

# 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,

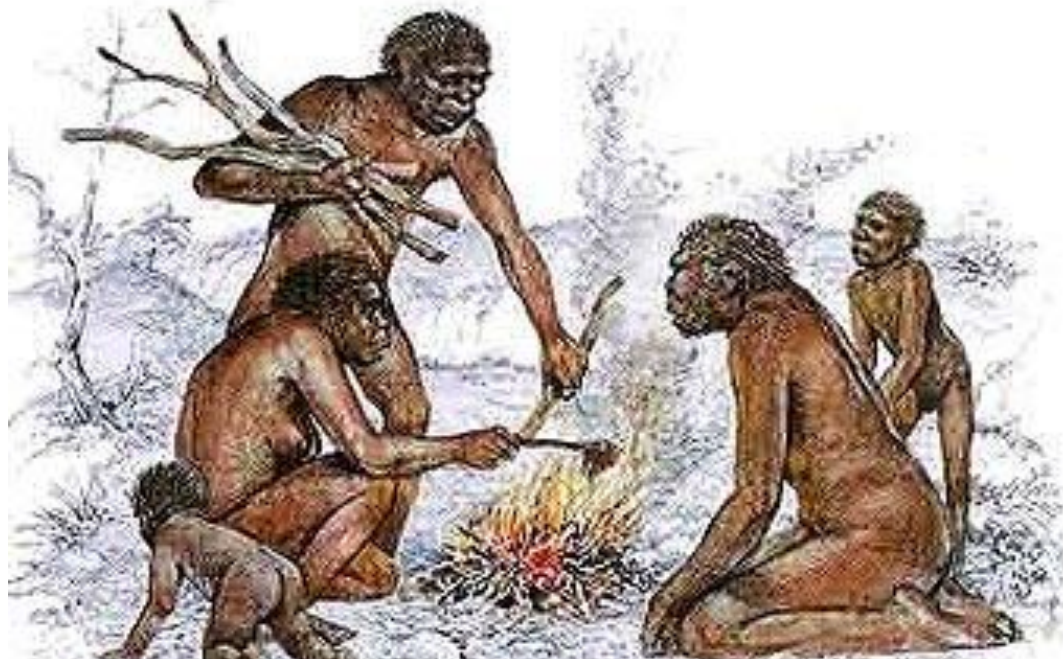


И многое,  
многое  
другое





# 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**

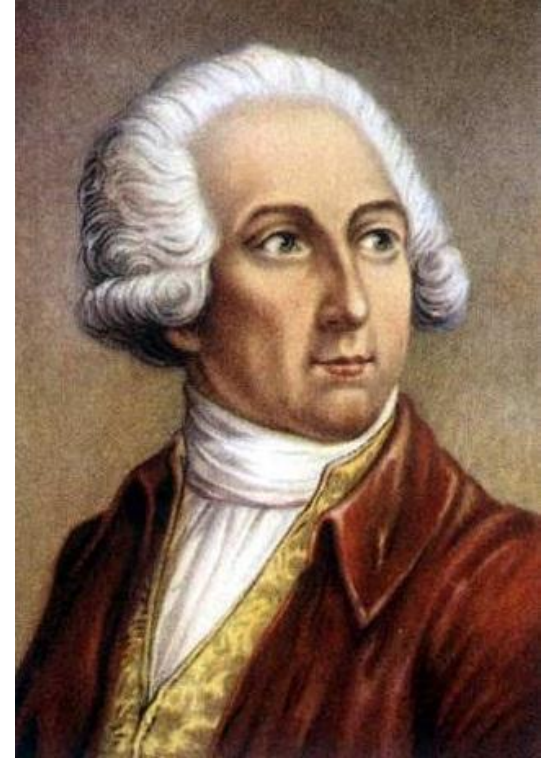
**теплорода в**

**веществе,**

**тем оно теплее.**

**Теплопередача –**

**перетекание теплорода**



А. Лавуазье 1743 -  
1794

# Опыт Б. Томсона (графа Румфорда) 1798



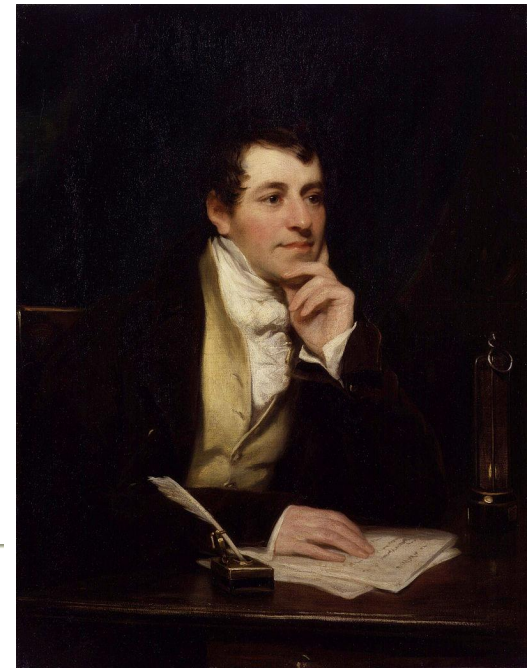
Б. Томсон  
(гр.  
Румфорд)  
1753 - 1814



