

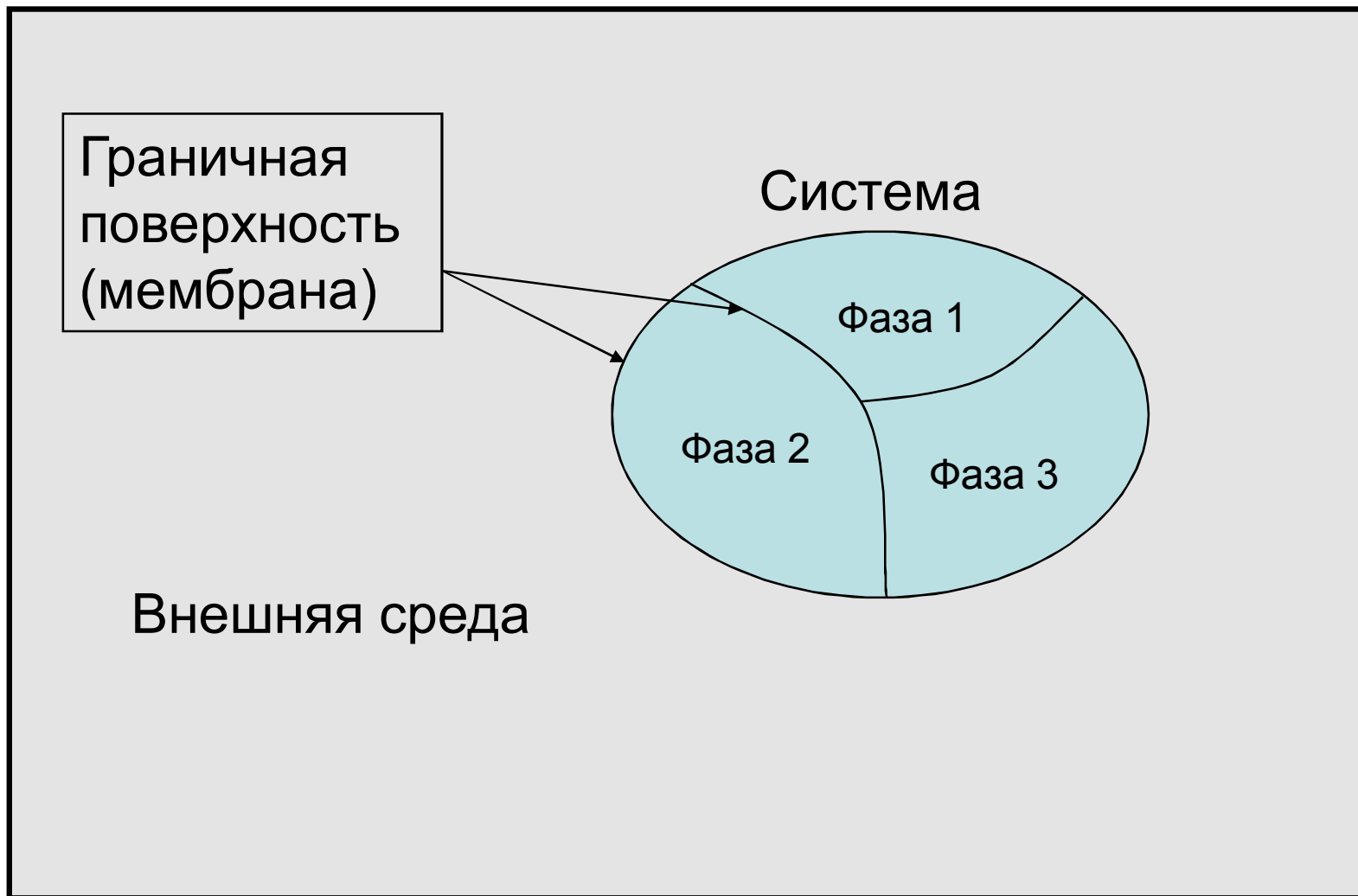
Лекция 4

Термохимия

План лекции

1. Термодинамические системы и их контакты
2. Классификация термодинамических величин
3. Аддитивность термодинамических величин
4. Вариантность системы
5. Энтальпия
6. Термохимическая теплота
7. Стандартные состояния
8. Энтальпия образования соединения
9. Формула Кирхгоффа
10. Закон Гесса. Термохимические циклы
11. Важнейшие термохимические величины

