 2 - кривая испарения, 3 - кривая возгонки

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

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

3: **метастабильное** состояние – состояние, при котором одна фаза существует в области температур и давлений другой фазы

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.

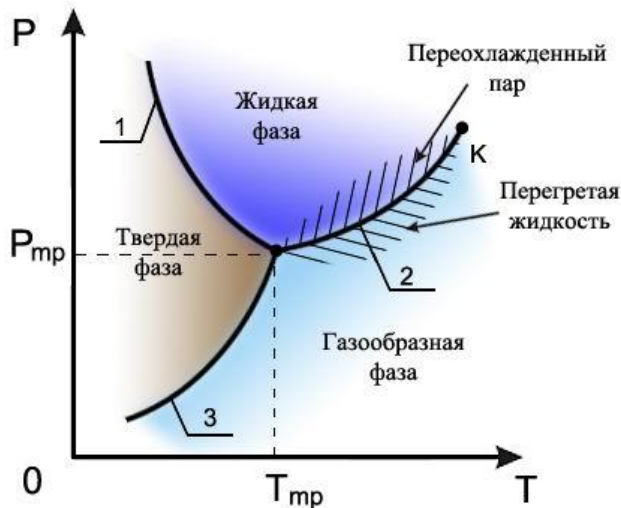


Диаграмма метастабильных состояний при фазовом переходе жидкость-газ: 1 - кривая плавления, 2 - кривая испарения, 3 - кривая возгонки



## 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.).



Татьяна Алексеевна  
Афанасьева-Эренфест  
(1876-1964)

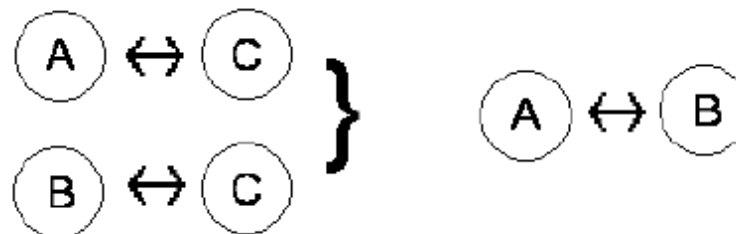
## Основные постулаты химической термодинамики

### «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

Второе исходное положение можно сформулировать по-другому:

В состоянии равновесия все внутренние термодинамические параметры системы характеризуется внешними параметрами и температурой.

## третий постулат термодинамики

При заданных внешних параметрах энергия системы является монотонной функцией температуры.

# Энергия



Следует отметить, что понятие энергии до настоящего времени вообще точно не определено:

«Важно понимать, что физике сегодняшнего дня неизвестно, что такое энергия».

[Фейнмановские лекции по физике, [http://www.all-fizika.com/article/index.php?id\\_article=48](http://www.all-fizika.com/article/index.php?id_article=48)]

Энциклопедический словарь Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона, определяя термин, отмечает трудность его непосредственного определения: «Энергия есть способность данной системы тел, находящихся в данных условиях, совершить некоторое, вполне определенное количество работы. ... Понятие "Э." трудно определить непосредственно; оно определяется лишь косвенно по тем законам, которым Э. повинуются».

Понятие «энергия» трудно определить, но, тем не менее, оно используется повсеместно. Считается, что термин «энергия» принадлежит Юнгу: «Термин "энергия" появился в начале 19 века и был введен в механику английским физиком Т.Юнгом, под этим термином он понимал величину пропорциональную механической работе». <http://rawgor.narod.ru/s05pwe.htm>]

С более полным философским обобщением определение энергии приводится в Философском энциклопедическом словаре:

«Энергия - одно из фундаментальных понятий совр. физики, обычно определяемое как способность материальных систем совершать работу при изменении своего состояния».



# Основные понятия химической термодинамики

**Энергия** – мера взаимодействия материи и различных форм движения. .

В термодинамике различают внешнюю и внутреннюю энергию тел.

