

ТЕРМОХИМИЯ

А.П. Чупахин

к.х.н., проф. каф. общей химии
НГУ

Популярная лекция для



$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta S \geq$$

$$\Delta q/T$$



Новосибирск, НГУ, 5 апреля 2018 от
Р.Х.

Thermo – тепло

Термохимия вокруг: ДВС, турбины, плиты

История: огонь, термояд, обогрев (и охлаждение!)

Тепло и холод

Теплота, работа, E , энтропия

1 начало

2 начало

Объединенное начало, энергия Гиббса

Равновесие

Задача технолога

Какие реакции бывают – кроме термо?

Что еще можно придумать в термо? –

супергорючее, супервзрывчатка

Thermo – ТЕРМО...
[от греч. *thermē* **тепло, жар**]

Первая часть сложных слов:

1. Относящийся к теплоте, температуре.

*Термоактивный, термостойкий,
термочувствительный*

**2. Обрабатываемый,
получаемый воздействием
высоких температур.**

Термообработка, термопластик

3. Основанный на использовании тепла.

Термокамера, термоэлемент

ТЕРМО... В ХИМИИ

ТЕРМОХИМИЯ, раздел физической химии,
изучающий **ТЕПЛОВЫЕ** эффекты,
сопровождающие химические процессы:

выделение или **поглощение**

тепла

**при химической реакции,
растворении вещества или изменении
агрегатного состояния**

**Это узкая
трактовка**

ТЕРМО... В ХИМИИ

В
широкой
трактовке



Большинство реакций протекают под
действием **тепла**

Кроме **фотохимических, радиационно-
химических, механохимических**)

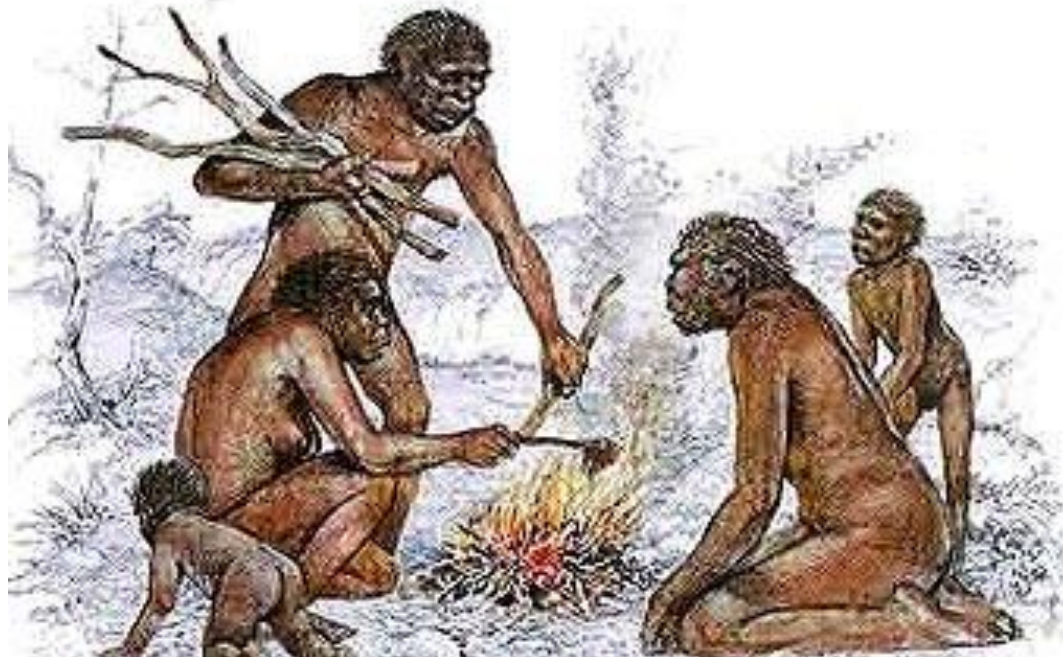
Термохимия вокруг: ДВС, турбины,



**И многое,
многое
другое**



История: огонь, термояеда, обогрев (и охлаждение!)



Тепло и

Попробуйте **Холод** определить эти
понятия.



Почему $t = 0^{\circ}\text{C}$, но $T = 273$
К?

**Что такое $T = 0$ К?
Может ли быть $T < 0$**



Теория теплорода (Лавуазье)

XXVIII – начало XIX века

Чем больше

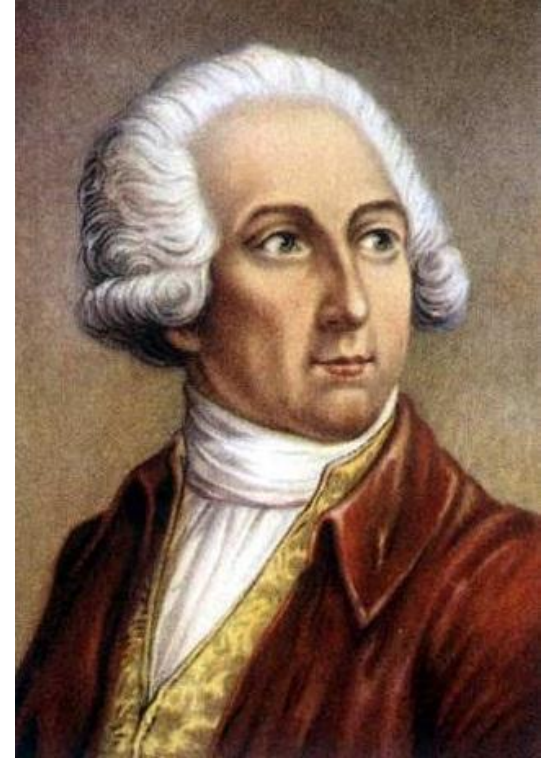
теплорода в

веществе,

тем оно теплее.