Основные термины, связанные с понятием ТД системы



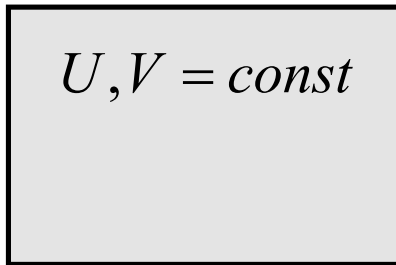
Химический состав

Фазовый состав

ТД контакты

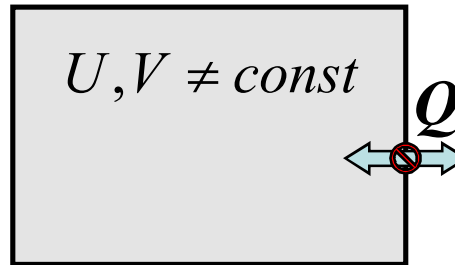
Классификация ТД систем -1

Изолированная



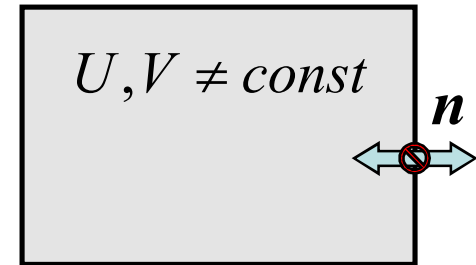
Нет никаких контактов

Адиабатическая



Нет теплового контакта

Закрытая



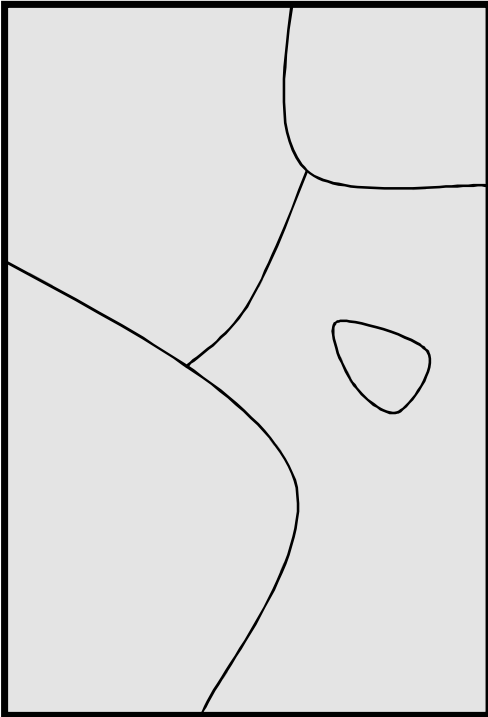
Нет диффузионного контакта

Три вида контактов:

1. **Тепловой** - возможен обмен энергией в форме **теплоты**
2. **Механический** - возможен обмен энергией в форме **работы**
3. **Диффузионный** - возможен обмен **веществом**

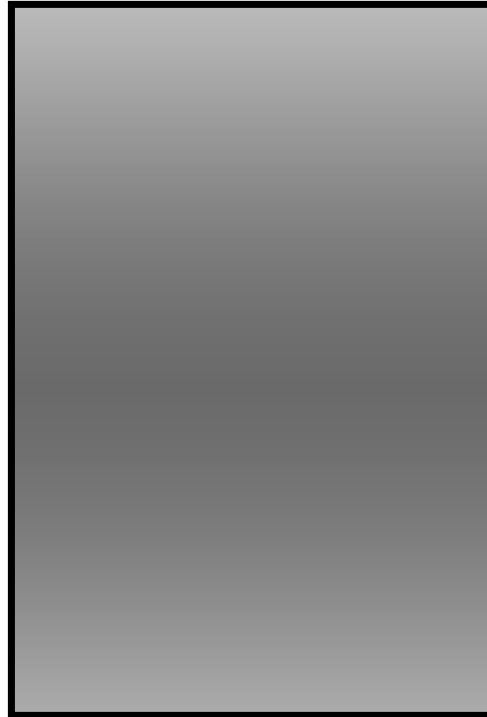
Классификация ТД систем - 2

Гетерогенная



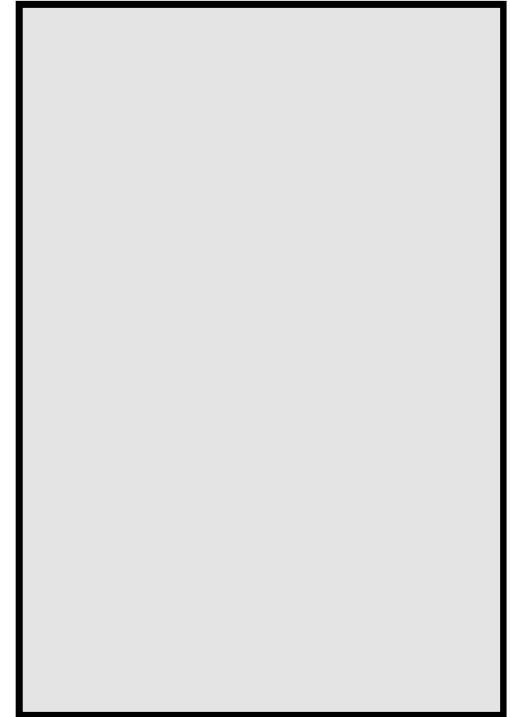
Имеется несколько фаз.
При переходе через мембрану интенсивные свойства могут меняться скачкообразно