**Внешняя энергия** – это энергия движения тела как целого, а также энергия положения тела в поле сил (кинетическая и потенциальная).

**Внутренняя энергия** ( $\Delta U$ ) - эта энергия, заключенная в системе. Внутренняя энергия системы есть сумма всех видов энергий взаимодействия частиц, составляющих систему.

Внутренняя энергия состоит из кинетической энергии поступательного, вращательного и колебательного движений молекул, энергий внутриатомных и внутриядерных движений частиц, из которых состоят атомы и др. Не разделяя внутреннюю энергию системы на эти составляющие, можно говорить о том, что внутренняя энергия является функцией внутренних параметров состояния: температуры, давления, состава системы и однозначно определяет состояние системы, т.е. является **функцией состояния**.

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


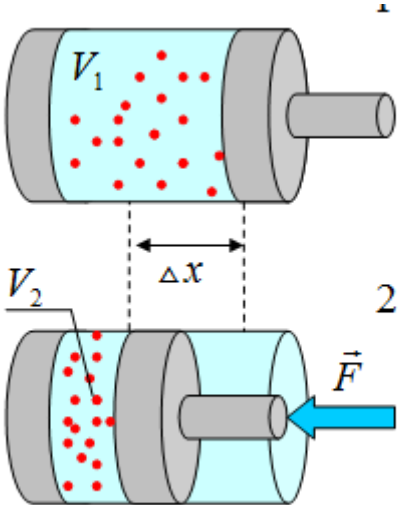
# Теплота и работа

Тела, участвующие в процессе, обмениваются между собой энергией. Энергия одних тел увеличивается, других - уменьшается. Передача энергии от одного тела к другому происходит 2-мя способами

Тепловая энергия (Q)	Работа (A)
<p>передача энергии при непосредственном контакте тел, <b>имеющих различную температуру</b>, путем обмена кинетической энергии между молекулами соприкасающихся тел (или лучистым переносом при помощи электромагнитных волн). Энергия передается от более нагретого тела к менее нагретом</p> <p>Энергия кинетического движения молекул называется тепловой, поэтому такой способ передачи энергии называется передача энергии в форме теплоты.</p>	<p>передача энергии связана с наличием силовых полей или внешнего давления. Для передачи энергии этим способом тело должно либо передвигаться в силовом поле, либо изменять свой объем <b>под действием внешнего давления</b>.</p> <p>Передача энергии в термодинамическом процессе от одного тела к другому, связанная с изменением объема рабочего тела, с перемещением его во внешнем пространстве или с изменением его положения называется <b>работой процесса</b></p>

# Теплота и работа

Тела, участвующие в процессе, обмениваются между собой энергией. Энергия одних тел увеличивается, других - уменьшается. Передача энергии от одного тела к другому происходит 2-мя способами

Тепловая энергия (Q)	Работа (A)
<p data-bbox="144 511 956 668">передача энергии при непосредственном контакте тел, имеющих различную температуру</p> 	<p data-bbox="987 511 1798 606">передача энергии связана <b>действием внешнего давления.</b></p> 

# Теплота

## Эндотермические реакции

(от [др.-греч.](#) ἔνδον - внутри и θερμη - тепло)

### Разложение карбоната кальция

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



- Восстановление металлов из оксидов
- Электролитические реакции
- Дегидрирование алканов
- Реакции ионизации (растворение солей)

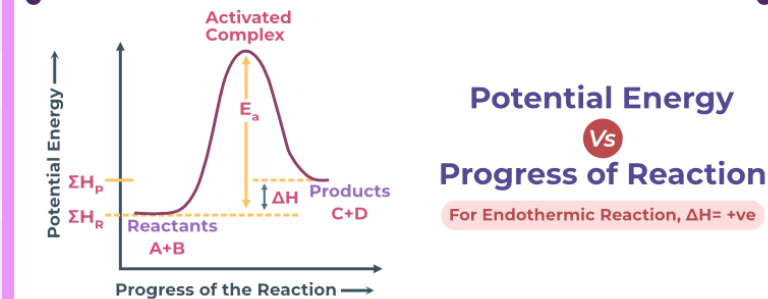


### Реакция фотосинтеза

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.  $\Delta H > 0$ .