Теплопередача –

перетекание теплорода



А. Лавуазье 1743 -
1794

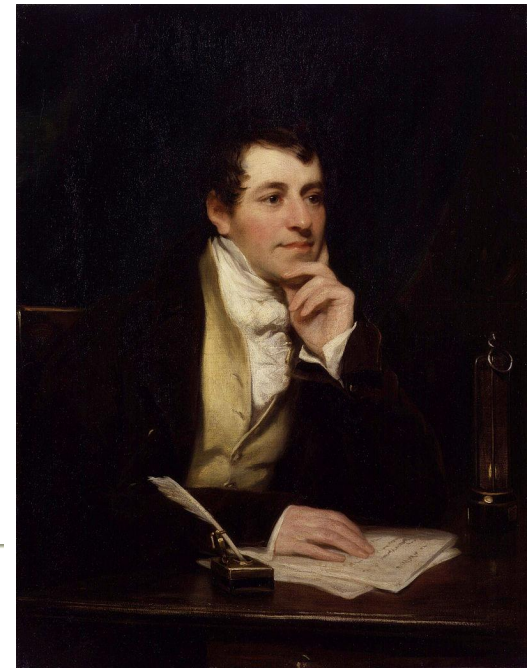
Опыт Б. Томсона (графа Румфорда) 1798



Б. Томсон
(гр.
Румфорд)
1753 - 1814



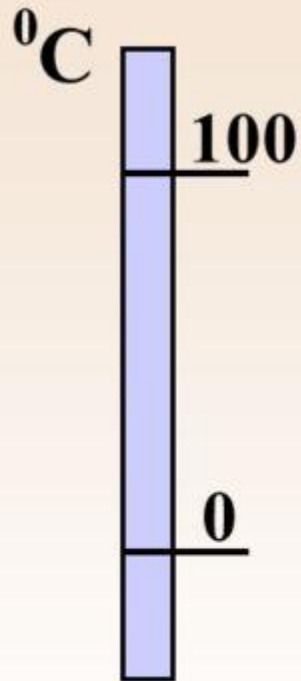
Опыт Х. Дэви с трением льда 1799



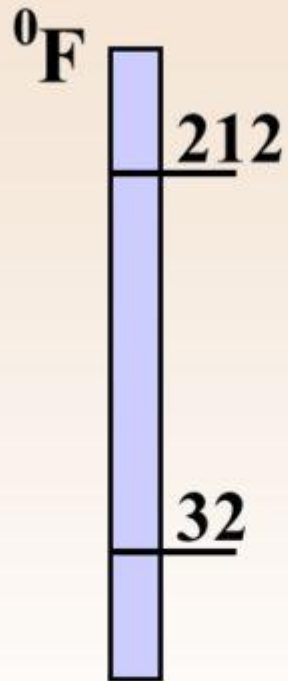
Х. Дэви
1778 - 1829



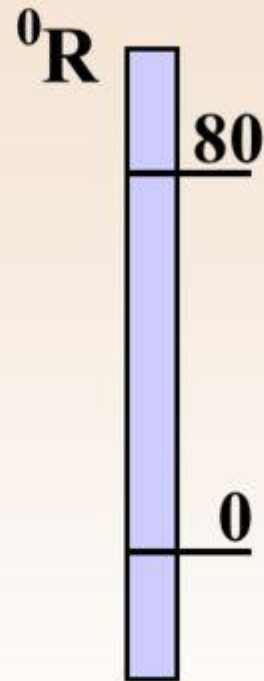
Температурные шкалы



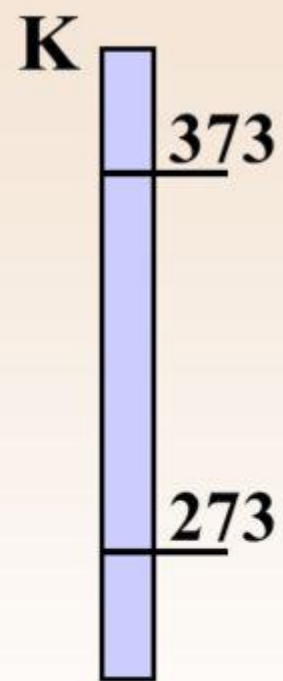
шкала
Цельсия



шкала
Фаренгейта



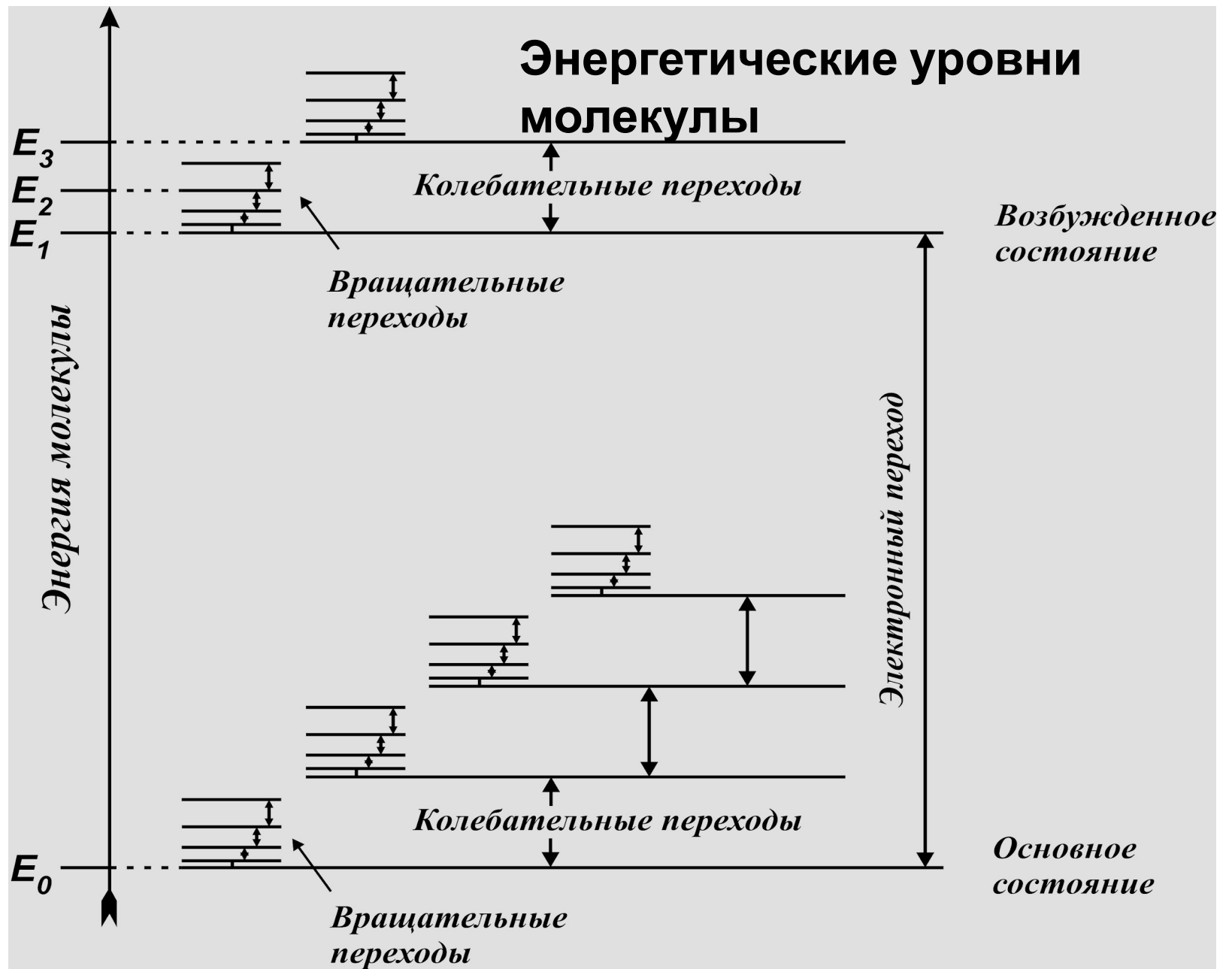
шкала
Реомюра



шкала
Кельвина

$20^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F} = 16^{\circ}\text{R}$

Энергетические уровни молекулы



Энергия теплового движения микрочастиц

$$E(\text{пост.}) = 3 \times (1/2) \times kT$$

$$E(\text{вращ.}) = 3 \times (1/2) \times kT$$

$$E(\text{кол.}) = i \times kT \sim T$$

$$E(\text{тепл.}) = E(\text{пост.}) + E(\text{вращ.}) + E(\text{кол.}) \sim kT \sim$$

$$\sim 10 \text{ кДж/моль} \quad \text{при } T = 300 \text{ К}$$

Если кажется, что вам **ХОЛОДНО** – это неправда!