Непрерывная



Некоторые интенсивные свойства изменяются в пространстве непрерывно

Гомогенная



Система полностью однородна

Интенсивные и экстенсивные ТД величины

Интенсивные

Имеют смысл **в точке**; не зависят от размеров системы (скалярное, векторное или тензорное поле)

Примеры: температура, плотность, магнитная индукция, давление, тензор напряжений

Экстенсивные

Характеризуют **конечную область пространства**; для строго однородных систем пропорциональны количеству вещества

Примеры: объем, масса, энергия, энтальпия, дипольный момент

Образование новых интенсивных величин

Если одну экстенсивную ТД величину (Y_1) отнести к единице другой экстенсивной величины (Y_2), то получается интенсивная величина (X):

$$\frac{Y_1}{Y_2} = X$$

По определению:

на единицу **объема**

на единицу **массы**

на единицу **кол-ва вещества**

плотности

удельные величины

мольные величины

Внутренние и внешние свойства

«Величины, определяемые положением не входящих в систему внешних тел, называются внешними величинами»

«Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются внутренними параметрами.»

(И.П. Базаров. Термодинамика. 1983, с.10-11)

«Экстенсивные свойства системы, определяющиеся расположением граничной поверхности и находящихся за её пределами тел и зависящие поэтому непосредственно от диффузионных и механических контактов системы с окружением, будем называть внешними свойствами, а все остальные – внутренними.»

(Г.Ф. Воронин. Основы термодинамики. 1987, с.21-22)

Главный постулат термодинамики

В равновесных системах внутренние величины (b_j) являются функциями **внешних переменных** (a_i) и **температуры**

$$b_j = f\left(T; \underbrace{a_1, a_2, \dots, a_R}_{\substack{\text{Параметры заданных} \\ \text{внешних полей}}}; \underbrace{n_1, n_2, \dots, n_K}_{\substack{\text{Числа молей} \\ \text{компонентов}}}\right)$$

Внешние переменные

Число параметров a_i соответствует также числу различных видов **работы**, совершаемой внешними телами над системой

$$J = 1 + R + K - \text{общая вариантность системы}$$

Аддитивность ТД величин

$$Y = t \cdot f\left(x_1, x_2, \dots, x_n; \frac{y_1}{t}, \frac{y_2}{t}, \dots, \frac{y_m}{t}\right)$$

Некоторая экстенсивная величина

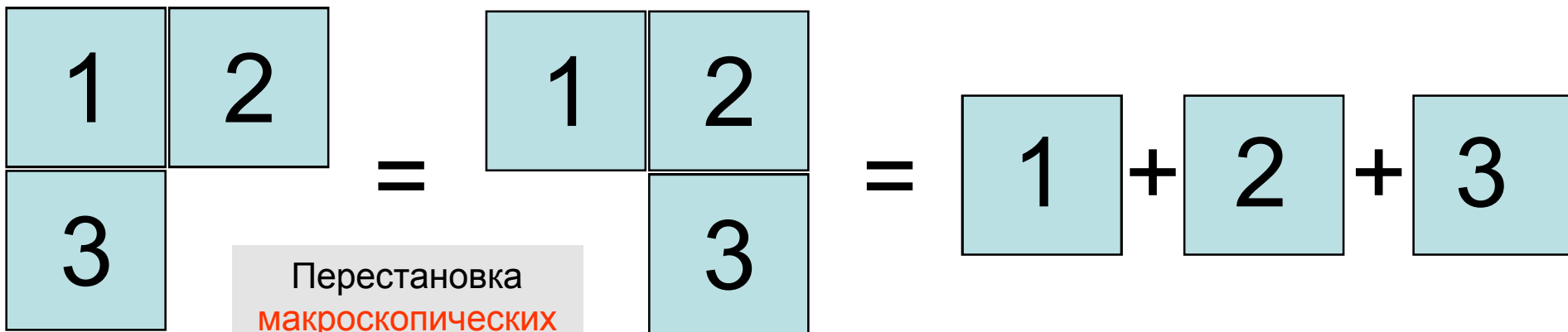
Y - однородная функция 1-ого порядка по экстенсивным переменным (y_i) и нулевого порядка по интенсивным переменным (x_i)

Для энергии как функции температуры и объема

$$U = N \cdot f\left(T, \frac{V}{N}\right)$$

Для энергии как функции температуры и давления

$$U = N \cdot f(T, P)$$



Первое начало термодинамики

- ❑ Существует **аддитивная** функция состояния системы - внутренняя энергия.
- ❑ Мерой изменения этой величины является количество поступающей в систему **теплоты** и совершаемая ею **работа**.