# Теплота

## Экзотермические реакции

(от греч. ἔξω экзо — наружу и θερμός термос — теплота)

1. Сгорание углерода в присутствии кислорода



2. Разбавление серной кислоты водой

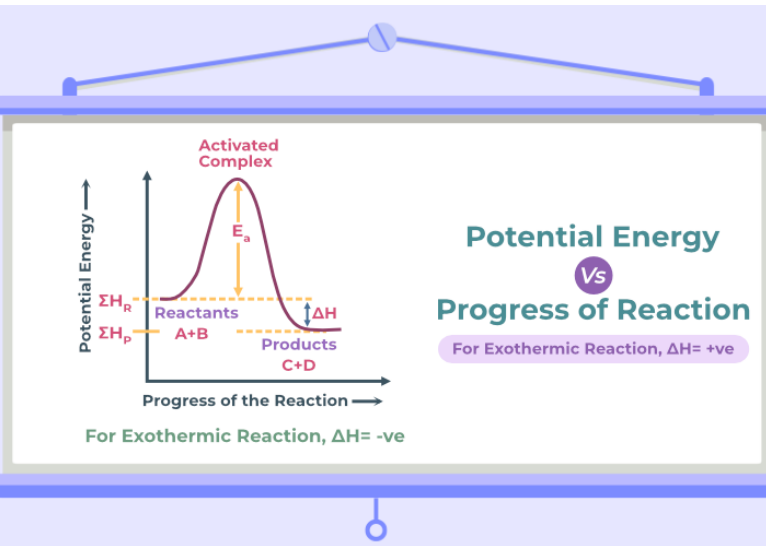
3. Разложение дихромата аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

4. Горение алюминия в броме

## 5. 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.



# Первый закон термодинамики

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*



## Первый закон термодинамики:

Тепло, которым обмениваются система и окружающая среда, равно сумме изменения внутренней энергии системы и совершенной работы

$$\Delta U = \Delta Q - A.$$

Изменение внутренней энергии системы равно разности между количеством теплоты, подведенным к системе, и работой, совершенной системой:

Где  $A$  – работа, совершенная системой,  $Q$  – количество теплоты, переданной системе от внешних тел,  $\Delta U$  – это изменение внутренней энергии.

В термодинамике знаки рассматриваются с точки зрения *системы*. То, что «входит» в систему, имеет знак «+», что «покидает» её – знак «-».

Т.е. работа, совершаемая НАД системой положительна ( $+A$ ), а совершаемая системой НАД окружающей средой – отрицательна ( $-A$ ).

Аналогично, тепло, поступающее в систему (отнимаемое от окружающей среды в *эндотермическом процессе*) – положительно ( $+Q$ ), а тепло, отдаваемое системой (выделяющееся в окружающей среде в *экзотермическом процессе*) – отрицательно ( $-Q$ ).

# Расчет теплоты в часто встречающихся процессах для идеального газа

- 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 ( $\Delta U = 0$ )

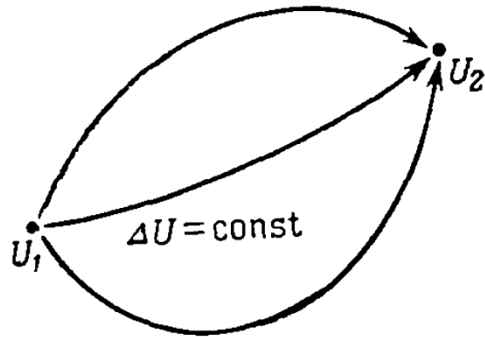
$$Q = W = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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:  $\Delta U = -A$ .