**металлическая болванка,  
помещённая под воду**

**тупое сверло,  
приводимое в  
движение силой  
двух лошадей**

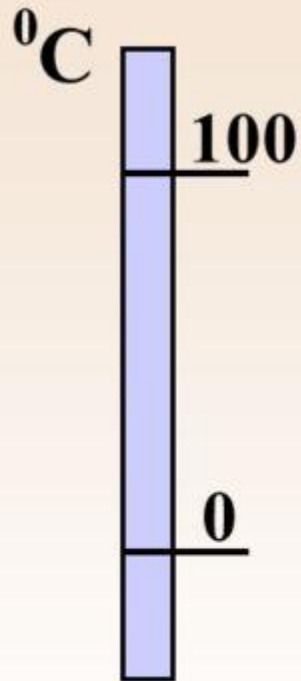
# Опыт Х. Дэви с трением льда 1799



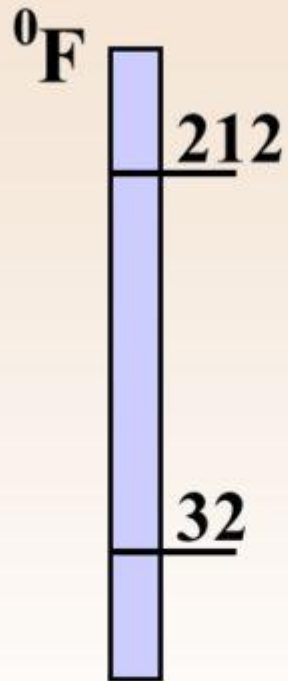
Х. Дэви  
1778 - 1829



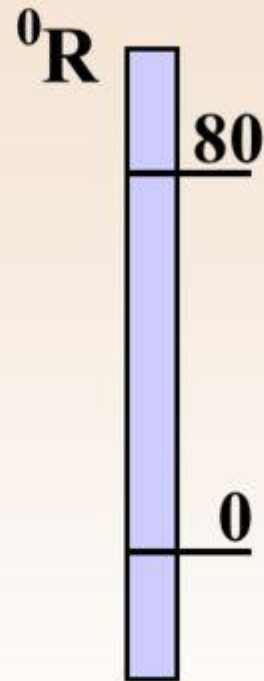