В интегральной форме

$$\Delta U = \underbrace{Q}_{\text{Теплота}} + \underbrace{W}_{\text{Работа}}$$

Закрытая
система

В дифференциальной форме

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

$$dU = \delta Q - \underbrace{PdV}_{\substack{\text{Работа} \\ \text{изменения} \\ \text{объема}}} + \underbrace{\delta W'}_{\substack{\text{"Полезная} \\ \text{работа"}}}$$

Открытая система

$$dU = \delta Q + \sum_{i=1}^R A_i da_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$$

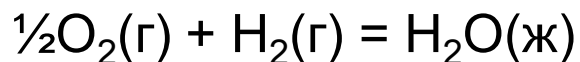
Химические потенциалы КОМПОНЕНТОВ

Виды работы

Вид работы	Элемент работы	Внешняя переменная	Сопряженная переменная
Изменения объема	PdV	Объем	Давление
Деформации упругого тела	$\sigma_{ij}du_{ij}$	Тензор деформации	Тензор напряжений
Изменения поверхности	$\sigma d\omega$	Площадь поверхности	Поверхностное натяжение
Изменения заряда проводника	φde	Потенциал проводника	Заряд проводника

Термохимические уравнения

Термохимия изучает тепловые эффекты реакций



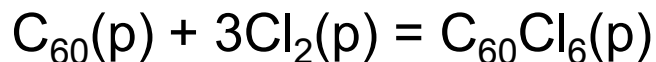
горение водорода в кислороде



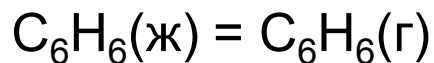
разложение твердого хлорида аммония



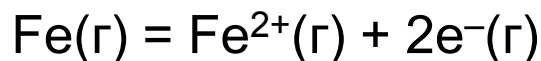
растворение сульфата натрия в воде



синтез хлорида фуллерена в растворе



испарение бензола

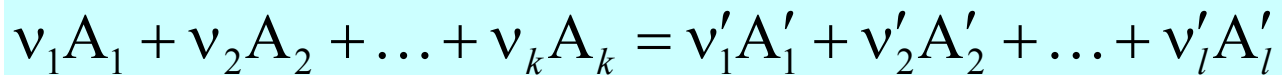


двукратная ионизация атома железа

Виды физико-химических превращений

Превращение	Процесс	Обозначение
Фазовый переход	фаза $\alpha \rightarrow$ фаза β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Плавление	тв. \rightarrow ж.	$\Delta_{\text{fus}}H$
Испарение	ж. \rightarrow г.	$\Delta_{\text{vap}}H$
Сублимация	тв. \rightarrow г.	$\Delta_{\text{sub}}H$
Растворение	растворяемое вещество \rightarrow раствор	$\Delta_{\text{sol}}H$
Гидратация	$X^{\pm}(\text{г.}) \rightarrow X^{\pm}(\text{aq})$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Атомизация	тв., ж., молекулы \rightarrow атомы(г.)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ионизация	$X(\text{г.}) \rightarrow X^{+}(\text{г.}) + e^{-}(\text{г.})$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Ионизация	$X(\text{г.}) + e^{-}(\text{г.}) \rightarrow X^{-}(\text{г.})$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Реакция	реагенты \rightarrow продукты	$\Delta_{\text{r}}H$
Сгорание	соединение (тв., ж., г.) + $O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.}) + H_2O(\text{г., ж.}) + \dots$	$\Delta_{\text{c}}H$
Образование	простые вещества \rightarrow соединение	$\Delta_{\text{f}}H$
Активация	реагенты \rightarrow активный комплекс	$\Delta^{\ddagger}H$

Термохимическая теплота реакции



Если исходные реагенты и продукты находятся при одинаковых давлениях, то:

$$Q_P = \Delta_r H = \sum_i \nu'_i H(A'_i) - \sum_j \nu_j H(A_j) = \left(\sum H \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum H \right)_{\text{исходные}}$$

1. Реакция «проводится» **мысленно**
2. В **начальном** состоянии - **только исходные вещества**
3. В **конечном** состоянии - **только продукты**

Если **все реагенты** находятся в своих стандартных состояниях, то получается **стандартная теплота** химической реакции.