# Основные термодинамические функции состояний - внутренняя энергия и энтальпия



**Внутренняя энергия (U)** эта энергия, заключенная в системе. Внутренняя энергия системы есть сумма всех видов энергий взаимодействия частиц, составляющих систему.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Энтальпия – это функция состояния термодинамической системы, определяющая тепловой эффект **изобарического процесса**.

Энтальпия – экстенсивная и аддитивная функция состояния.

**Энтальпия (H)** (от [др.-греч.](#)  $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\lambda\omega$  — «нагреваю»), также *тепловая функция, тепловая функция Гиббса*, - функция состояния термодинамической системы, определяемая как сумма внутренней энергии (U) и работы, которую может совершить система или работы, которую необходимо затратить, чтобы тело объёмом V ввести в окружающую среду, имеющую давление p и находящуюся с телом в равновесном состоянии

**Общее количество доступной энергии вещества, которое можно преобразовать в теплоту при определенном **постоянном давлении**.**

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

# Энтальпия

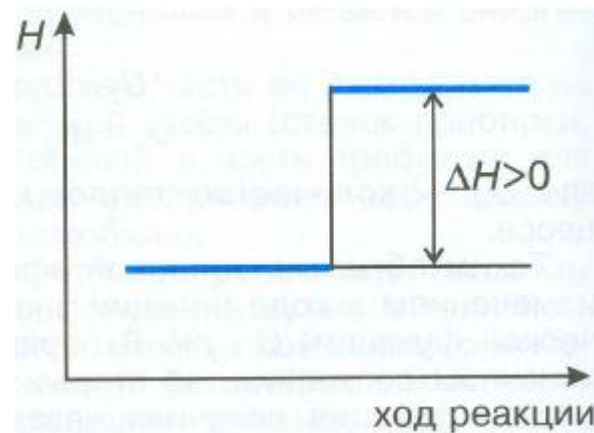
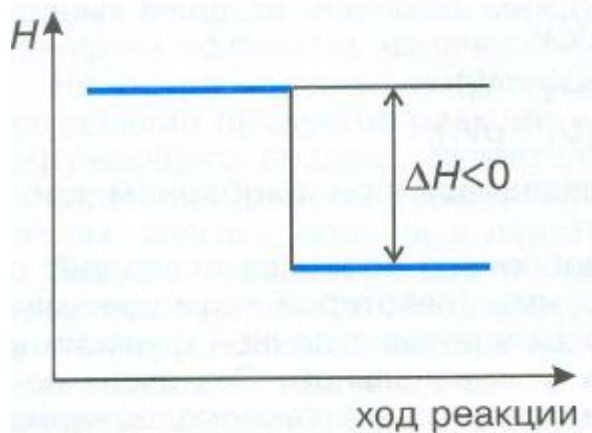
$$Q_p = |\Delta H|$$

Тепловой эффект при постоянном давлении равен изменению энтальпии.

Энтальпия – функция состояния термодинамической системы, характеризующая её теплосодержание

Экзотермические реакции	Эндотермические реакции
$Q > 0$ $\Delta H < 0$	$Q < 0$ $\Delta H > 0$

## Энтальпийная диаграмма



# 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

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

# 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**.

## Закон Гесса (1840)

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



Например, двуокись углерода можно получить сжиганием угля в кислороде непосредственно до двуокиси углерода, или получить сначала окись углерода, а затем дожечь ее до двуокиси углерода.

Тепловой эффект **первого пути** получения  $\text{CO}_2$  :  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 94,05 \text{ Ккал.}$

Тепловой эффект получения  $\text{CO}_2$  в **две стадии** равен:



Всего: 94,05 Ккал.