# Температурные шкалы



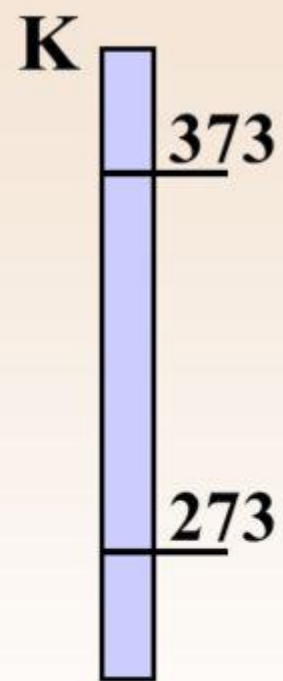
шкала  
Цельсия



шкала  
Фаренгейта



шкала  
Реомюра

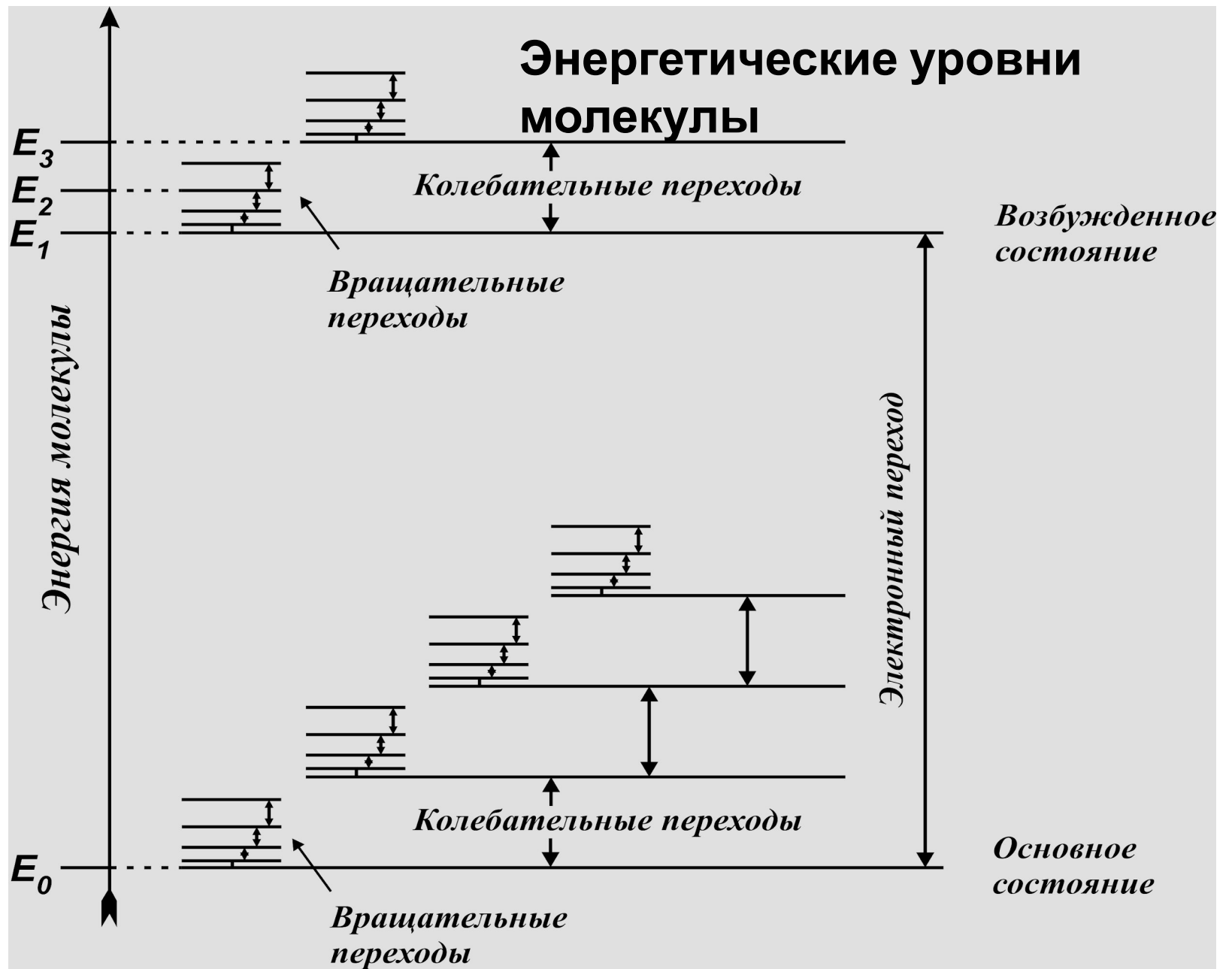


шкала  
Кельвина

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



# 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!**  $q$

$\sim T$