Газообразные соединения:
гипотетическое состояние идеального газа, и взятое при давлении **1 бар**

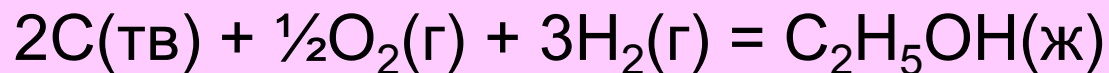
Конденсированные соединения:
реальное состояние, устойчивое при выбранной температуре, и взятое при давлении **1 бар**

Стандартные функции образования индивидуальных соединений

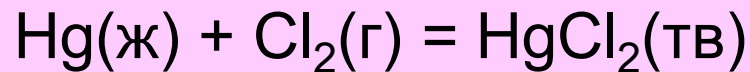
Мольной стандартной ФО соединения $\Delta_f Y^\circ_m$ называется изменение **экстенсивной** величины Y в результате **воображаемой** реакции, в которой исходными реагентами являются **простые вещества** из элементов, входящих в состав соединения, а продуктом – **1 моль** данного соединения

Энтальпии простых веществ принимаются равными нулю

$$H^\circ(\text{C, ТВ}) = H^\circ(\text{O}_2, \text{Г}) = H^\circ(\text{H}_2, \text{Г}) = H^\circ(\text{Hg, Ж}) = H^\circ(\text{Cl}_2, \text{Г}) = 0$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, Ж, } T)$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{HgCl}_2, \text{ТВ, } T)$$

Фундаментальный справочник «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», М.: Наука, 1982, т. 4.

Класс точности VI-F		ДИОКСИД ТИТАНА TiO_2 (к, ж)					Таблица 937	
$K^\circ(T) = p(TiO_2)$			$\Delta_f H^\circ(0) = 619.174 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$					
T	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\lg K^\circ(T)$	T		
К	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$			$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		К		
100	18.860	3.282	10.232	.695	-314.0356	100		
200	49.290	11.880	31.065	3.837	-151.5619	200		
298.15	55.080	21.507	50.620	8.680	-98.1056	298.15		
300	55.245	21.688	50.961	8.782	-97.4345	300		
400	61.457	31.176	67.809	14.653	-70.4265	400		
500	64.967	39.954	81.928	20.987	-54.2617	500		
600	67.414	47.980	94.000	27.612	-43.5126	600		
700	69.358	55.323	104.543	34.454	-35.8546	700		
800	71.035	62.072	113.916	41.475	-30.1265	800		
900	72.557	68.310	122.371	48.656	-25.6836	900		
1000	73.981	74.107	130.090	55.983	-22.1396	1000		
1100	75.343	79.524	137.206	63.450	-19.2488	1100		
1200	76.661	84.610	143.818	71.050	-16.8476	1200		
1300	77.950	89.405	150.006	78.781	-14.8225	1300		
1400	79.216	93.943	155.829	86.639	-13.0930	1400		
1500	80.466	98.254	161.337	94.624	-11.5996	1500		
1600	81.704	102.362	166.570	102.732	-10.2981	1600		
1700	82.932	106.287	171.560	110.964	-9.1543	1700		
1800	84.153	110.047	176.335	119.318	-8.1421	1800		
1900	85.367	113.657	180.917	127.794	-7.2405	1900		
2000	86.577	117.131	185.327	136.392	-6.4330	2000		
2100	87.783	120.480	189.580	145.110	-5.7059	2100		
2185	88.806	123.237	193.083	152.615	-5.1430	2185		
2185	100.000	123.237	224.204	220.615	-5.1430	2185		
2200	100.000	123.927	224.889	222.115	-5.0595	2200		
2300	100.000	128.414	229.334	232.115	-4.5333	2300		
2400	100.000	132.709	233.590	242.115	-4.0549	2400		
2500	100.000	136.826	237.672	252.115	-3.6185	2500		

$M = 79.899$

$\Delta_f H^\circ(TiO_2, \text{к}, 0) = -939.174 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

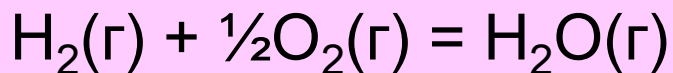
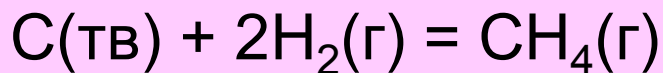
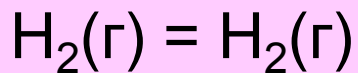
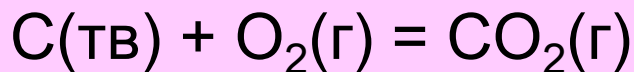
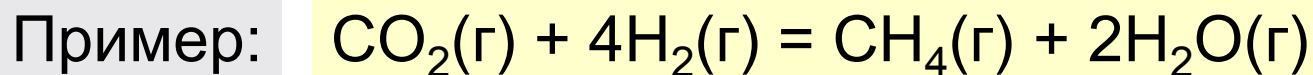
$\Delta_f H^\circ(TiO_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -944.000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$S^\circ_{\text{яд}} = 10.165 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