Просто вам **недостаточно тепло.**



В науке есть только **тепло!** q

$\sim T$

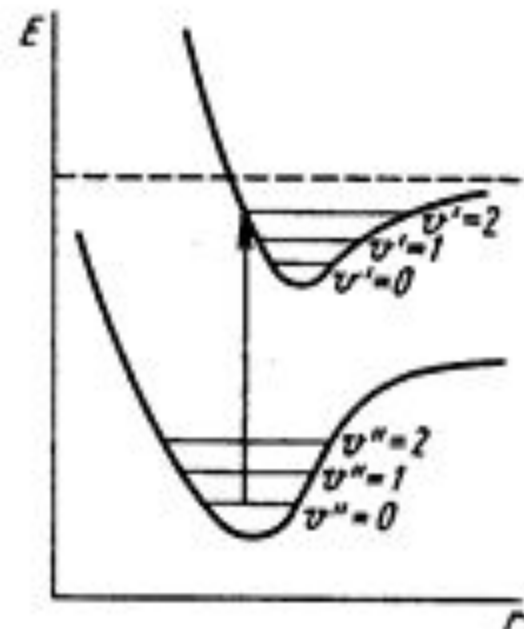
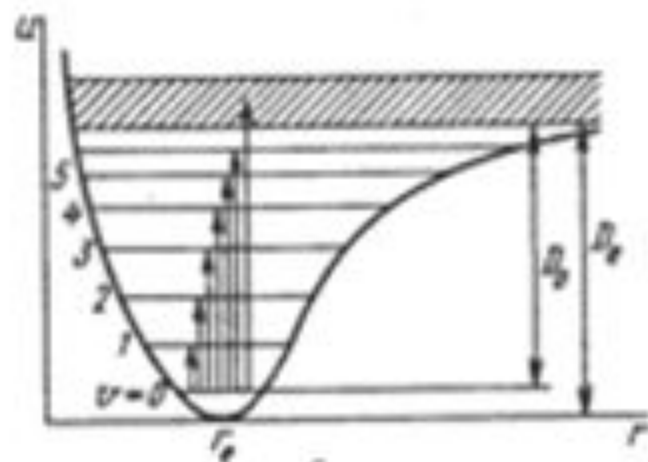
Никакого холода не бывает!

Термо- и фотохимические реакции - колебательное и электронное возбуждение

термохимия

• механохимия

фотохимия



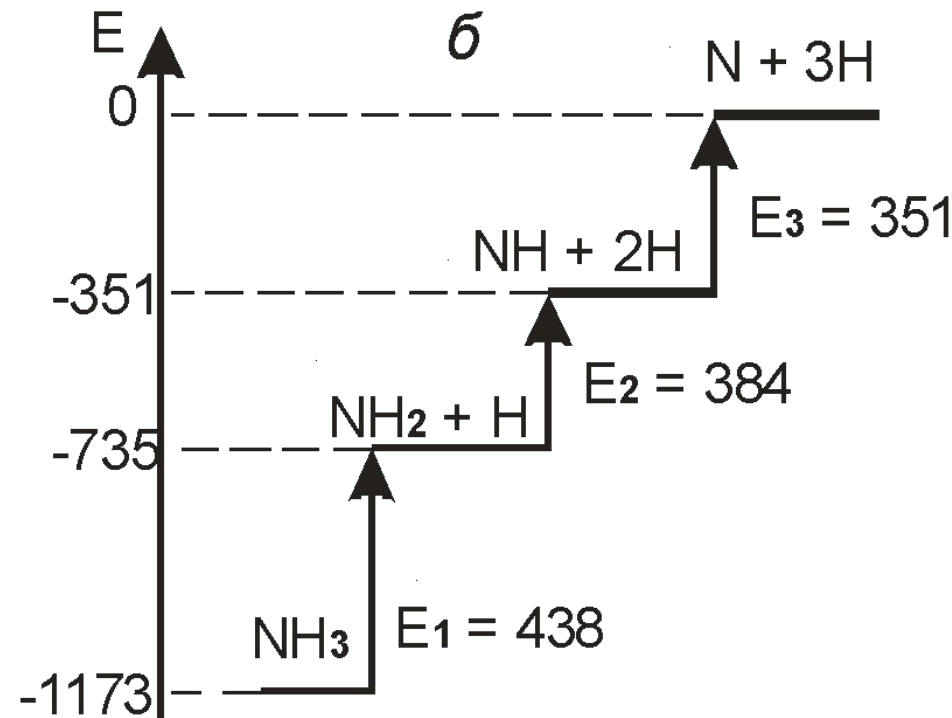
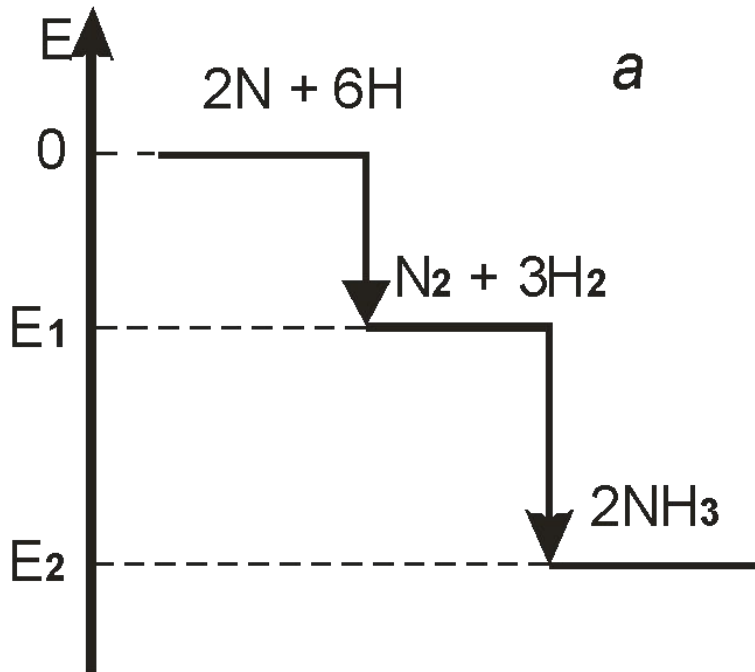
• P-T-t-impulses

kT

$(kT)^*?$

$h\nu$

Энергия химических связей



$E(\text{ХС}) \sim 100 \text{ кДж/моль} \sim 1 \text{ эВ} \gg 10 \text{ кДж/моль} \sim E(\text{тепл.})$
 (300 К)

При $\uparrow T$ $E(\text{тепл.}) \uparrow$ и при $T \sim 1000 \text{ К}$ $E(\text{тепл.}) \sim E(\text{ХС})$

Теплота, работа, внутренняя энергия, энтропия

Энергия E – максимальная работа,

Внутренняя энергия $U = U(\text{ХС}) + U(\text{тепл}) + U(\text{разные})$
система

Но не E системы в целом!

Примеры:

Пуля: $U = U(\text{ХС}) + U(\text{тепл})$; не зависит от v

Камень: $U = U(\text{ХС}) + U(\text{тепл})$; не зависит от h



$h = 0$



$h > 0$

**Теплота q ,
работа w**



IUPAC (ИЮПАК) Intern. Union of Pure and Applied Chemistry

Два способа передачи энергии

1) Работа w – при действии силы; направленное перемещение

$$w = p\Delta V + w'$$

2) Теплота q - связана с изменением T ,

$$q = cT,$$

где c – теплоёмкость; хаотическое движение микрочастиц (молекул, атомов, ионов) без выделенного направления

1-е начало термодинамики



Ю.Майер, Дж.Джоуль,
Г.Гельмгольц (1842 –



Ю. Майер
1814 - 1878

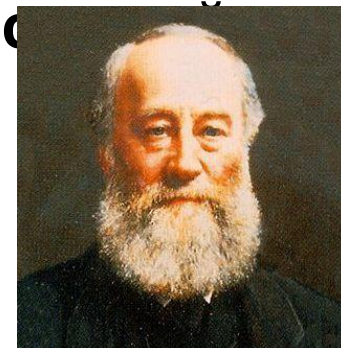
$$\Delta U = q + w$$

q – теплота, получаемая системой из внешней среды

w - работа, произведенная внешней средой системой

q , w – зависят от пути

U – не зависит!



Дж.
Джоуль
1818 - 1889

Следствия 1-го начала

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_p = \Delta H$$

Закон Гесса (1841):

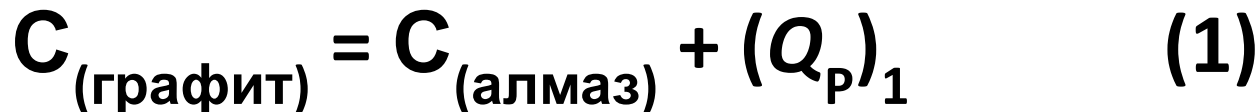
тепловой эффект реакции
не зависит от маршрута
реакции

Энтальпия $H = U + pV$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p \quad \text{при } p = \text{const}$$

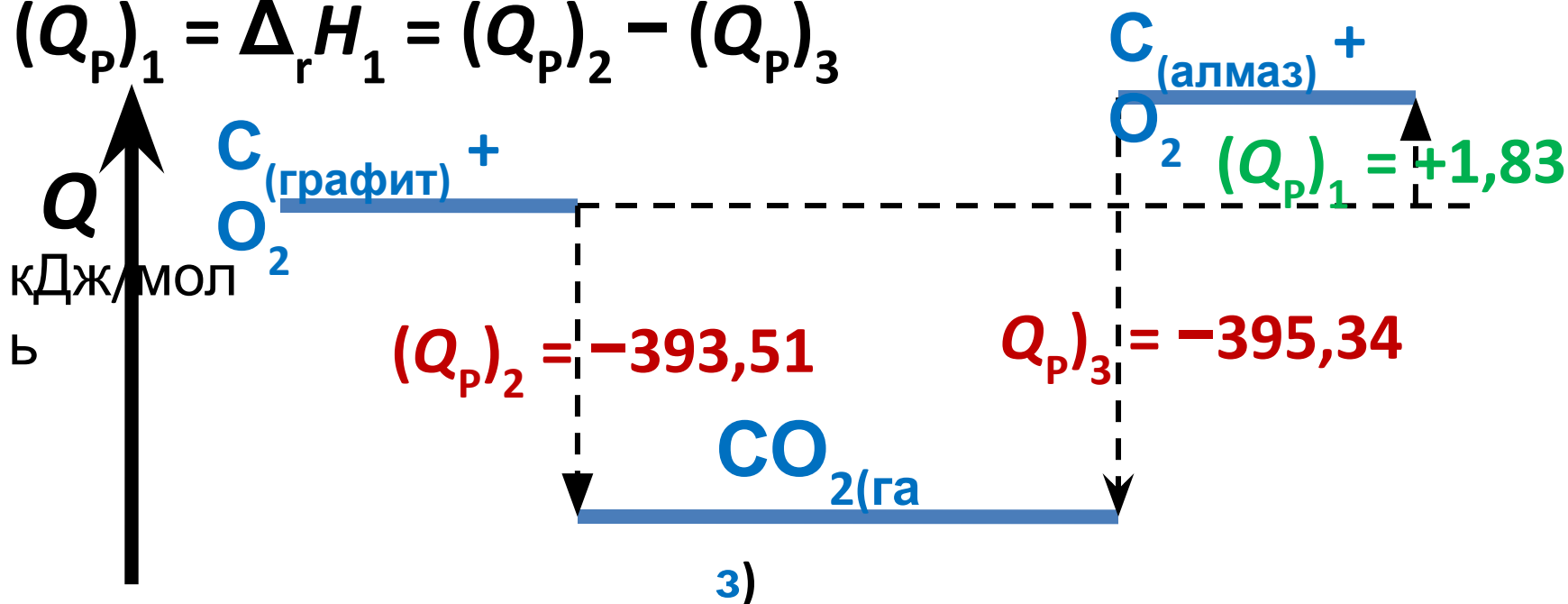
**Невозможен вечный двигатель 1-го
рода**

Использование закона Гесса



Из закона Гесса (1) = (2) - (3) и

$$(Q_p)_1 = \Delta_r H_1 = (Q_p)_2 - (Q_p)_3$$



2-е начало термодинамики

С.Карно, Р.Клаузиус, Дж.Гиббс, У.Томсон (Кельвин),
Л.Больцман, В.Оствальд; 1824 - 18

Энтропия $S =$

$$\Delta S \geq \Delta q/T$$

$$\Delta S = \Delta q/T \text{ при}$$

равновесии
 $S = R \ln \Omega$



С.Карно
1796 - 1832



Р.
Клаузиус
1822 - 1888

Число состояний Ω

+	+
+	+

$$\Omega = 1$$

$$S = k \times \ln 1 = 0$$

Всегда $S \geq 0$

+	0
0	+

1

+	+
0	0

2

+	0
+	0

3

E одинакова для 1,

$$2, 3 \quad \Omega = 3$$

$$S = k \times \ln 3 > 0$$



Л. Больцман 1844 - 1906

Формулировки 2-го начала

Невозможна самопроизвольная передача теплоты от холодного тела к теплomu.

Клаузиус

лед тает, а не наоборот при $E = \text{const}$

В замкнутой системе энтропия не может убывать. (3) Карно

$S \rightarrow \text{max}$ при $U = \text{const}$ Гиббс

Самопроизвольно могут протекать только процессы от состояния менее к более вероятному. Больцман

Невозможен вечный двигатель 2-го рода

(способный работать от одного теплового резервуара и преобразовывать в работу всю энергию, извлекаемую из имеющей постоянную температуру окружающей среды). Оствальд

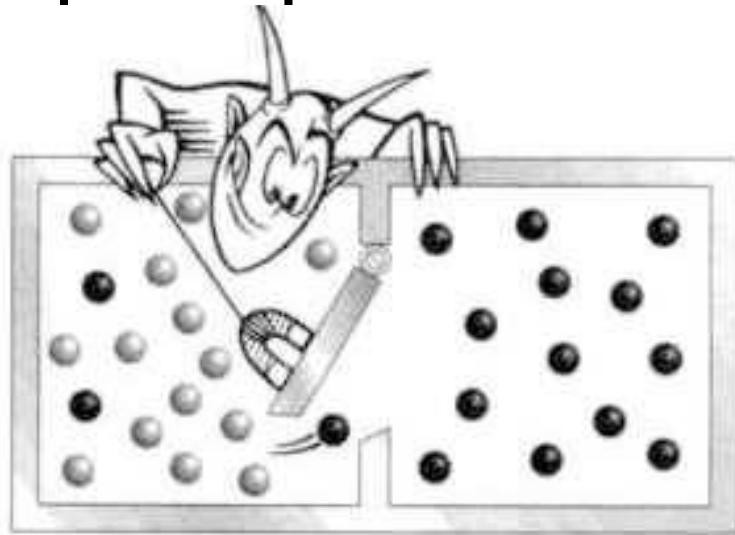
Энтропия Вселенной как замкнутой системы стремится к максимуму, и в конце концов во Вселенной закончатся все макроскопические процессы (тепловая смерть).

Клаузис

Больцман:

нынешнее состояние Вселенной - гигантская флуктуация, и большую часть времени Вселенная все равно пребывает в состоянии термодинамического

эме



**Демон
Максвелла**

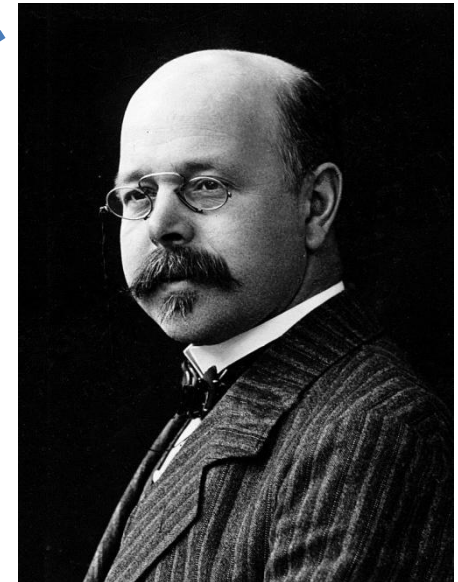
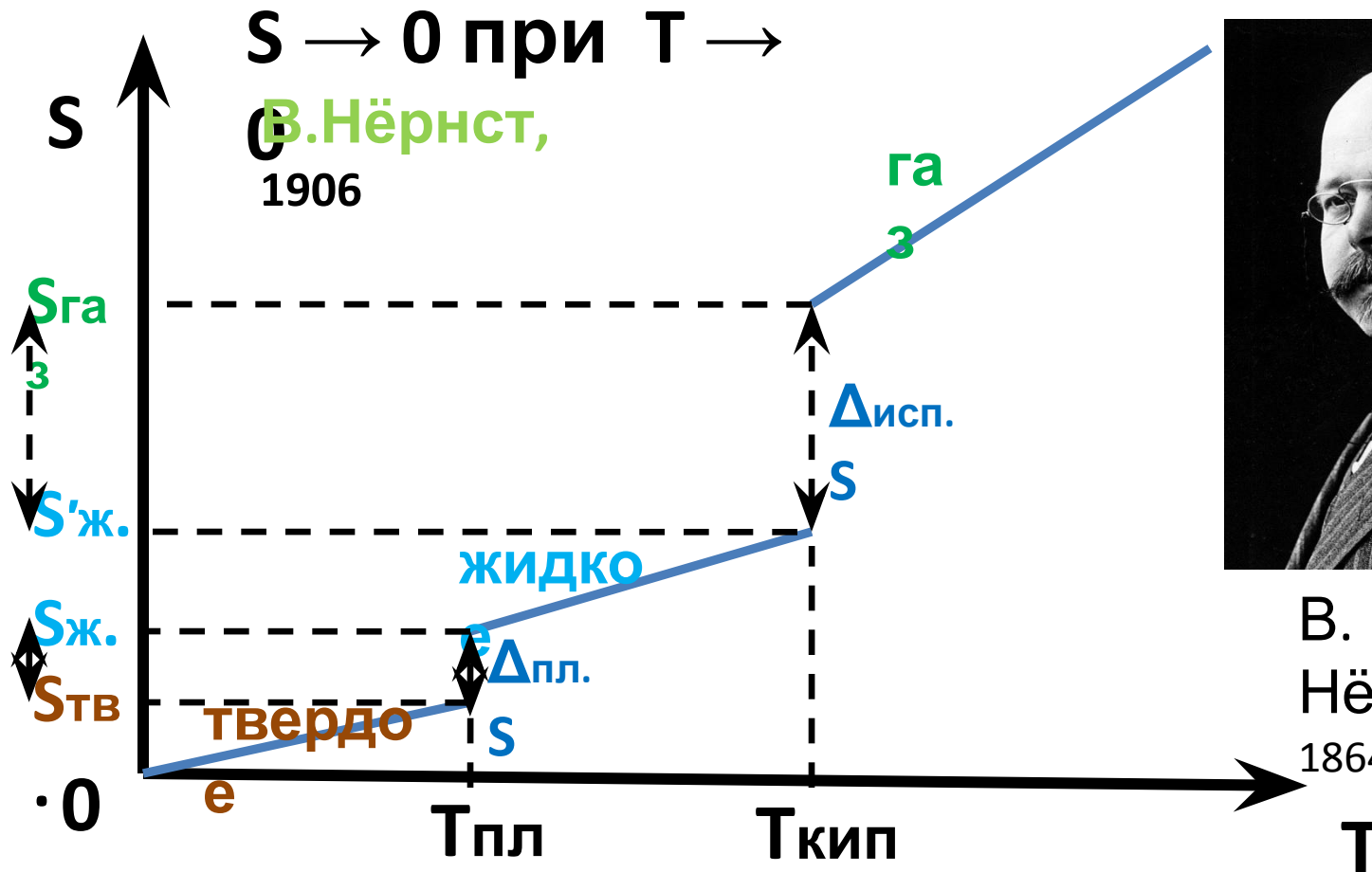


**Дж.
Максвелл
1831 - 1879**

Вопрос:

Возможно ли состояние, при котором все молекулы воздуха окажутся в одной половине аудитории, или это противоречит 2-му началу?

3-е начало термодинамики



В.
Нёрнст
1864 - 1941

Всегда $S \geq 0$, но ΔS может быть любого знака

Выводы из 1-го и 2-го начал

1 – Энергия Вселенной постоянна

2 – Энтропия Вселенной

стремится к максимуму

А. Зоммерфельд:

Закон сохранения энергии играет в мире роль бухгалтера.

Закон возрастания энтропии играет в мире роль директора, указывающего направление его развития.

Объединение 1-го и 2-го начала Энергия (функция) Гиббса $G = H - TS$

$\Delta G < 0$ процесс разрешён;

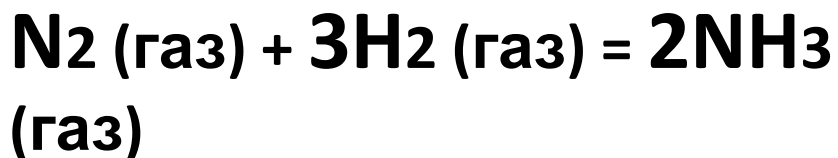
$\Delta G = 0$ равновесие;

$\Delta G > 0$ процесс запрещён.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi = 0;$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K;$$

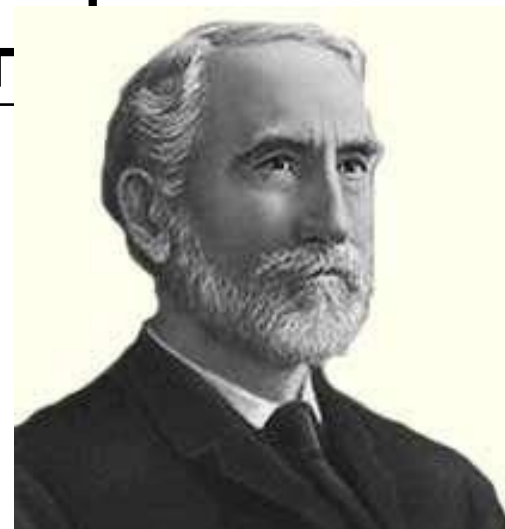
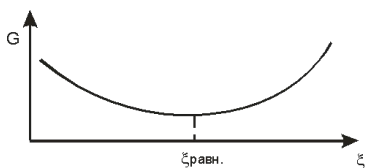
$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$



$$\Pi = p(\text{NH}_3)^2 / p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3$$

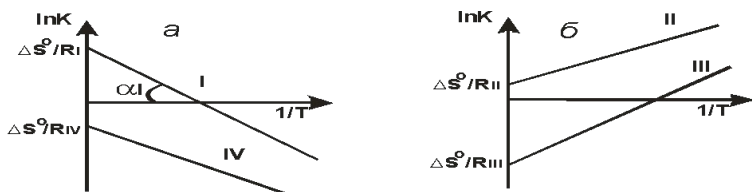
Критерии равновесия для изобарно-изотермических процессов

$\Delta G < 0$	$K > \Pi$	Процесс разрешён
$\Delta G = 0$	$K = \Pi$	Равновесие
$\Delta G > 0$	$K < \Pi$	Процесс заг



Дж. Гиббс 1839 -
1903

Влияние T на положение равновесия и K . Принцип Ле Шателье



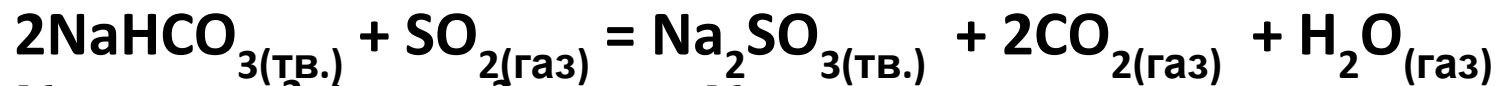
$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R$$

$$\ln K = A / T +$$

где $A = -\Delta_r H^\circ / R$, $B = \Delta_r S^\circ / R$ от T не
зависят

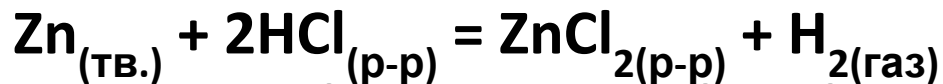
$$\Delta_r H^\circ = RT_1 T_2 (\ln K_2 / K_1) / (T_2 - T_1)$$

Разные способы выражение K : K_p и K_c



$$K_c = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad K_c = [\text{CO}_2];$$

$$K_c = [\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{SO}_2]$$



$$K_p = (p(\text{H}_2) / p^\circ) \cdot ([\text{ZnCl}_2] / c^\circ) / ([\text{HCl}] / c^\circ)^2 \text{ и}$$

$$K_c = ([\text{H}_2] / c^\circ) \cdot ([\text{ZnCl}_2] / c^\circ) / ([\text{HCl}] / c^\circ)^2,$$

или в более привычном сокращённом виде

$$K_p = p(\text{H}_2) \cdot [\text{ZnCl}_2] / [\text{HCl}]^2 \text{ и}$$

$$K_c = [\text{H}_2] \cdot [\text{ZnCl}_2] / [\text{HCl}]^2$$

Равновесие

Задача технолога

Высокоэнергетические вещества

«гептил» – несимм. диметил



ГЕПТИЛ- токсичное ракетное топливо

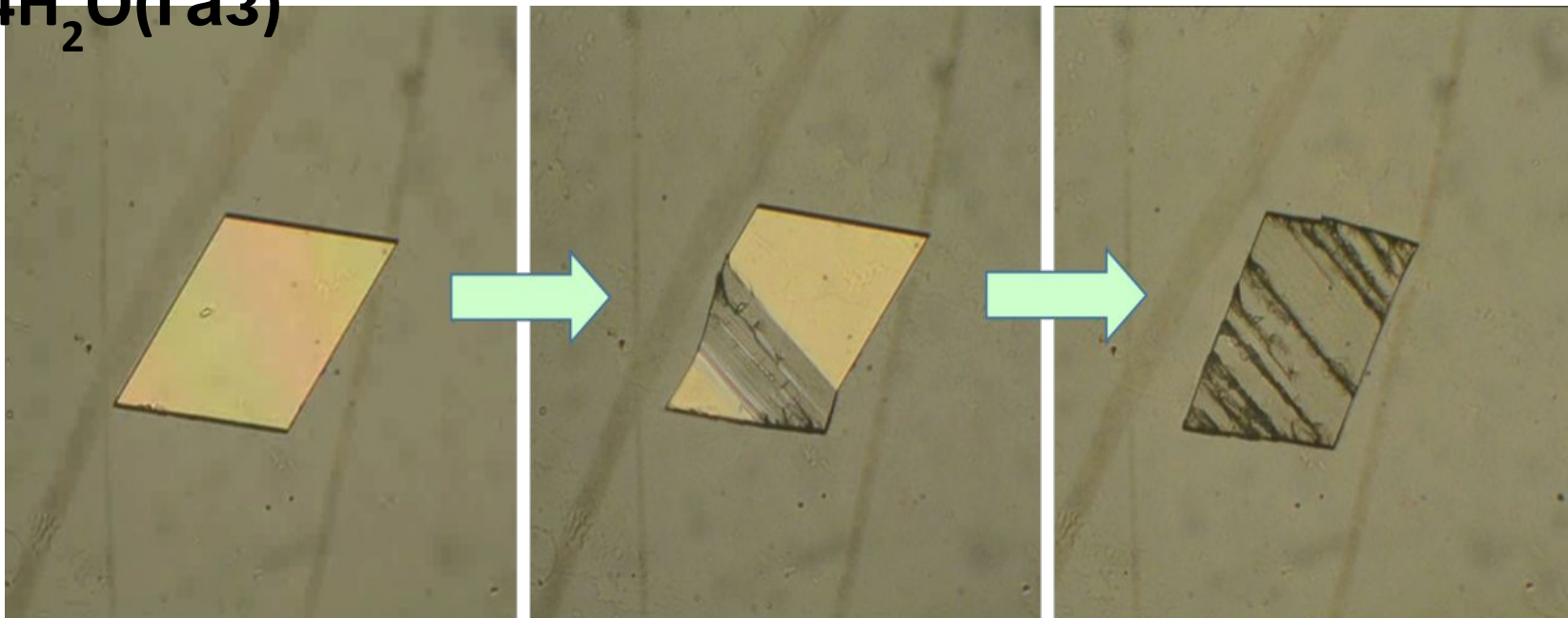
Признан Всемирной организацией здравоохранения токсином первого класса опасности наряду с боевыми отравляющими веществами, как зарин, фосген и т.д.

Главная опасность – его способность влиять на генетический статус живых организмов.

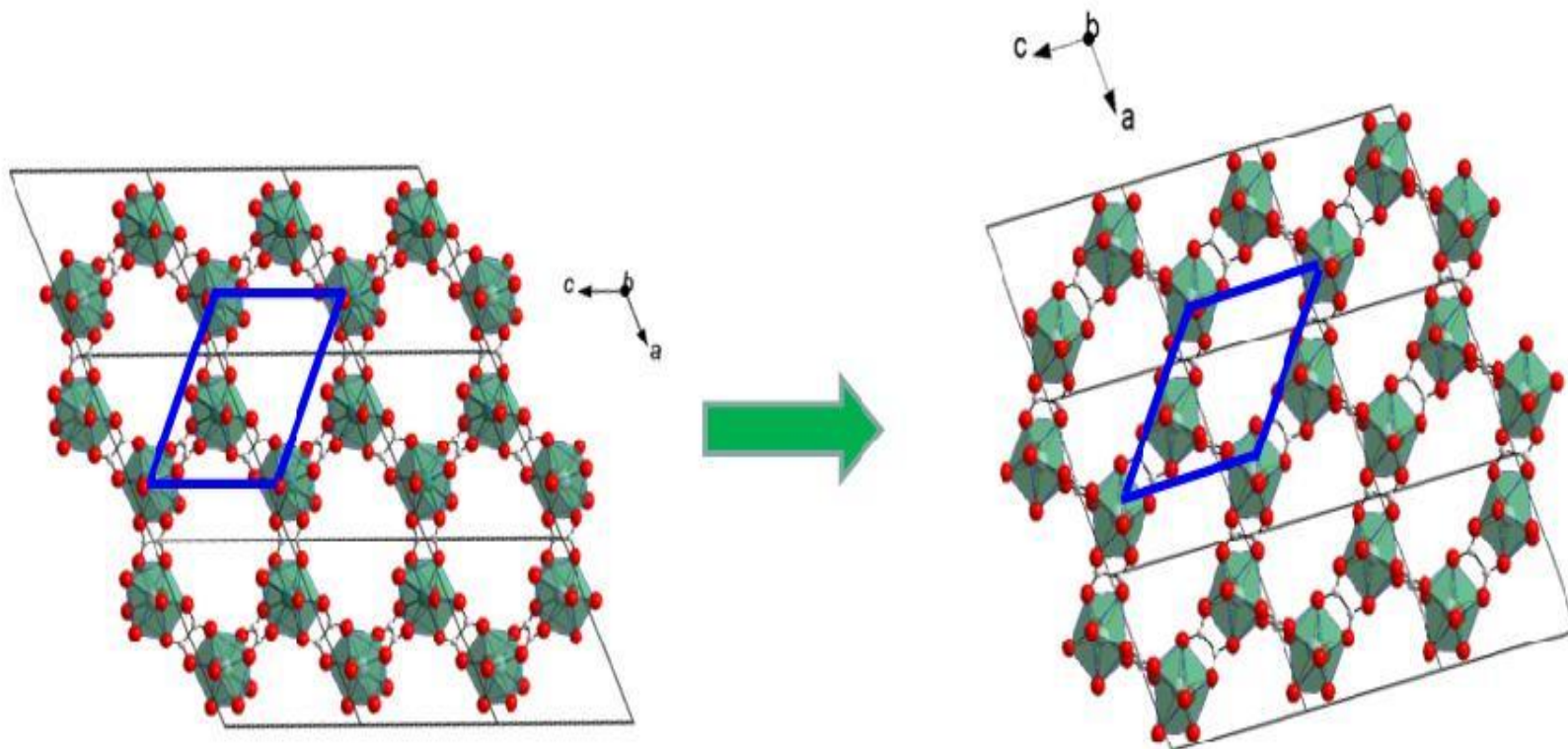
ПХА – тв.



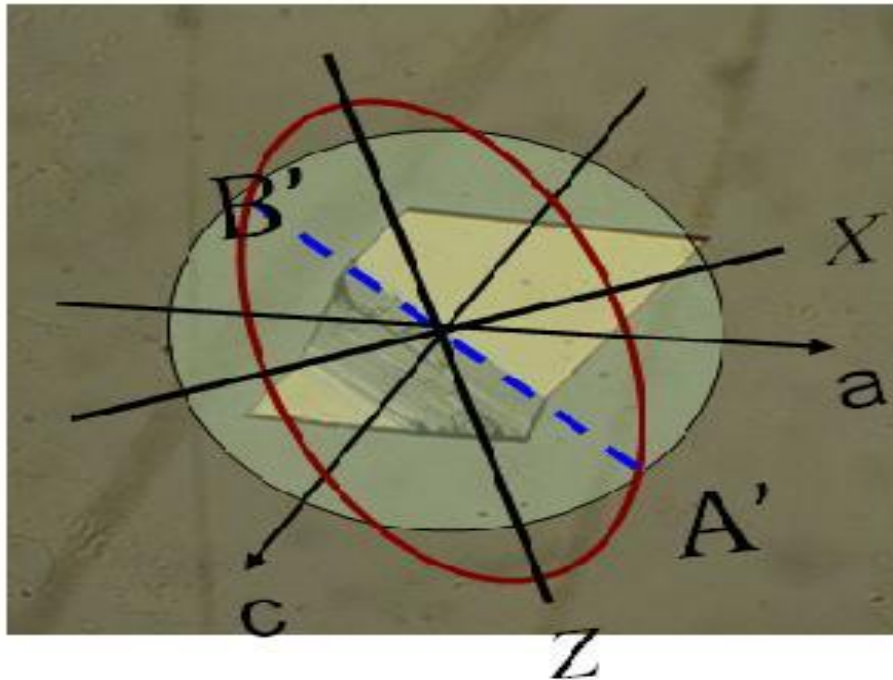
Реакция $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O = Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O + 4H_2O(\text{газ})$



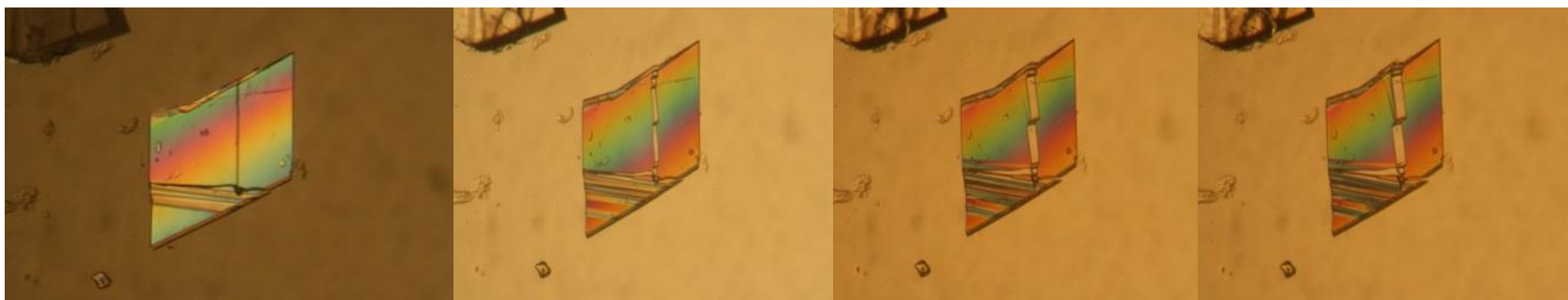
Изменение формы кристалла $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при дегидратации на воздухе



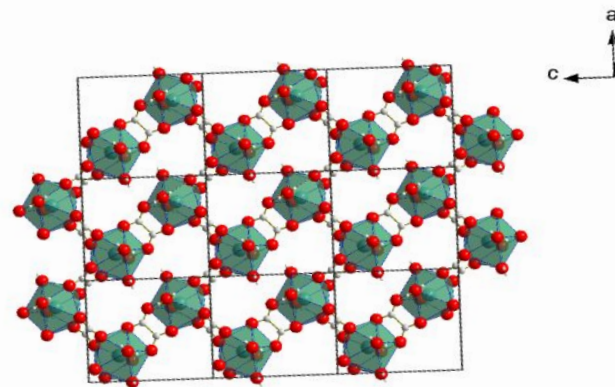
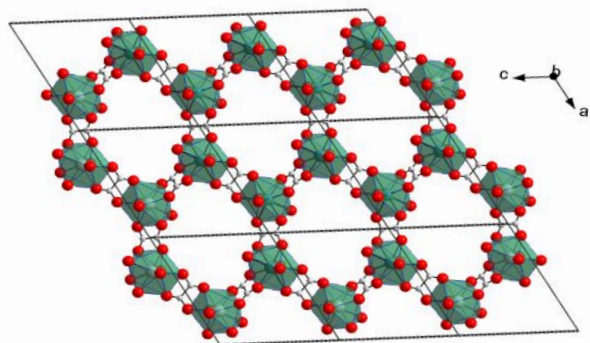
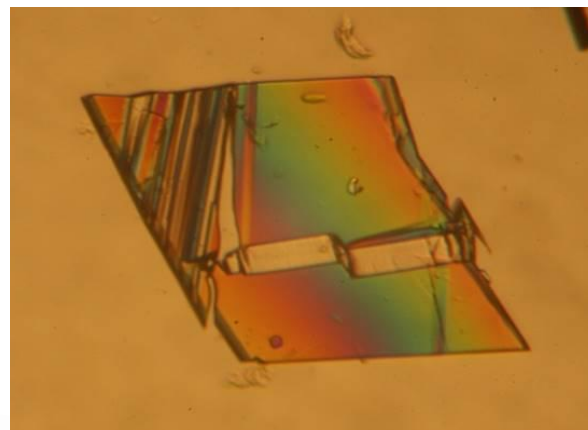
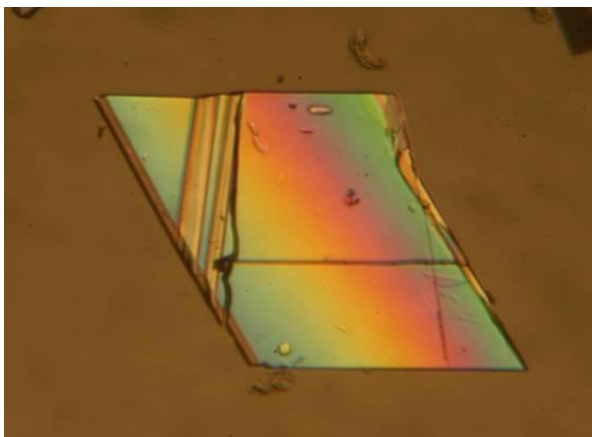
Структурное превращение при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ на воздухе



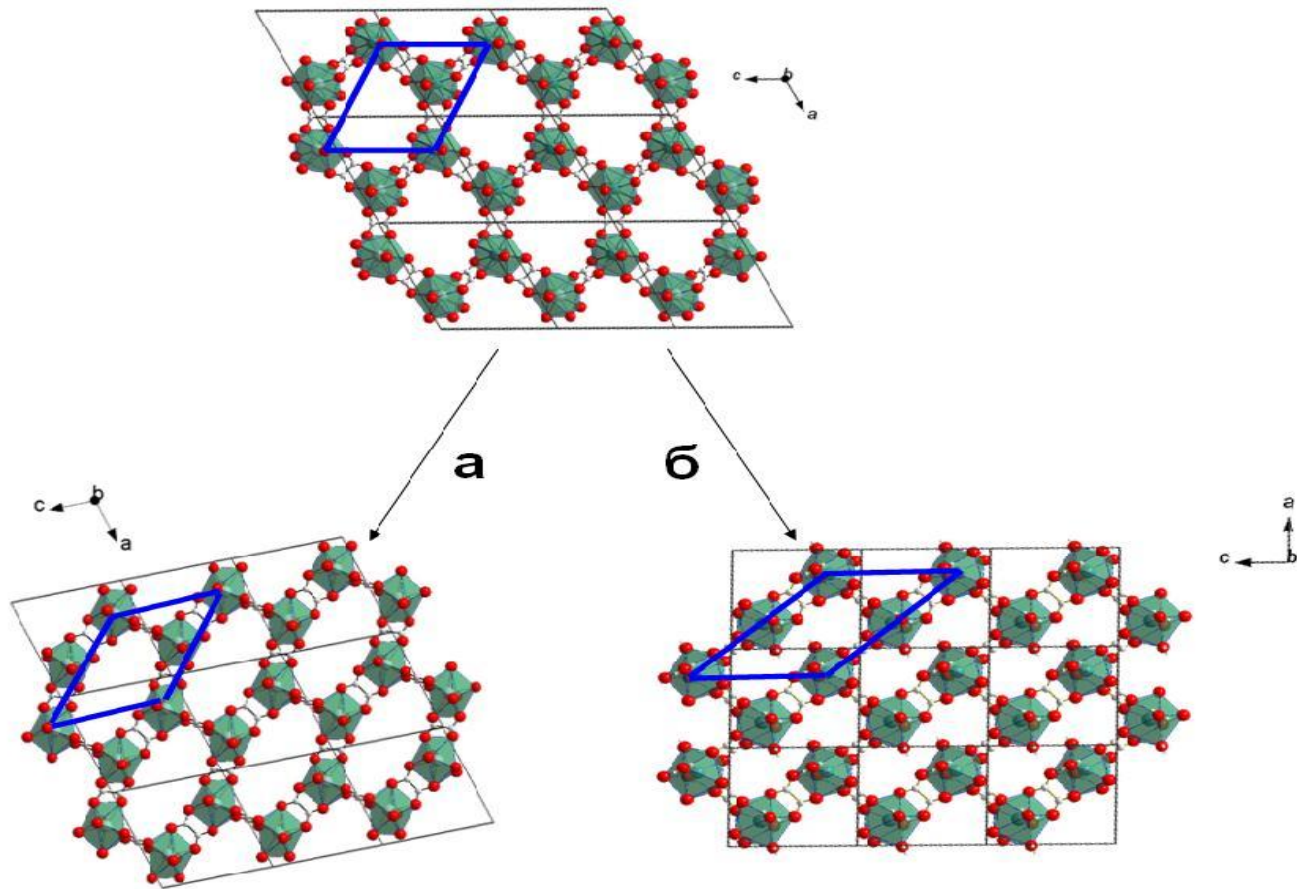
Положение инвариантной плоскости и межфазной границы превращения



Изменение формы кристалла $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$
при дегидратации при повышенной
влажности



Изменение кристаллической структуры и формы кристаллов при образовании моноклинного $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Два типа структурного превращения при дегидратации декагидрата:

а – образование триклинного гексагидрата,

б – образование моноклинного гексагидрата