# Закон Гесса (1840)

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



$$V = \text{const}$$

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

$$P = \text{const}$$

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

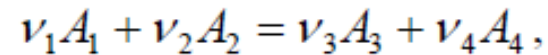
Таким образом, при условии  $(\Delta_r U)_V = (\Delta_r U)_P$  получаем

$$Q_P - Q_V = P \Delta V$$

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

## Закон Гесса (1840)

Если в системе протекает реакция



где  $A_1, A_2$  – исходные вещества;  $A_3, A_4$  – продукты реакции;  
 $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты.

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

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

где  $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)$ . Подставив  $P\Delta V = \Delta \nu \cdot RT$

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

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

## Особенности термохимических уравнений:

1. 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.
2. 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.
3. Указывается знак и значение  $\Delta H^\circ$  или  $Q$ ;



# 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** ( $P_0 = 1 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ );
- 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 ( $\delta$ -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 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:



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

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

Реакция	Энтальпия образования
$\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	$\Delta H_1^\circ$
$1/2\text{Na}_2\text{O}_{(т)} + 1/2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{NaOH}_{(т)}$	$\Delta H_2^\circ$
$\text{Na}_{(т)} + 1/2\text{O}_{2(г)} + 1/2\text{H}_{2(г)} = \text{NaOH}_{(т)}$	$\Delta H_3^\circ$
$2\text{Na}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = 2\text{NaOH}_{(т)}$	$\Delta H_4^\circ$

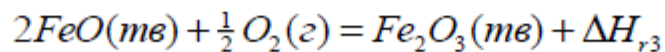
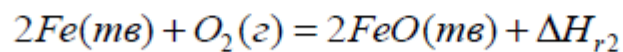
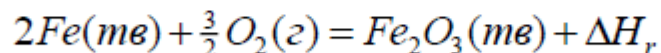
Только  $\Delta H_3^\circ$  является стандартной энтальпией образования NaOH

# Методы расчета тепловых эффектов химических реакций

Расчет по стандартным теплотам образования

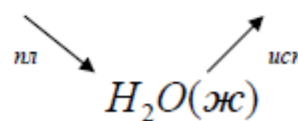
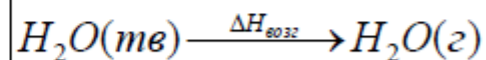
Расчет по стандартным теплотам сгорания

Метод термических уравнений



$$\Delta H_r = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

Метод термохимических схем



$$\Delta H_{\text{гозг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$

## Следствия из закона Гесса.

### Следствие № 1

Энтальпия реакции (тепловой эффект 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.

## Следствие закона Гесса № 2.

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

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

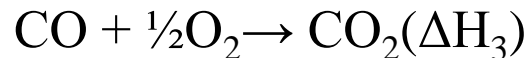
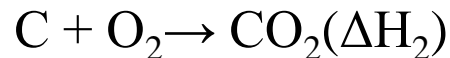
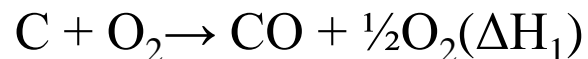
## Следствие закона Гесса № 3.

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:*



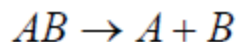
Тогда:  $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$ .

## Следствие из закона Гесса № 5

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  $\varepsilon_i$  – 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:

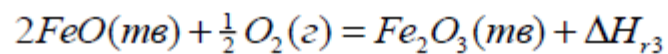
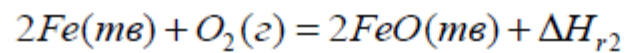
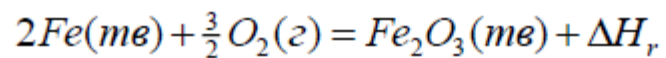


# Методы расчета тепловых эффектов химических реакций

Расчет по стандартным теплотам образования

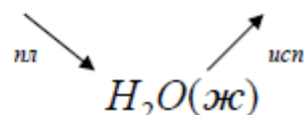
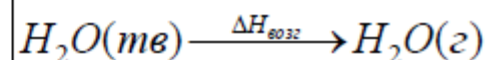
Расчет по стандартным теплотам сгорания