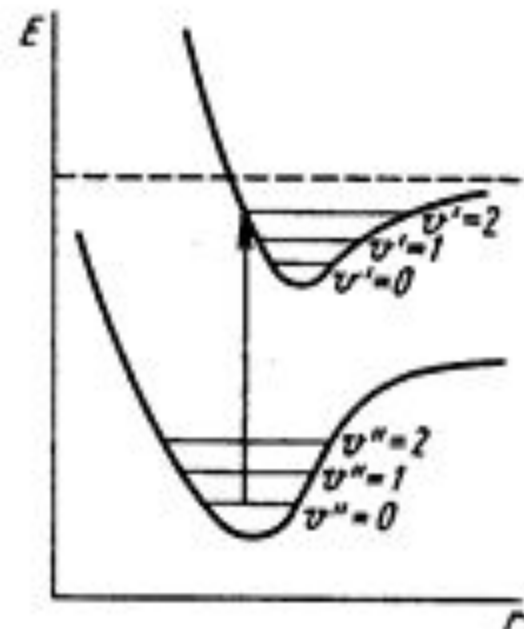
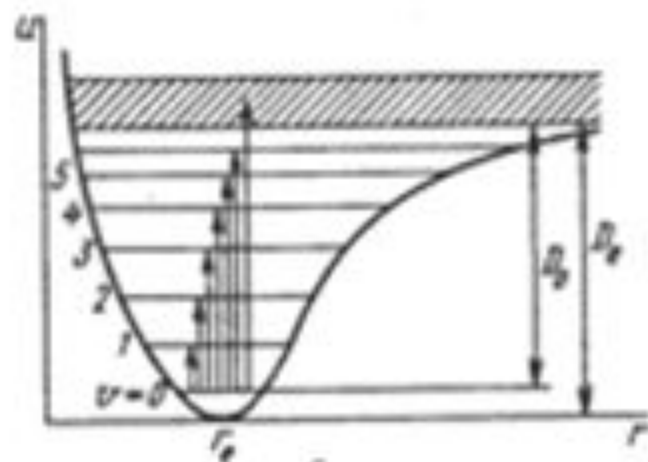
**Никакого холода не бывает!**

# Термо- и фотохимические реакции - колебательное и электронное возбуждение

термохимия

• механохимия

фотохимия



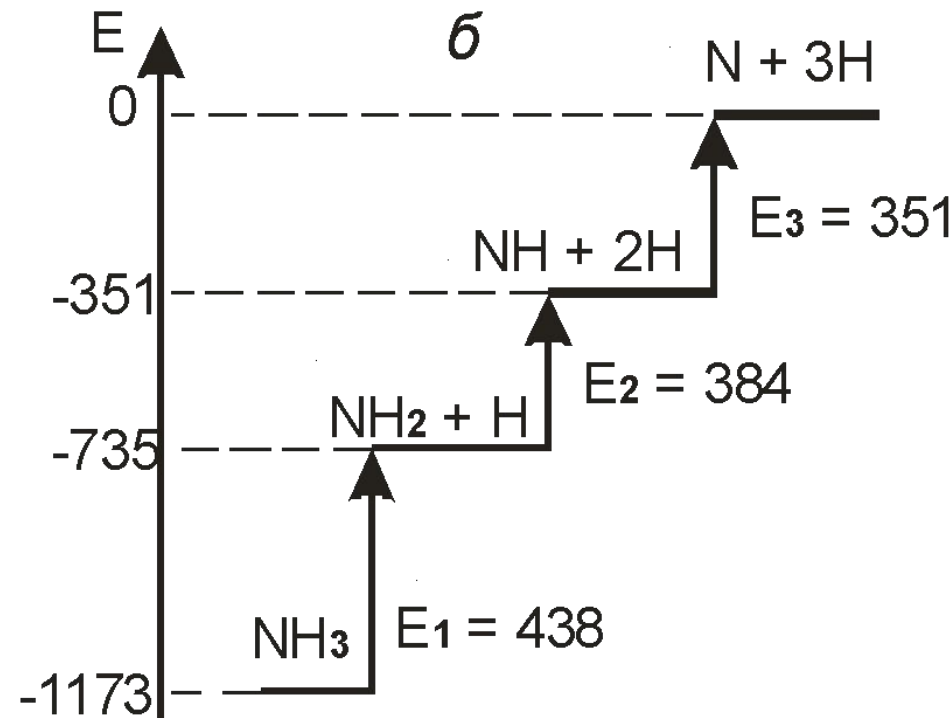
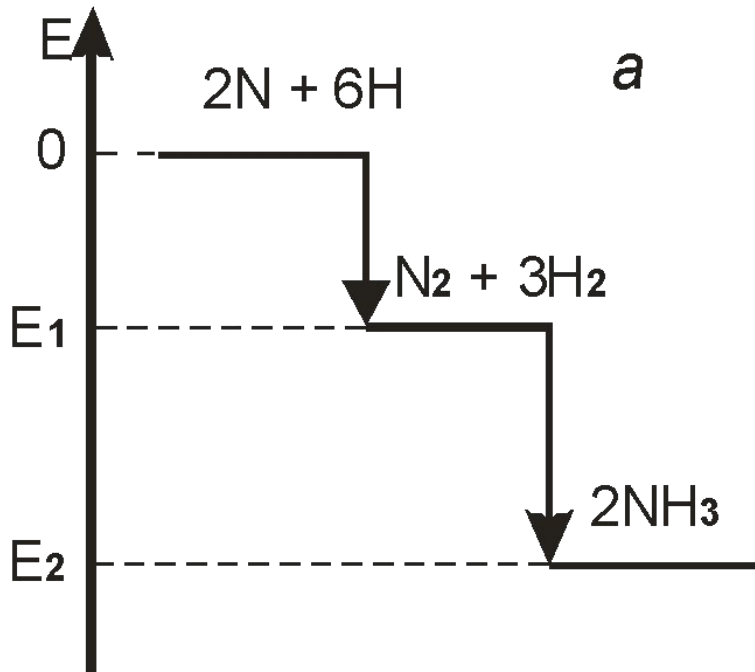
• P-T-t-impulses