Вычисление теплоты реакции из энтальпий образования реагентов

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum_i \nu'_i \Delta_f H^\circ(A'_i) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i) = \\ &= \left(\sum \Delta_f H^\circ \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum \Delta_f H^\circ \right)_{\text{исходные}}\end{aligned}$$

Аналогично для изменения других ТД величин в реакциях



Реакции образования
участников

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2)$$

Формула Кирхгоффа

Пересчет теплоты реакции от одной температуры к другой

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_P(T) dT$$

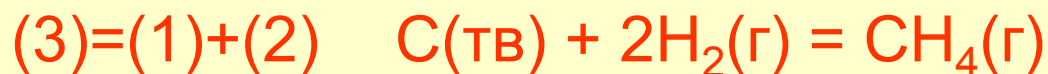
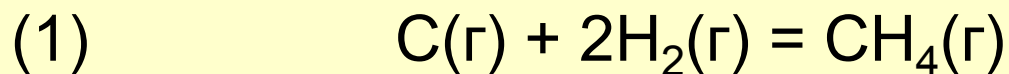
$$\Delta_r C_P = \sum_i \nu'_i C_P(A'_i) - \sum_j \nu_j C_P(A_j) = \left(\sum C_P \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum C_P \right)_{\text{исходные}}$$

Вместо теплоемкостей можно использовать готовые разности энтальпий отдельных веществ, имеющиеся в справочниках

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \left(\sum H^\circ(T) - H^\circ(T^\circ) \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum H^\circ(T) - H^\circ(T^\circ) \right)_{\text{исходные}}$$

Обычно
 $T^\circ = 0 \text{ K}$
или
 $T^\circ = 298 \text{ K}$

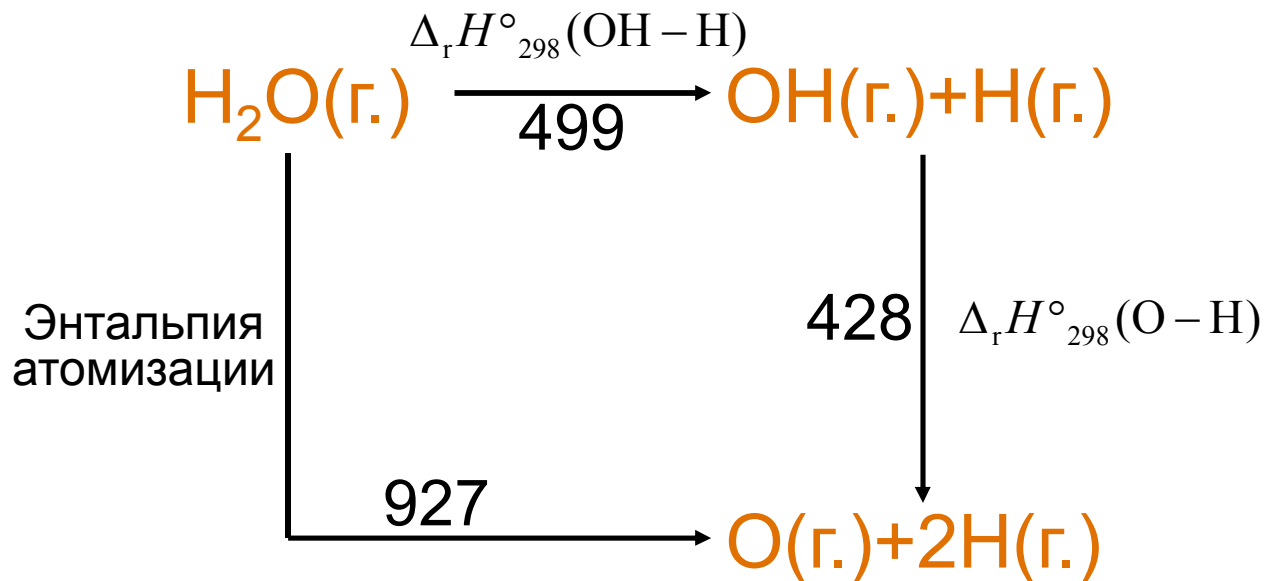
Применение закона Гесса. Термохимические циклы



Энтальпии (теплоты)
реакций складываются

$$\Delta_r H^\circ(3) = \Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(2)$$

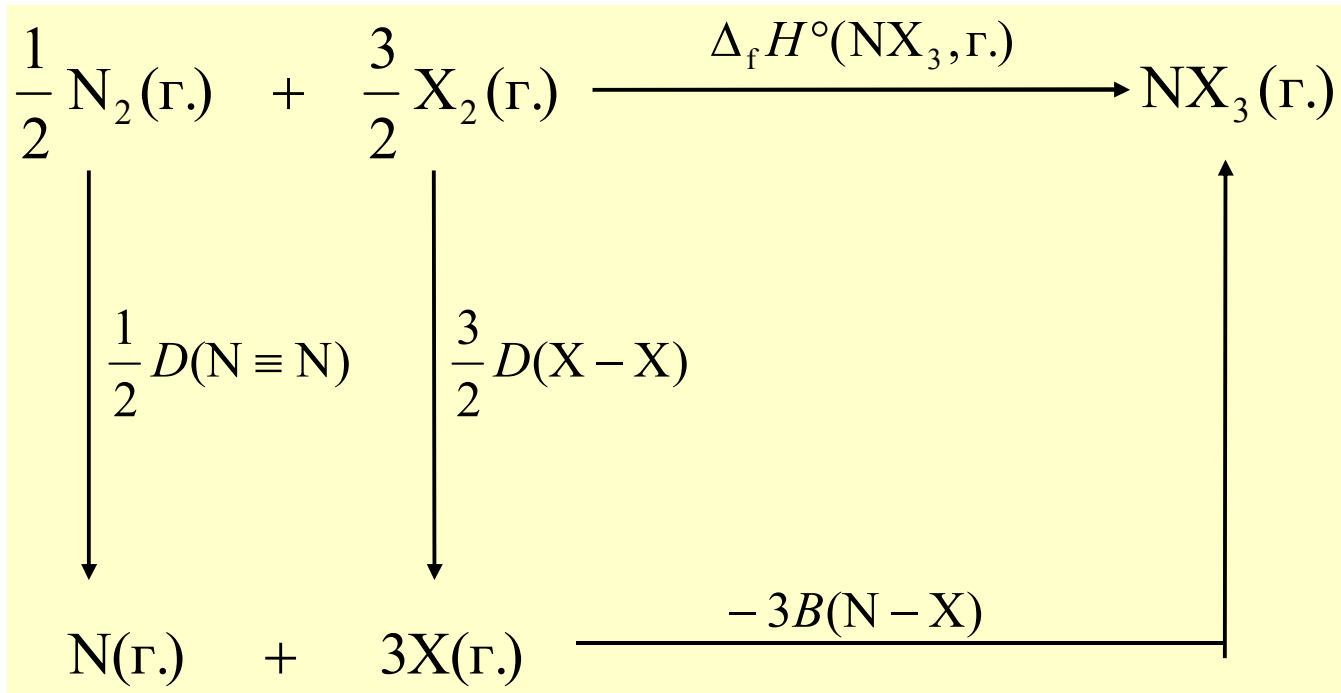
Энтальпия химической связи



$$\langle \Delta_r H_{298}(\text{O}-\text{H}) \rangle = \frac{499 + 428}{2} = \frac{927}{2} = 463.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Средняя энтальпия связи в молекуле воды

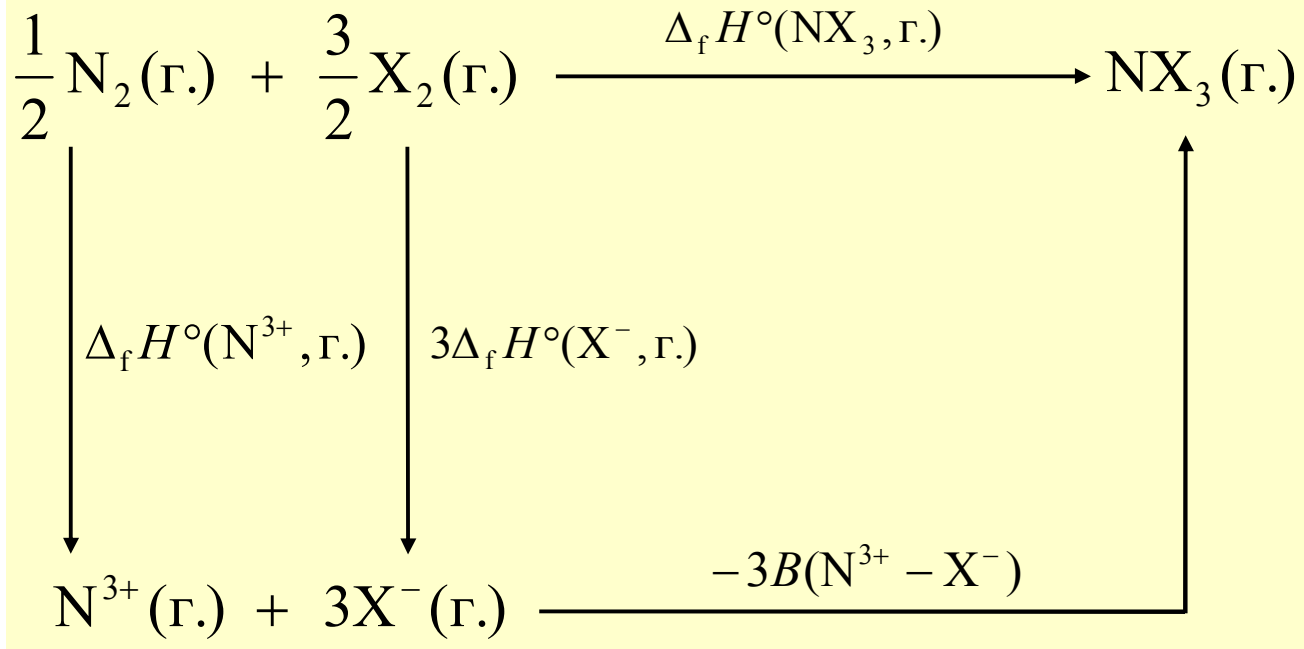
Термохимический цикл 1



$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^\circ(\text{NCl}_3, \text{г.}) - \Delta_f H^\circ(\text{NF}_3, \text{г.}) = \\
 & 3/2[D(\text{Cl}-\text{Cl}) - D(\text{F}-\text{F})] - 3[B(\text{N}-\text{Cl}) - B(\text{N}-\text{F})]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^\circ(\text{NX}_3, \text{г.}) = \\
 & \frac{1}{2} D(\text{N} \equiv \text{N}) + \frac{3}{2} D(\text{X} - \text{X}) - 3B(\text{N} - \text{X})
 \end{aligned}$$

Термохимический цикл 2



$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^\circ(\text{NCl}_3, \text{г.}) - \Delta_f H^\circ(\text{NF}_3, \text{г.}) = \\
 & 3[\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{г.}) - \Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{г.})] - 3[B(\text{N}^{3+} - \text{Cl}^-) - B(\text{N}^{3+} - \text{F}^-)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \Delta_f H^\circ(\text{NX}_3, \text{г.}) = \\
 & \Delta_f H^\circ(\text{N}^{3+}, \text{г.}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{г.}) - 3B(\text{N}^{3+} - \text{X}^-)
 \end{aligned}$$

Энергия связи – температурно зависимая величина

$$D^{\circ}_T \equiv \Delta_r U^{\circ}_T$$

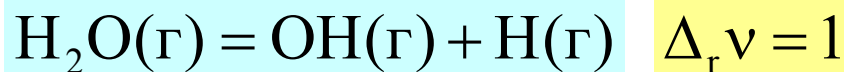
$$D^{\circ}_0 \equiv \Delta_r U^{\circ}_0$$

Разность между суммарной энергией продуктов диссоциации и исходной молекулы, находящихся в своих **ОСНОВНЫХ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЯХ**

Сравнение энергий и энтальпий связи ОН–Н при разных температурах, кДж·моль⁻¹

T, K	Энтальпия $\Delta_r H^{\circ}_T$	Энергия D°_T	Разность
0	494.0	494.0	0
298.15	499.2	496.7	2.5
1000	508.6	500.3	8.3

Реакция, соответствующая разрыву данной связи:



Энергия связи важнейших элементов (кДж/моль)

H-H	C-C	N-N	O-O	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
436	348	163	146	155	242	193	151
	Si-Si	P-P	S-S				
	226	201	264				

C-H	C-O	C-N	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
412	360	305	484	338	276	238

H-N	H-O	H-F	H-Cl	H-Br	H-I	H-Si	H-P	H-S
388	463	565	431	366	299	318	322	338

C-C	C=C	C≡C	C-C (ароматич.)
348	612	838	518

Литература

1. П. Эткинс. Физическая химия. т.1. М.: Мир, 1980.
2. П. Эткинс, Дж. де. Паула. Физическая химия. т.1. М.: Мир, 2007.
3. Я.И. Герасимов. Курс физической химии. т.1, М.: Химия, 1964.
4. И.П. Базаров. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983.
5. Д. Джонсон. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985.
6. Г.Ф. Воронин. Основы термодинамики. М.: Изд-во Московского университета, 1987.