Метод термических уравнений



$$\Delta H_r = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

Метод термохимических схем



$$\Delta H_{\text{гозг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$

## Расчет тепловых эффектов реакции

Расчет по стандартным теплотам  
образования

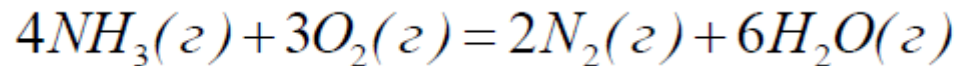
$$\Delta H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{f, \text{исх}}^0$$

Расчет по стандартным теплотам  
сгорания

$$\Delta H_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{c, \text{исх}}^0 - \sum_i \nu_i \Delta H_{c, \text{прод}}^0$$

## Задача 1

Вычислите тепловой эффект химической реакции



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

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

**Решение:**

1. Согласно справочным данным

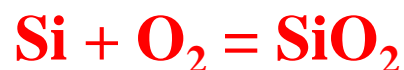
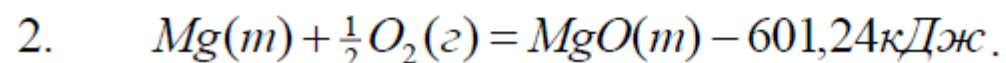
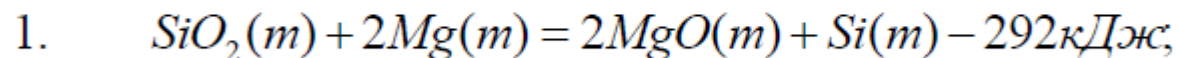
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , Дж/моль
$NH_3 (г)$	-45,9
$O_2 (г)$	0
$N_2 (г)$	0
$H_2O (г)$	-241,8

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

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

## § 2. Расчет тепловых эффектов химических реакций методом термохимических уравнений

Определите теплоту образования диоксида кремния  $SiO_2(m)$  по тепловым эффектам следующих реакций:

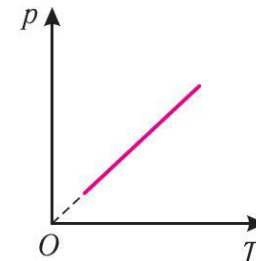
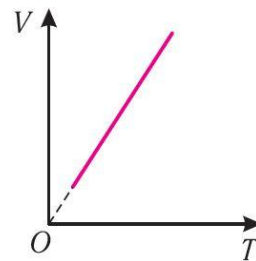
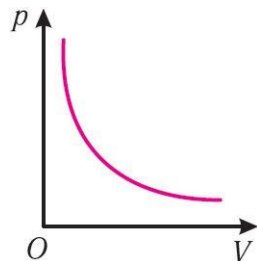






## Процесс изменения состояния идеального газа данной массы при неизменной молярной массе

	изотермический	изобарный	изохорный
При постоянном макроскопическом параметре	<b>T = const</b>	<b>P = const</b>	<b>V = const</b>
Уравнение процесса	$p = \frac{\text{const}}{V}, p_1V_1 = p_2V_2$	$V = \text{const } T, \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	$p = \text{const } T, \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$
Формулировка закона	Давление данной массы идеального газа при неизменных молярной массе и температуре обратно пропорционально его объёму	Объём данной массы идеального газа при неизменных молярной массе и давлении прямо пропорционален его абсолютной температуре	Давление данной массы идеального газа при неизменных молярной массе и объёме прямо пропорционально его абсолютной температуре



## 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:

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

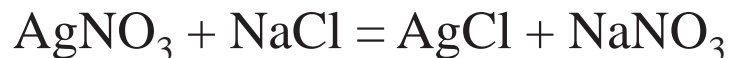
где  $C$  — удельная теплоёмкость вещества;  $m$  = масса вещества;  $t_2 - t_1$  - разность между конечной и начальной температурами.



## Основные понятия химической термодинамики

•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:

