

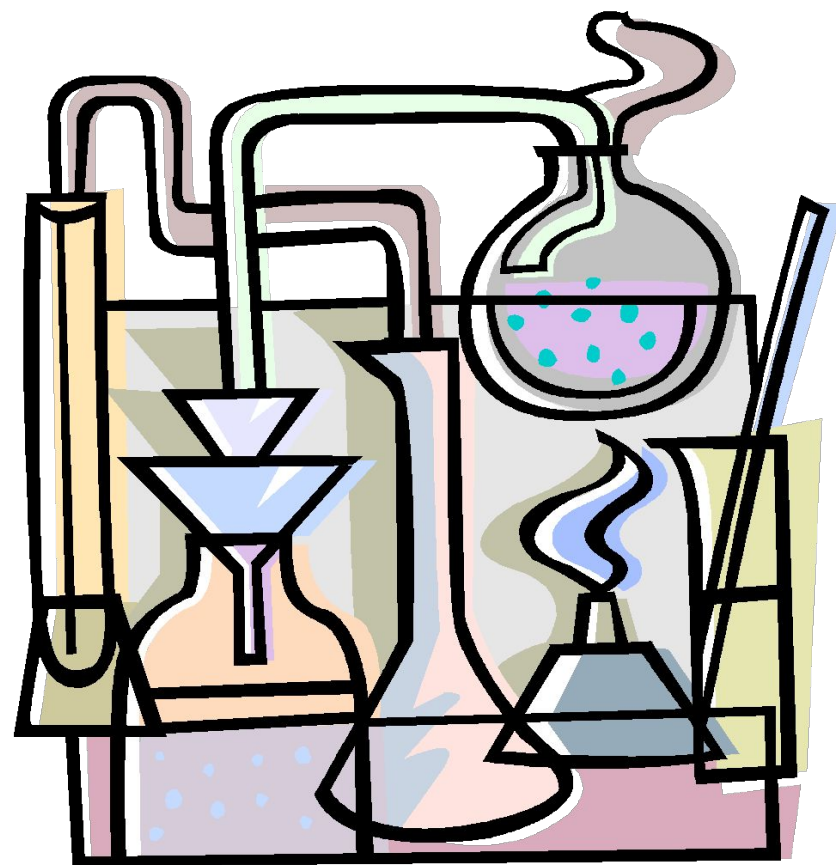
Термохимия

Типы энтальпии

Теплоемкость

Закон Кирхгофа

Закон Гесса

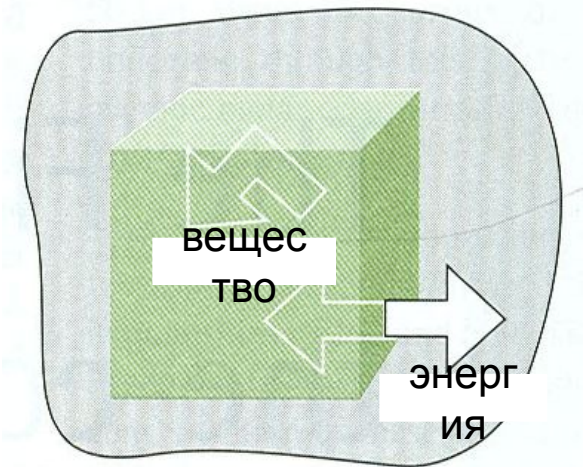
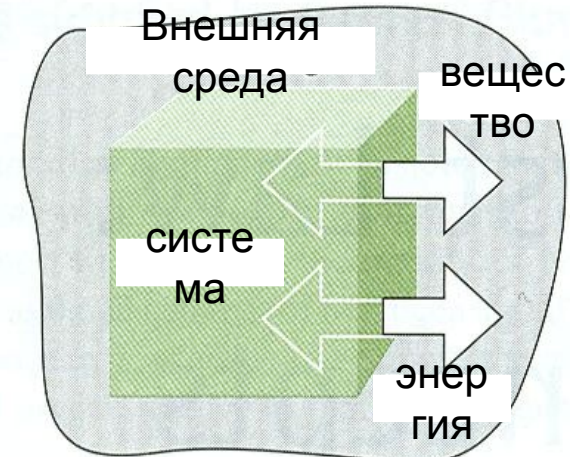


Термохимия

Термохимия - это раздел термодинамики.

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций.

Реакционный сосуд и его содержание образуют термодинамическую систему. Химическая реакция, которая протекает в системе, приводит к обмену энергией между системой и окружающей средой.

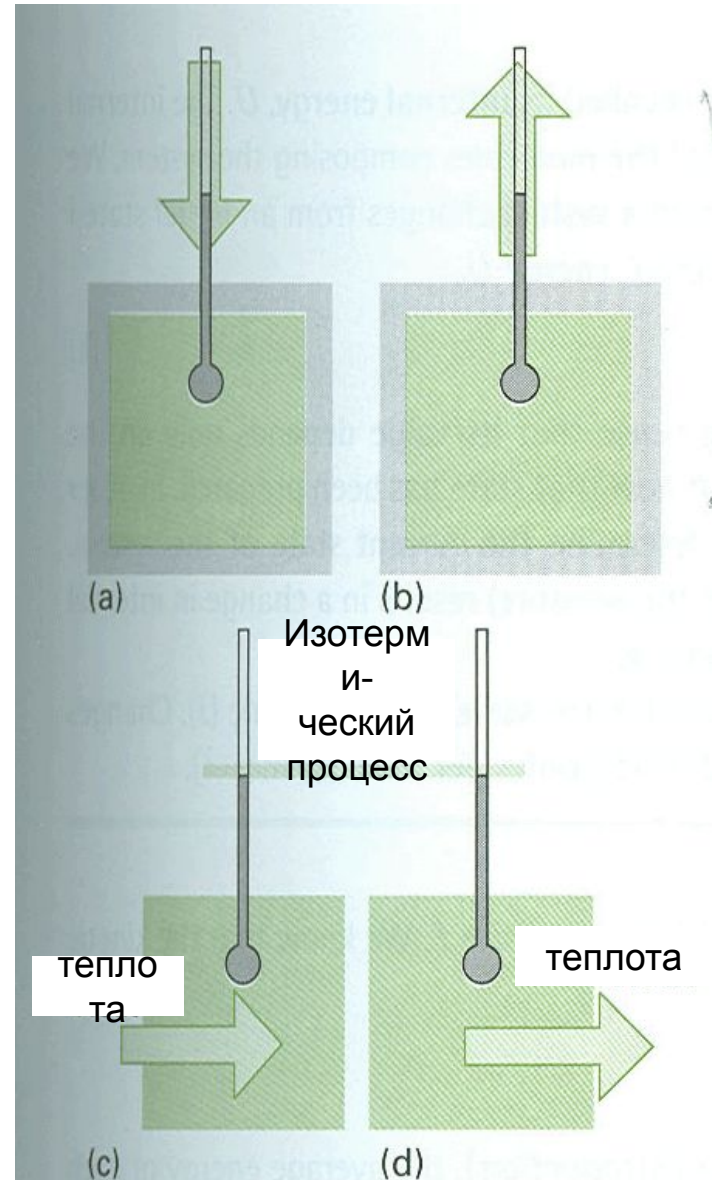


Типы процессов

Процессы:

- Экзотермические
- Эндотермические
- Изотермические

Что происходит с энтальпией в экзотермических, эндотермических и изотермических процессах?



Изменение энтальпии в экзотермических и эндотермических процессах

Выделение теплоты приводит к уменьшению энтальпии системы (при $P = \text{const}$). Поэтому для **экзотермического** процесса:

$$\Delta H < 0.$$

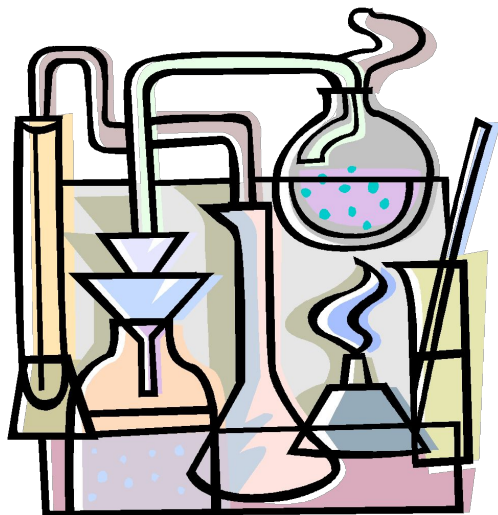
Поглощение теплоты приводит к увеличению энтальпии системы (при $P = \text{const}$). Поэтому для **эндотермического** процесса:

$$\Delta H > 0.$$

Измерение теплоты химической реакции

$$H = U + PV$$

Если для реакции известно ΔU или ΔH то можно предсказать сколько теплоты выделяется или поглощается в реакции.



Калориметрия - это метод, который используется для измерения теплоты, которая поглощается или выделяется в ходе химической реакции.

При постоянном объеме количество теплоты будет равно изменению внутренней энергии.

$$U = Q_v (V=\text{const})$$

При постоянном давлении количество теплоты будет равно изменению энтальпии

$$H = Q_p (P=\text{const})$$

Стандартная энтальпия и стандартное состояние

Стандартное изменение энтальпии, ΔH° , - это изменение энтальпии для процесса, в котором исходные вещества и продукты находятся в **стандартном состоянии.**

Стандартное состояние вещества при определенной температуре - это его состояние при стандартном давлении.

(1 атм, или $1.01325 \cdot 10^5$ Па).

Примеры:

стандартное состояние жидкого этанола - это жидкий этанол при 298 К и 1 атм;

стандартное состояние твердого железа – это железо при 500 К и 1 атм.

Энтальпия физических превращений

Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^\circ$ - это стандартная энтальпия химической реакции образования вещества из элементов.

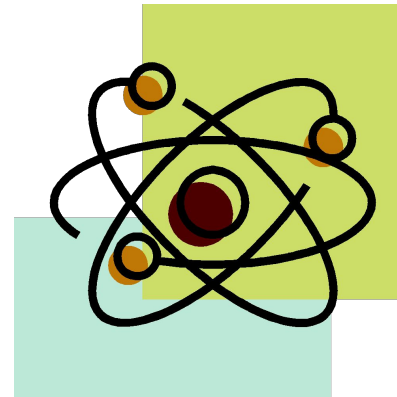
Стандартная энтальпия сгорания вещества $\Delta_c H^\circ$ - это стандартная энтальпия полного окисления органического вещества до CO_2 и H_2O .

Энтальпия физических превращений

Стандартная энтальпия фазового перехода $\Delta_{\text{trs}} H^\circ$ – это изменение стандартной энтальпии при изменении физического состояния вещества.

Примеры изменения физического состояния вещества:

испарение
конденсация
плавление
кристаллизация
возгонка
сублимация

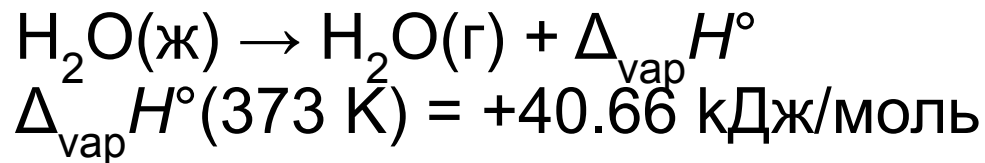


Что происходит с веществом в этих процессах?

Энтальпия физических превращений

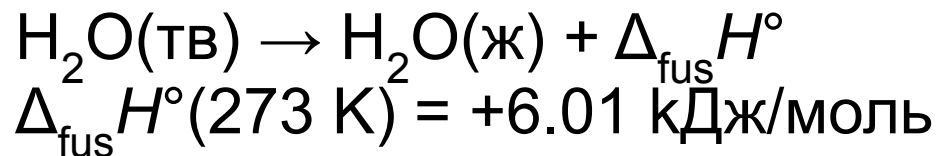
Стандартная энтальпия испарения, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, это изменение энтальпии при испарении 1 моль чистой жидкости при 1 атм

Пример :

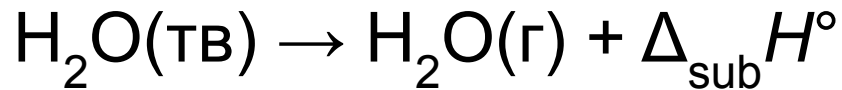


Стандартная энтальпия плавления $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$, это изменение энтальпии при переходе 1 моль твердого вещества в жидкость.

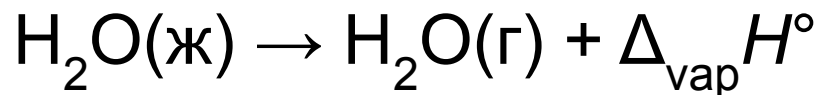
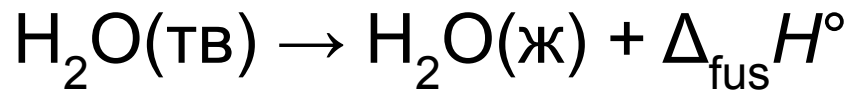
Пример:



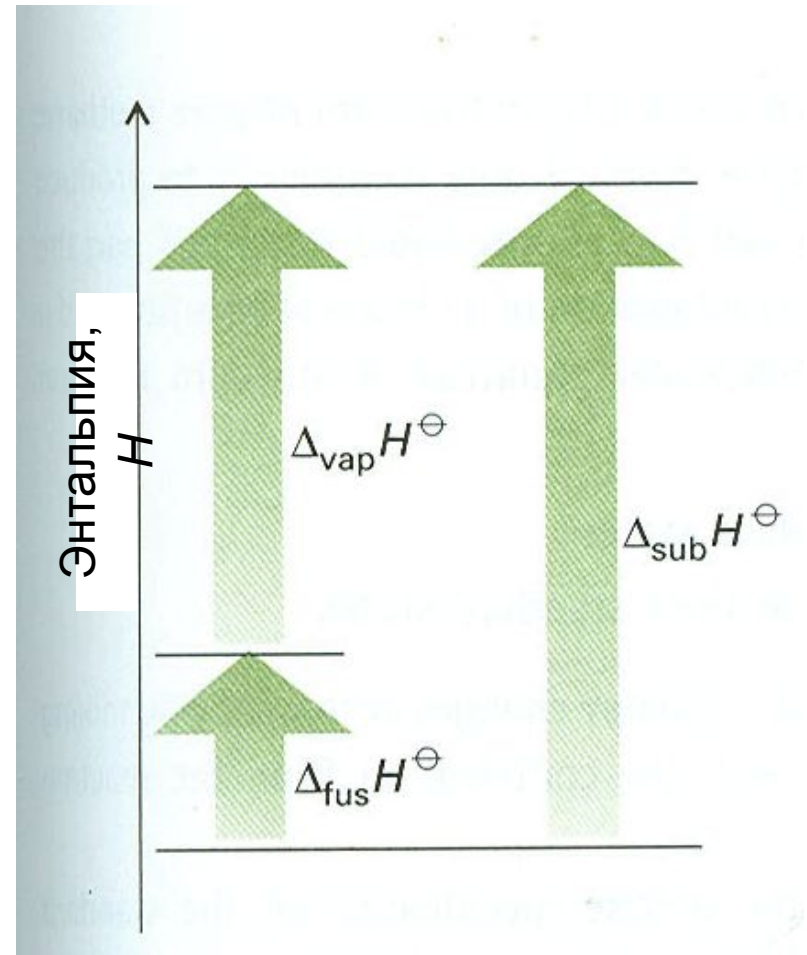
Стандартная энтальпия возгонки



Два этапа:

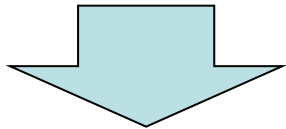


$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus + \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$$



Энтальпия прямого и обратного процесса

Энтальпия – это функция состояния

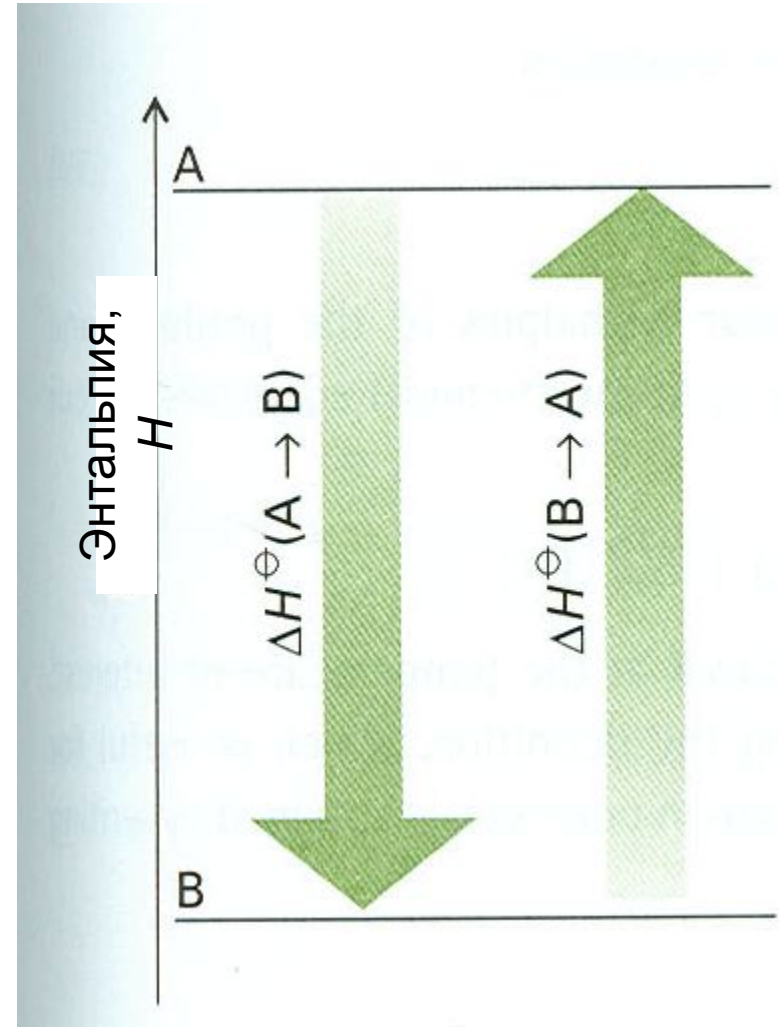


$$\Delta H^\circ (A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ (B \leftarrow A)$$

Пример:

Энтальпия испарения воды равна +44кДж/моль.

Чему равна энтальпия конденсации воды?

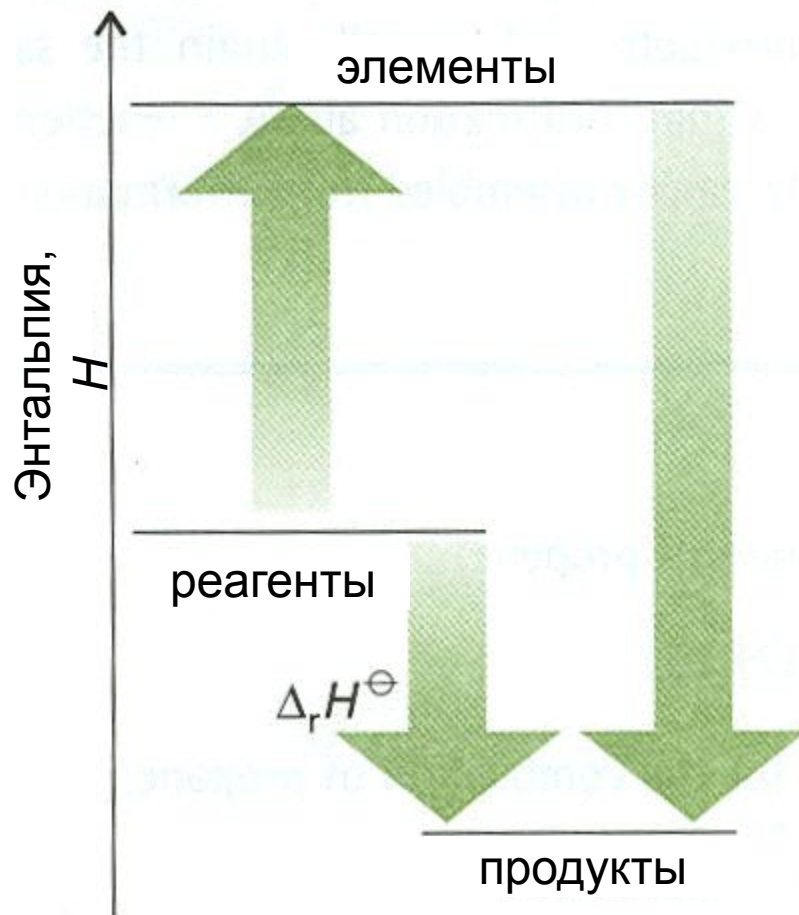


Типы энтальпии

Фазовый переход	процесс	обозначение
Фазовый переход	фаз а $\alpha \rightarrow$ фаз а β	$\Delta_{\text{trs}}H$
плавление	твердое \rightarrow жидкое	$\Delta_{\text{fus}}H$
испарение	жидкое \rightarrow газ	$\Delta_{\text{vap}}H$
возгонка	твердое \rightarrow газ	$\Delta_{\text{sub}}H$
смешение	вещества а \rightarrow смесь б	$\Delta_{\text{mix}}H$
растворение	вещество о \rightarrow раствор	$\Delta_{\text{sol}}H$
гидратация	$X^{\pm} \text{ ж} \rightarrow X^{\pm} \text{ ж}$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
атомизация	вещества \rightarrow атомы	$\Delta_{\text{at}}H$
ионизация	$X \text{ ж} \rightarrow X^{\pm} \text{ ж} + e^{-} \text{ ж}$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Присоединение e	$X^{\pm} \text{ ж} + e^{-} \text{ ж} \rightarrow X^{\mp} \text{ ж}$	$\Delta_{\text{eg}}H$
реакция	реагенты \rightarrow продукты	$\Delta_r H$
сгорание	вещества \rightarrow оксиды	$\Delta_c H$
образование	элементы \rightarrow соединение	$\Delta_f H$

Энтальпия химической реакции (Тепловой эффект)

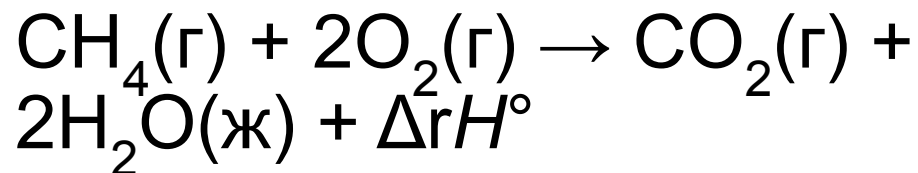
Стандартная энтальпия химической реакции, $\Delta_r H^\ominus$ - это изменение энтальпии когда продукты реакции в стандартном состоянии переходят в реагенты в стандартном состоянии.



Энтальпия химической реакции

Расчет энтальпии химической реакции с использованием стандартных энтальпий образования веществ:

Пример :



$$\Delta_r H = \underbrace{\sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i}_{\text{Ы}} - \underbrace{\sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i}_{\text{Ы}}$$

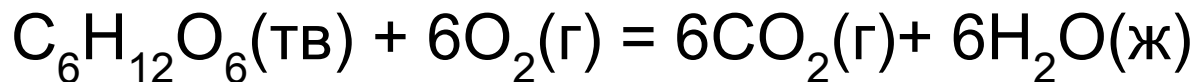
$$\Delta_r H = - 890 \text{ кДж/моль}$$



Энтальпия химической реакции

Расчет энтальпии химической реакции с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ:

Пример :



$$\Delta_{\text{Г}}H = \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_{\text{с}}H_i - \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_{\text{с}}H_i$$

$$\Delta_{\text{Г}}H = -2808 \text{ кДж/моль}$$



Закон Гесса

Теловой эффект химической реакции можно определить если известны энтальпии других реакций, из которых можно получить суммарную реакцию.

Закон Гесса:

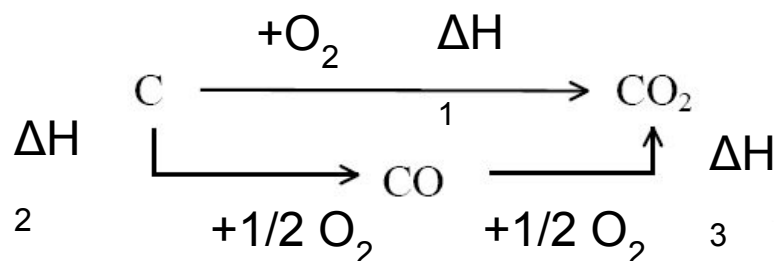
Стандартная энтальпия реакции может быть определена как сумма стандартных энтальпий реакций, из которых можно получить данную реакцию.

Термодинамическая основа закона Гесса – это независимость пути получения энтальпии реакции.

Применение закона Гесса

#	Метод	Пример
1	Метод термохимических схем	$\begin{array}{ccc} \text{C} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & \text{CO}_2 \\ & \searrow & \uparrow \\ & \text{CO} & \end{array}$
2	Метод термохимических уравнений	$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_1 \\ \text{C} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO} + \Delta H_2 \\ \text{CO} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_3 \\ \Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 \end{aligned}$

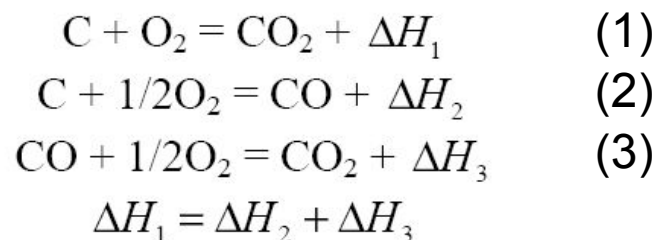
Метод термохимических схем



$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 &= -110,53 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_3 &= -282,98 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 + \Delta H_3 &= -393,51 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_1 &= -393,51 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Метод термохимических уравнений



Сложение уравнений (2) и (3)
дает уравнение (1).

Поэтому:
 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

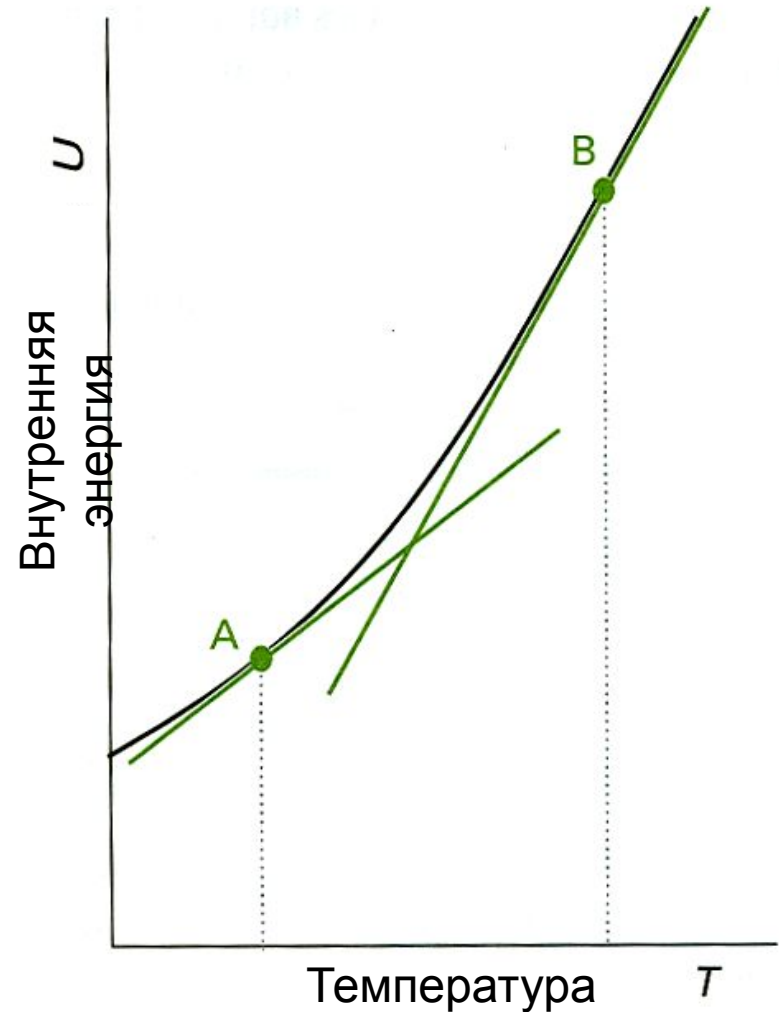
Применение закона Гесса

#	Метод	Пример
1	Метод термохимических схем	
2	Метод термохимических уравнений	$C + O_2 = CO_2 + \Delta H_1$ $C + 1/2O_2 = CO + \Delta H_2$ $CO + 1/2O_2 = CO_2 + \Delta H_3$ $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$
3	Использование стандартных энтальпий образования	$\Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i$
4	Использование стандартных энтальпий сгорания	$\Delta_r H = \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_c H_i - \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_c H_i$
5	Приближенные методы	<p>Расчет по энергиям связи</p> <p>Использование тепловых поправок</p> <p>Сравнительный расчет</p>

Теплоемкость

- Внутренняя энергия вещества возрастает если температура повышается. (Кривая на графике характеризует теплоемкость).
- Производная поглощенной теплоты, отнесенная к температуре называется **теплоемкостью**.

$$C = \frac{\partial Q}{dT}$$



Молярная и удельная теплоемкость

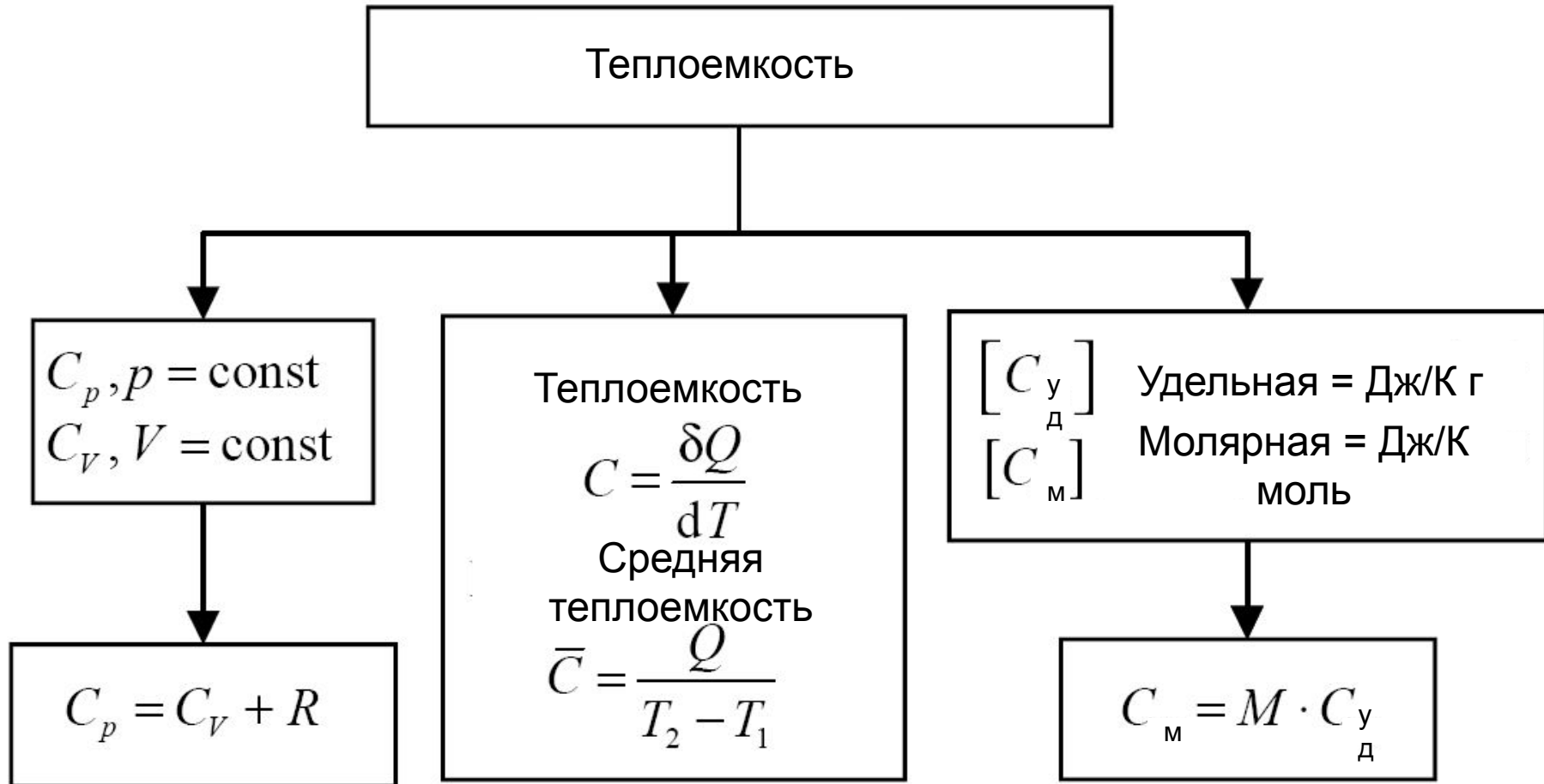
Удельная теплоемкость вещества – это теплоемкость, отнесенная к массе вещества

Молярная теплоемкость при постоянном объеме, $C_{V,m}$, - теплоемкость одного моля вещества.

Теплоемкость является *экстенсивным* термодинамическим параметром.

Но: **молярная теплоемкость** при постоянном объеме является *интенсивным* параметром. (все молярные величины являются интенсивными).

Резюме



Зависимость теплоемкости от температуры

В общем случае эмпирическая зависимость теплоемкости от температуры выражается полиномом:

$$C = a = \text{const}$$

$$C = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}$$



Определение dU и dH

Теплоемкость при постоянном **объеме** используется для расчета изменения **внутренней энергии** при изменении температуры при постоянном объеме:

$$dU = C_v dT$$

Теплоемкость при постоянном **давлении** используется для расчета изменения **энтальпии** при изменении температуры при постоянном давлении:

$$dH = C_p dT$$

Зависимость энтальпии от температуры

$$dH = C_p dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

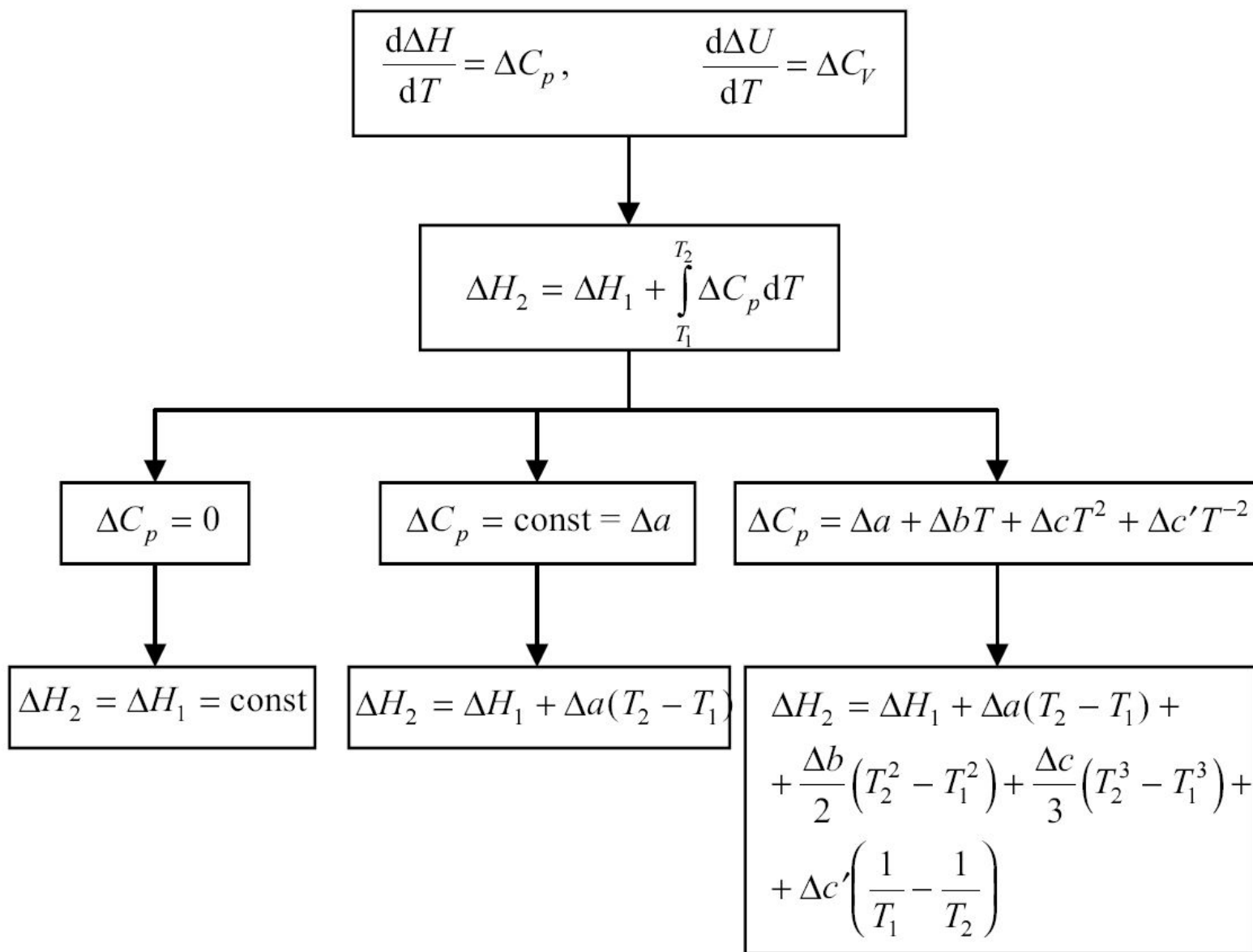
$$\int dx = x$$

$$\int x dx = \frac{1}{2} x^2$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Зависимость энтальпии от температуры



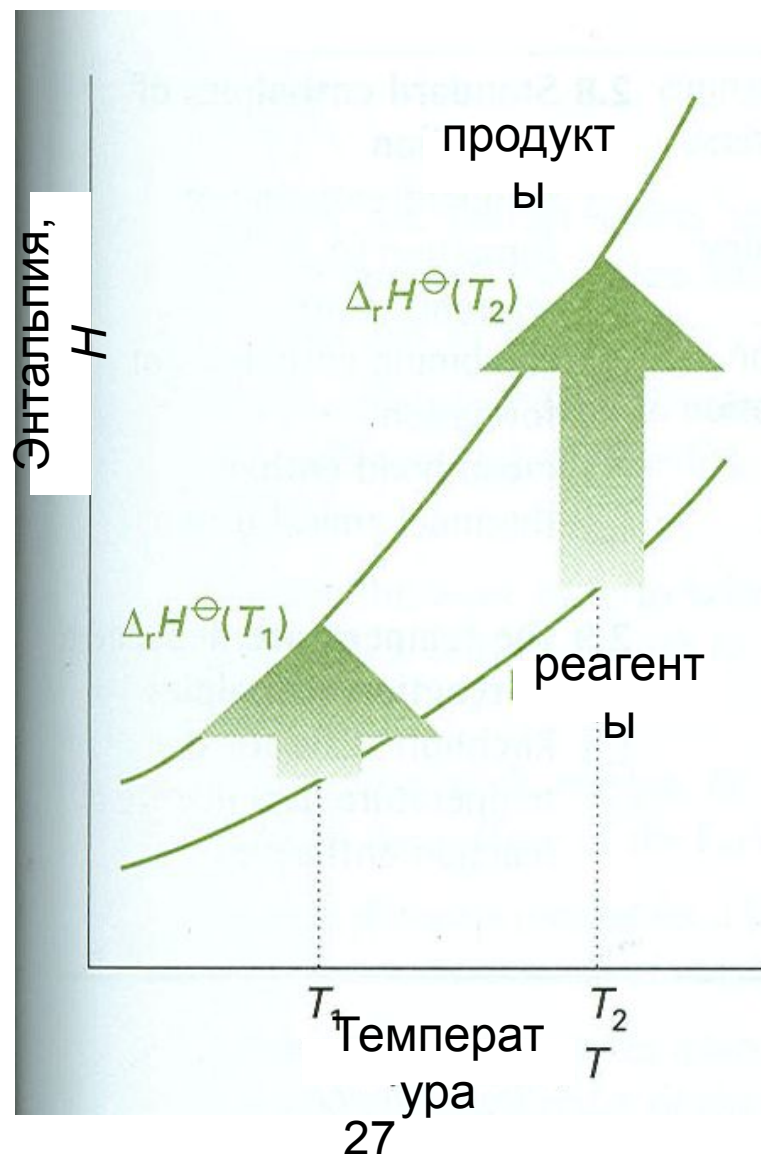
Закон Кирхгофа для химической реакции

- Зависимость энтальпии химической реакции от температуры выражается законом Кирхгофа.
- Для химической реакции:

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Это выражение применяется для каждого вещества в реакции:

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

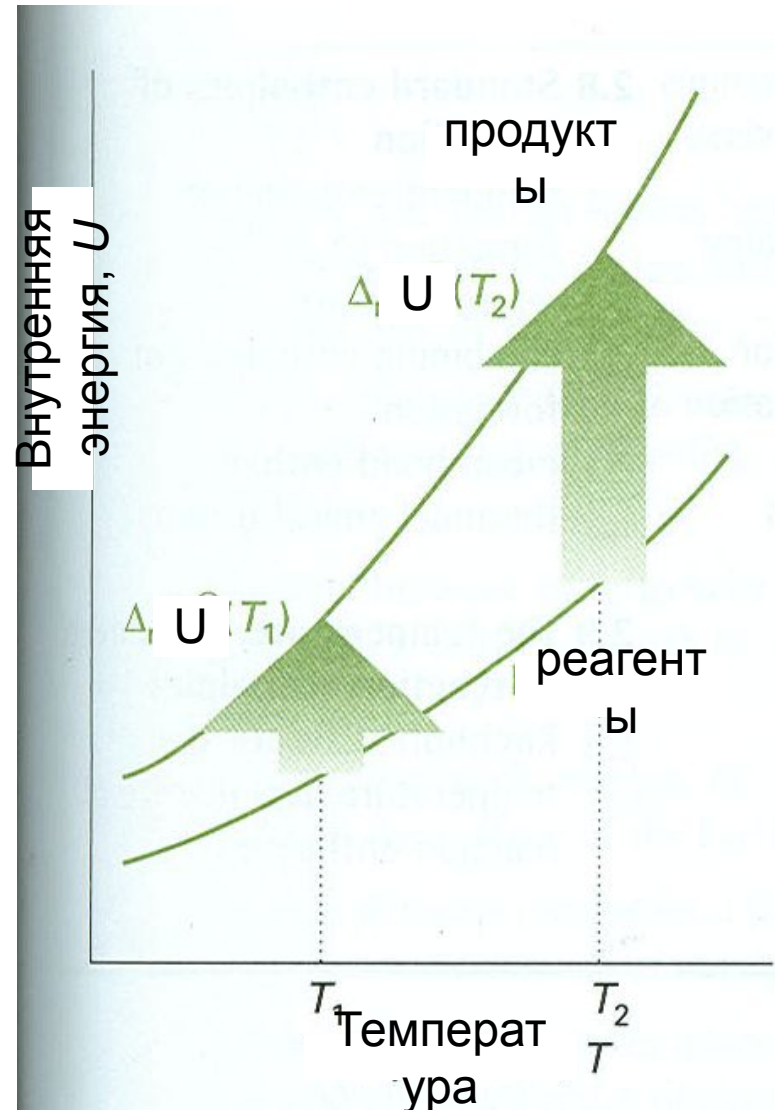


Закон Кирхгофа для химической реакции

- Уравнение Кирхгофа можно записать для зависимости внутренней энергии химической реакции от температуры
- Для химической реакции:

$$\int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$$

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$



Закон Кирхгофа для химической реакции

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

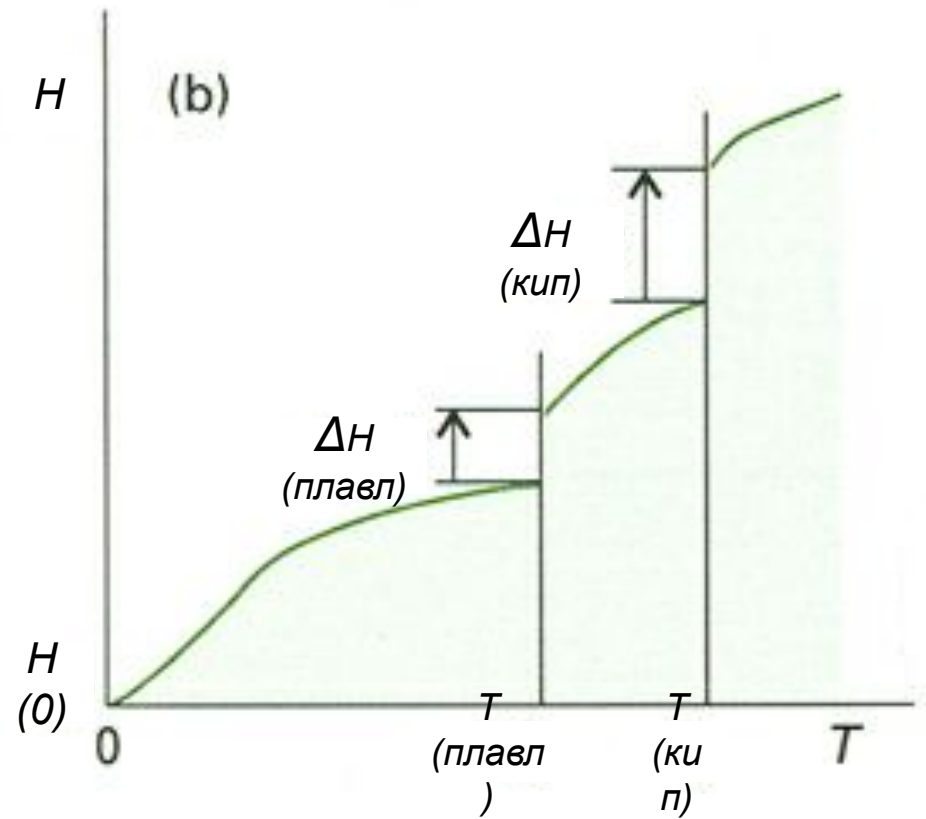
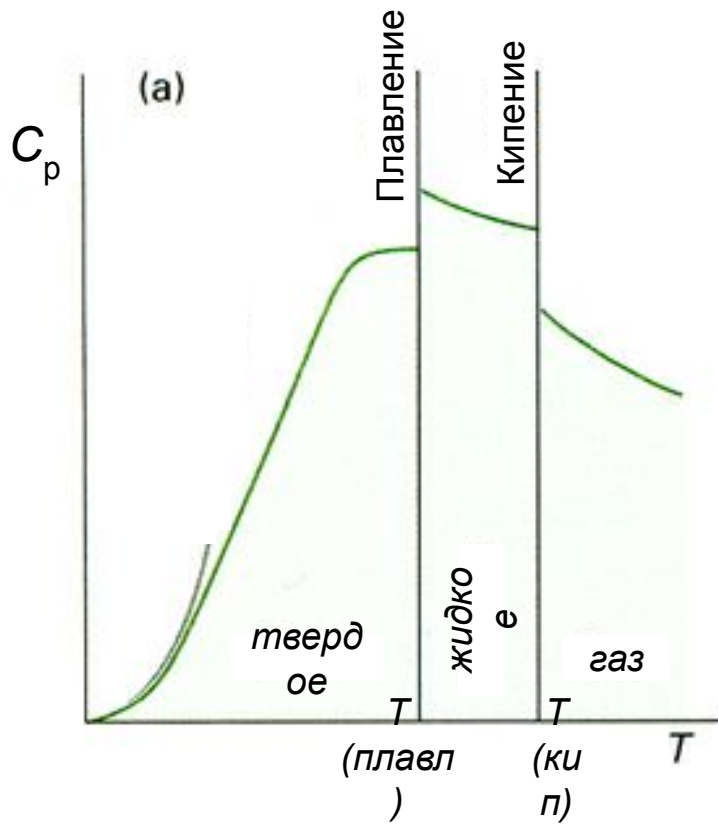
$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2}^{\boxtimes} = \Delta H_{T_1}^{\boxtimes} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \right) dT$$

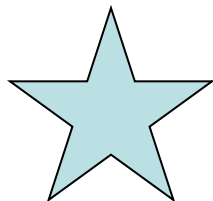
Энтальпия фазового перехода



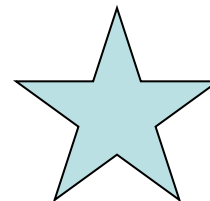
$$H(T) = \Delta H_{T_1}^{\boxtimes} + \int_{T_1}^{T_{\text{плавл}}} C_{p(\text{тв})} dT + \Delta_{\text{плавл}} H + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} C_{p(\text{жид})} dT + \Delta_{\text{испар}} H + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} C_{p(\text{газ})} dT$$

30

Важные соотношения в термохимии



Применение первого закона термодинамики для химических процессов



T $p, V = \text{const}$
продуктов и реагентов одинакова

Расчет энтальпии химической реакции при любой температуре

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i$$

$$\Delta_r H = \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_c H_i - \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_c H_i$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta V = \Delta_r U + \Delta \nu RT$$

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{\text{продукты}} v_i C_{pi} - \sum_{\text{реагенты}} v_i C_{pi}$$

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + \dots$$

И
Л
И

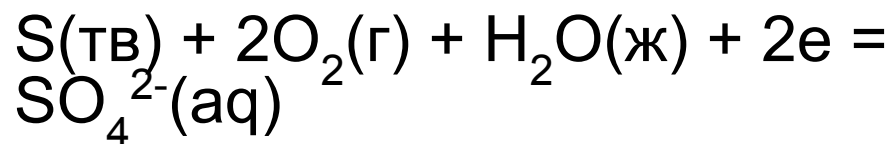
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \dots$$

Энтальпия образования ионов в растворе

Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего на ионы, определяется по энтальпиям образования ионов в растворе.

Пример:

Теплота образования иона SO_4^{2-} равна энтальпии реакции:



Теплота образования вещества в растворе равна сумме теплоты образования и теплоты растворения.



Теплота растворения

- Теплота растворения зависит от концентрации химического соединения в растворе.
- Теплота, которая поглощается или выделяется при образовании раствора определенной концентрации (молярности) – **интегральная теплота растворения.**
- Теплота растворения зависит от:
 - Теплоты разрушения кристаллической решетки
 - Теплоты сольватации

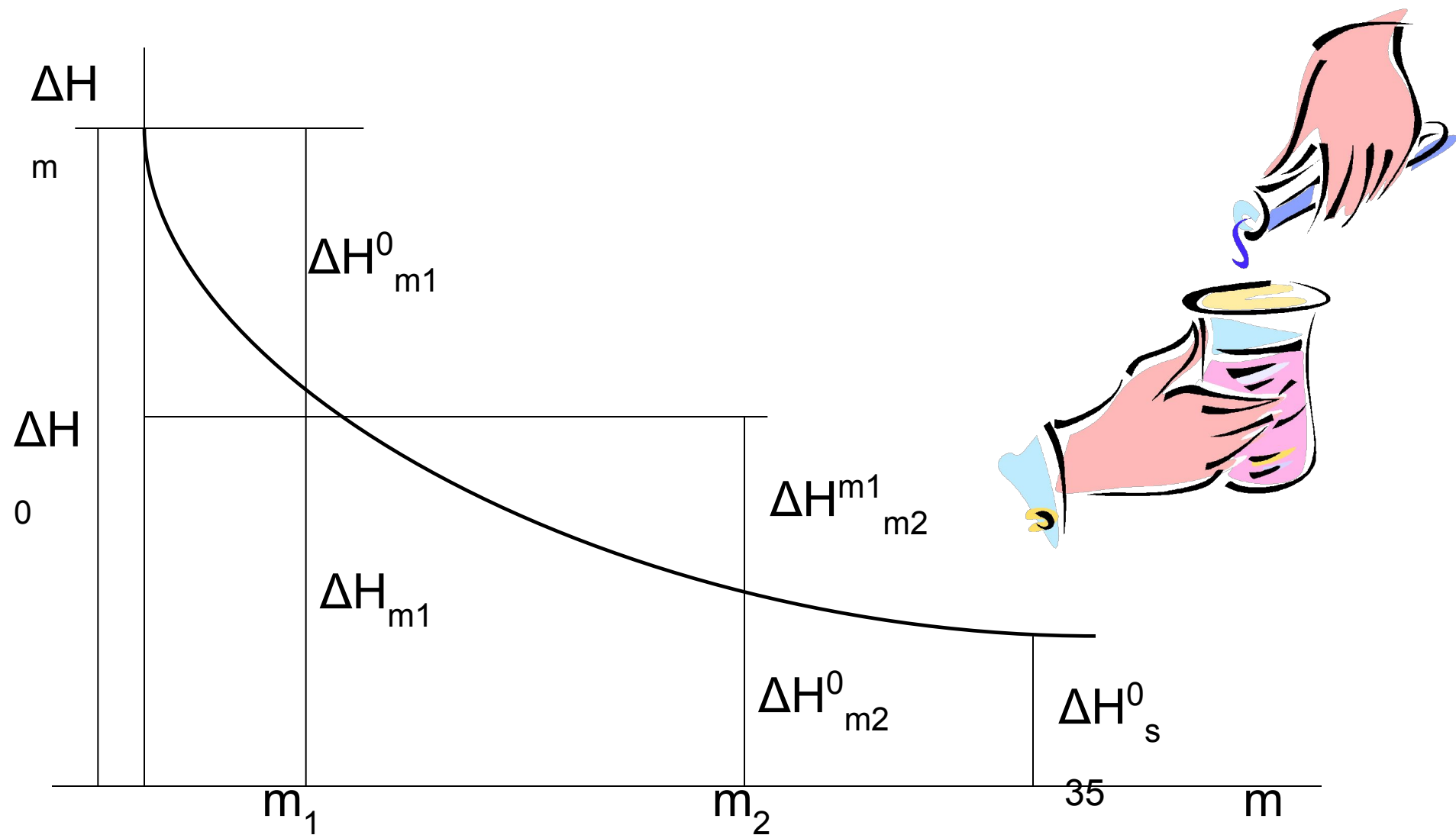


Моляльность



- Моляльность – способ выражения концентрации раствора.
- Моляльность показывает количество молей растворенного вещества в 1000 г *растворителя*.

Зависимость интегральной теплоты растворения от моляльности раствора



Интегральная теплота растворения



- ΔH^0 – первая интегральная теплота растворения. Это тепловой эффект при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.
- ΔH^s – полная интегральная теплота растворения. Это теплота растворения 1 моль вещества в таком объеме растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Тепловой эффект при разведении раствора

Прибавление воды к раствору сопровождается теплотой разведения.



Интегральная теплота разведения – это тепловой эффект при разбавлении раствора, который содержит 1 моль вещества, до бесконечного разведения.

$$\Delta H_{m1}^o = \Delta H_o - \Delta H_{m1}$$

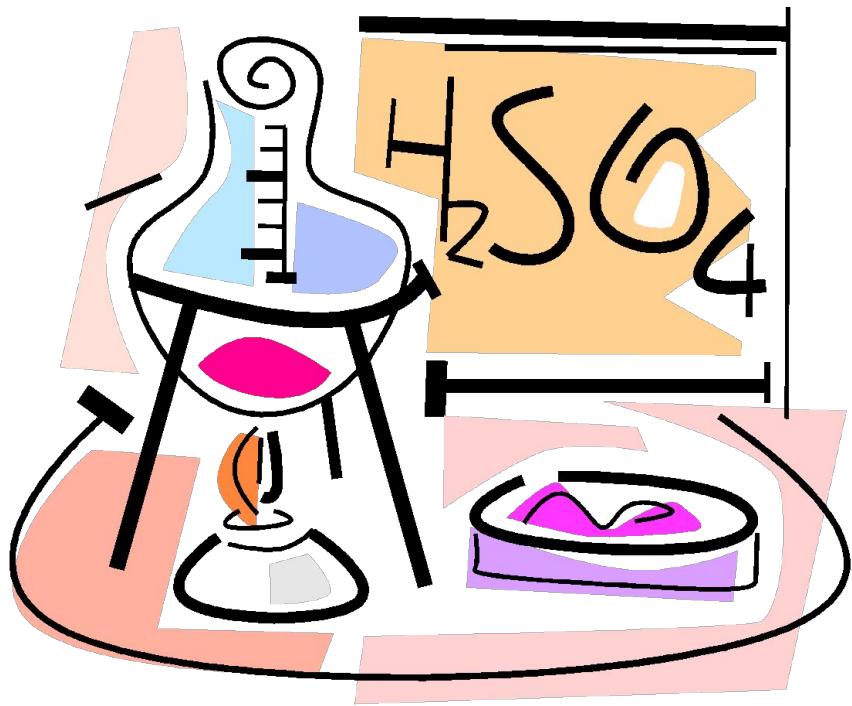
Промежуточная теплота разведения

Промежуточная теплота разведения – это тепловой эффект разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 .



$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}$$

Промежуточная теплота растворения



$$\Delta H_{m1}^{m2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1}$$

Промежуточная теплота растворения
– это тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от концентрации m_1 до большей концентрации m_2 .