$kT$

$(kT)^*?$

$h\nu$

# 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,

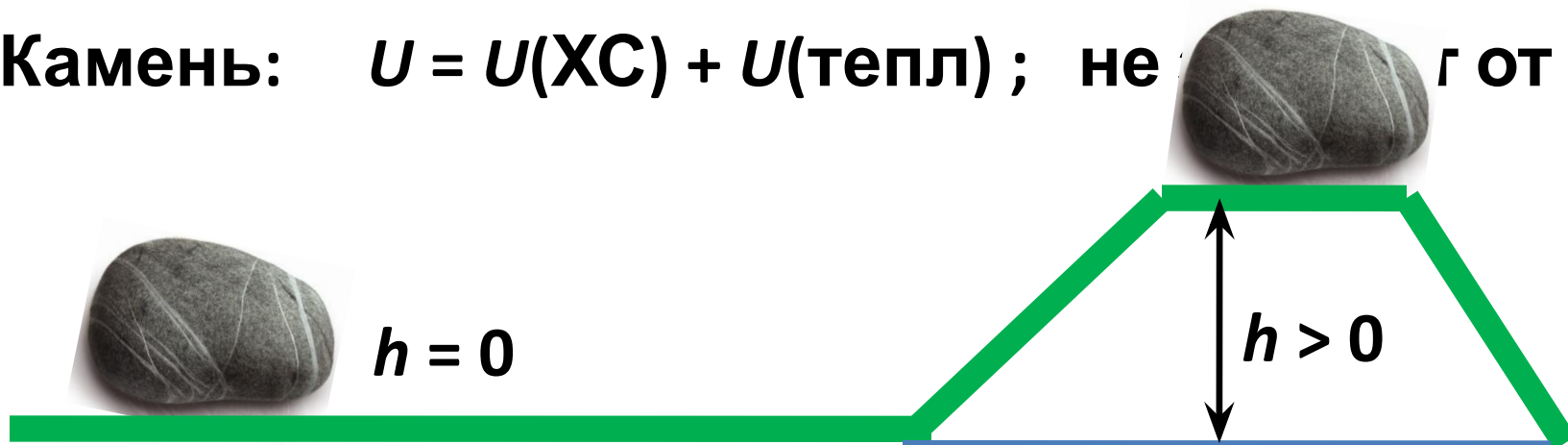
Внутренняя энергия  $U = U(\text{ХС}) + U(\text{тепл}) + U(\text{разные})$   
система

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  $h$



**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

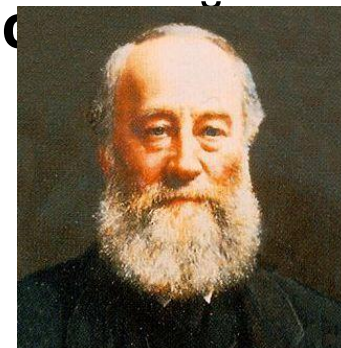
$$\Delta U = q + w$$

$q$  – 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):

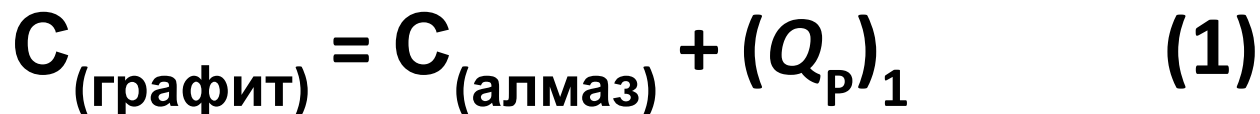
тепловой эффект реакции  
не зависит от маршрута  
реакции

Энтальпия  $H = U + pV$

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

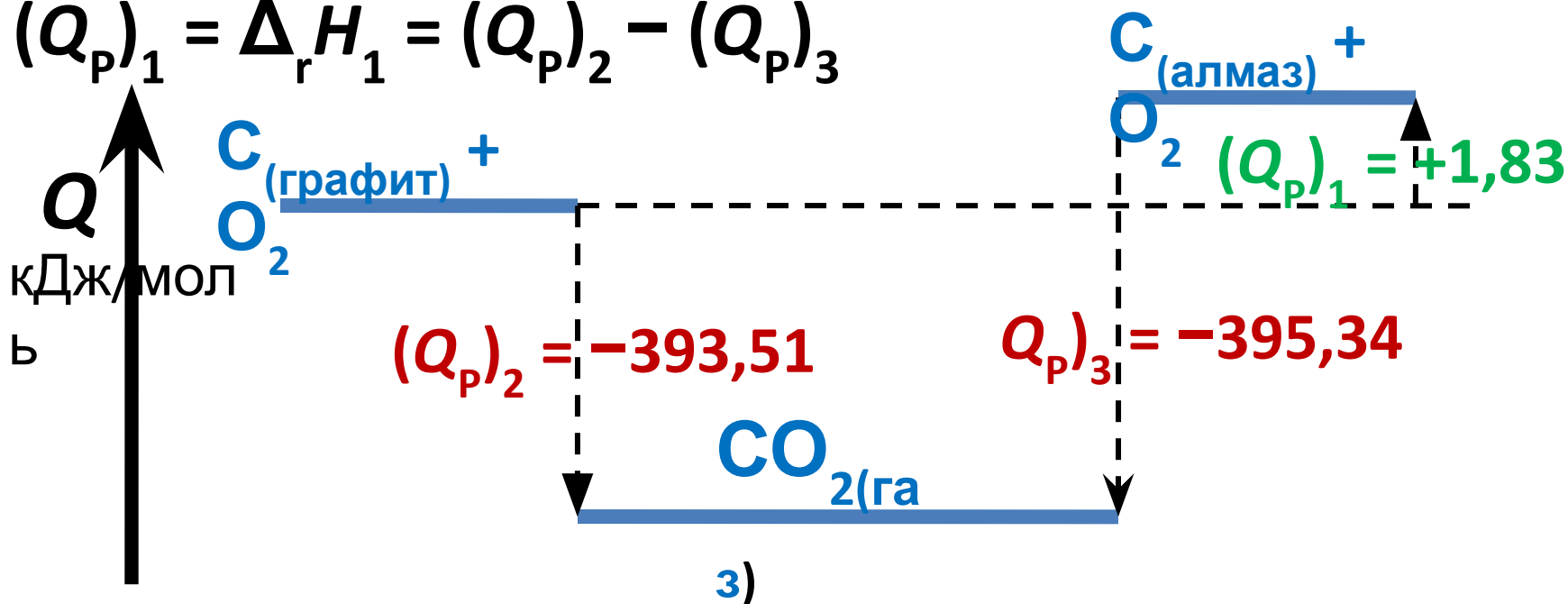
**Невозможен вечный двигатель 1-го  
рода**

# 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 $\Omega$

+	+
+	+

$$\Omega = 1$$

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

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

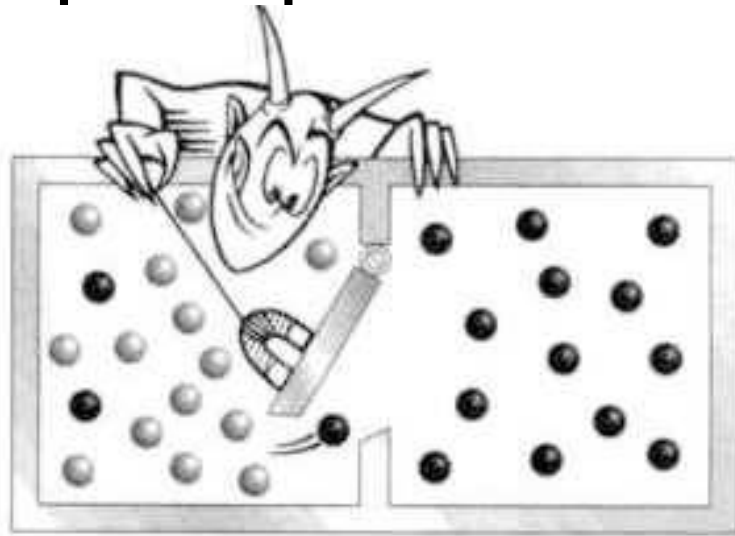
**Энтропия Вселенной как замкнутой системы стремится к максимуму, и в конце концов во Вселенной закончатся все макроскопические процессы (тепловая смерть).**

***Клаузис***

***Больцман:***

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

**эме**



**Демон  
Максвелла**

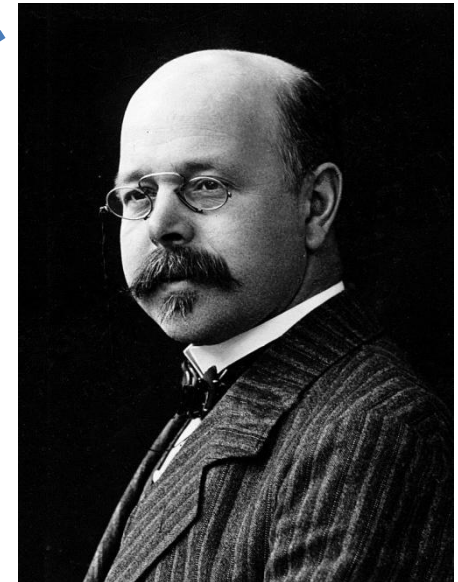
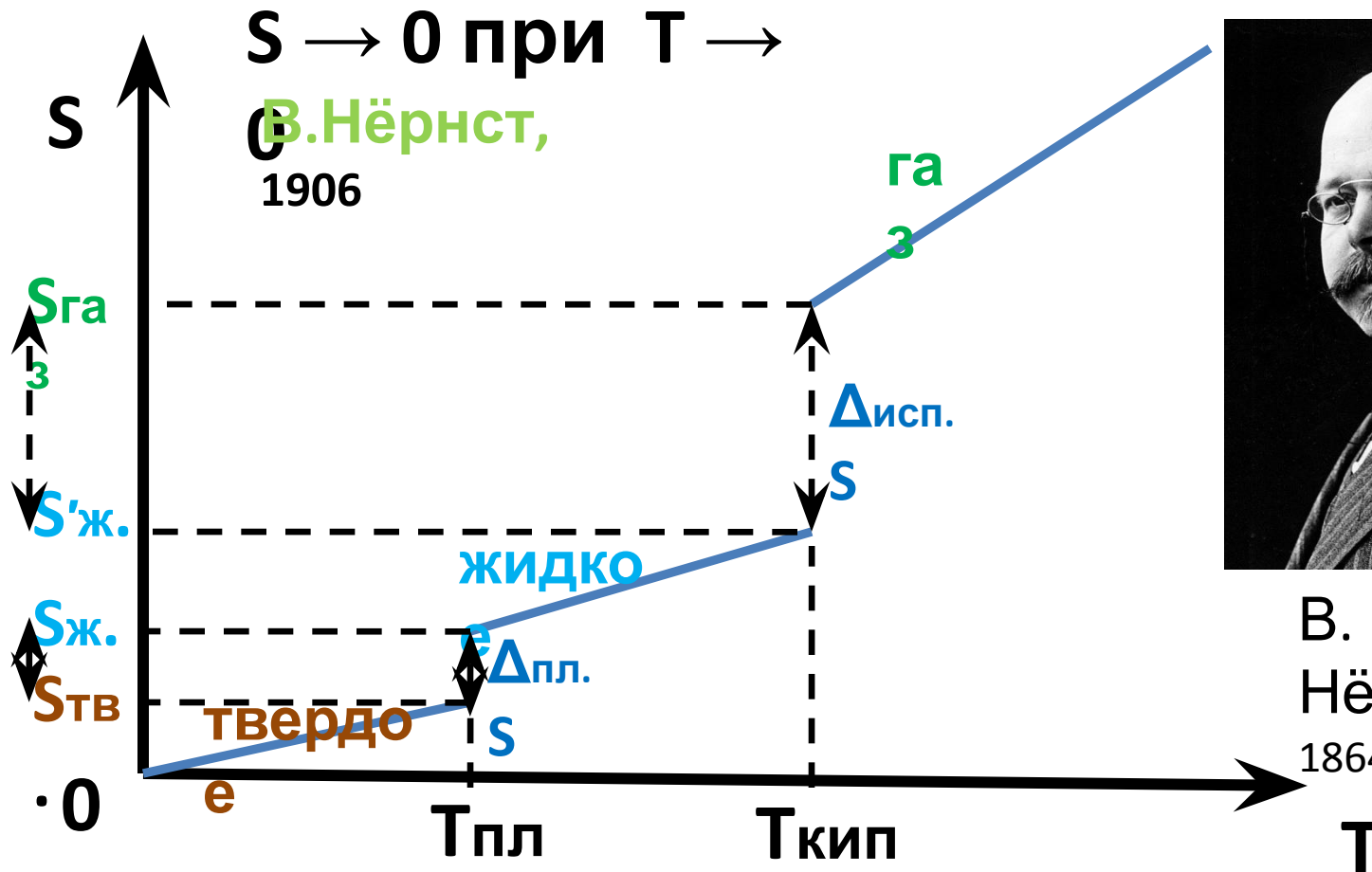


**Дж.  
Максвелл  
1831 - 1879**

# 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  $\Delta S$  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;

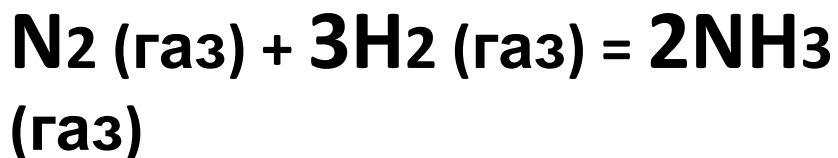
$\Delta G = 0$  равновесие;

$\Delta G > 0$  процесс запрещён.

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

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

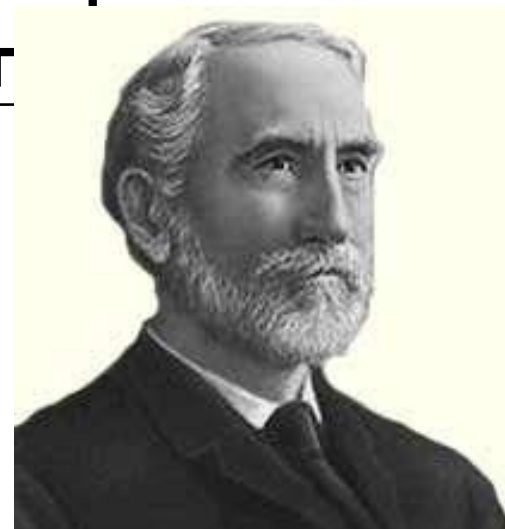
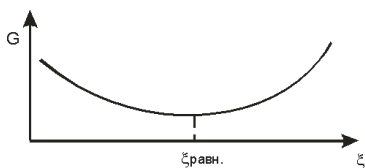
$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$



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

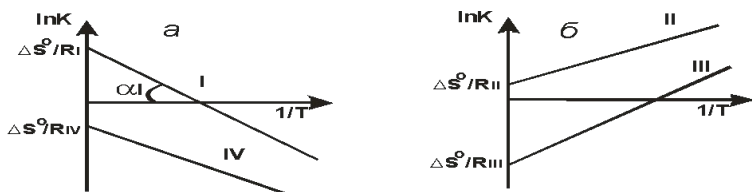
# Критерии равновесия для изобарно-изотермических процессов

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



Дж. Гиббс 1839 -  
1903

# Влияние $T$ на положение равновесия и $K$ . Принцип Ле Шателье



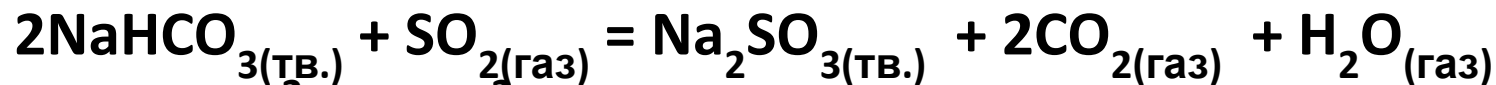
$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT = -\Delta_r H^\circ / RT + \Delta_r S^\circ / R$$

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

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

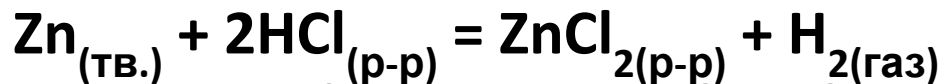
$$\Delta_r H^\circ = RT_1 T_2 (\ln K_2 / K_1) / (T_2 - T_1)$$

# 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.

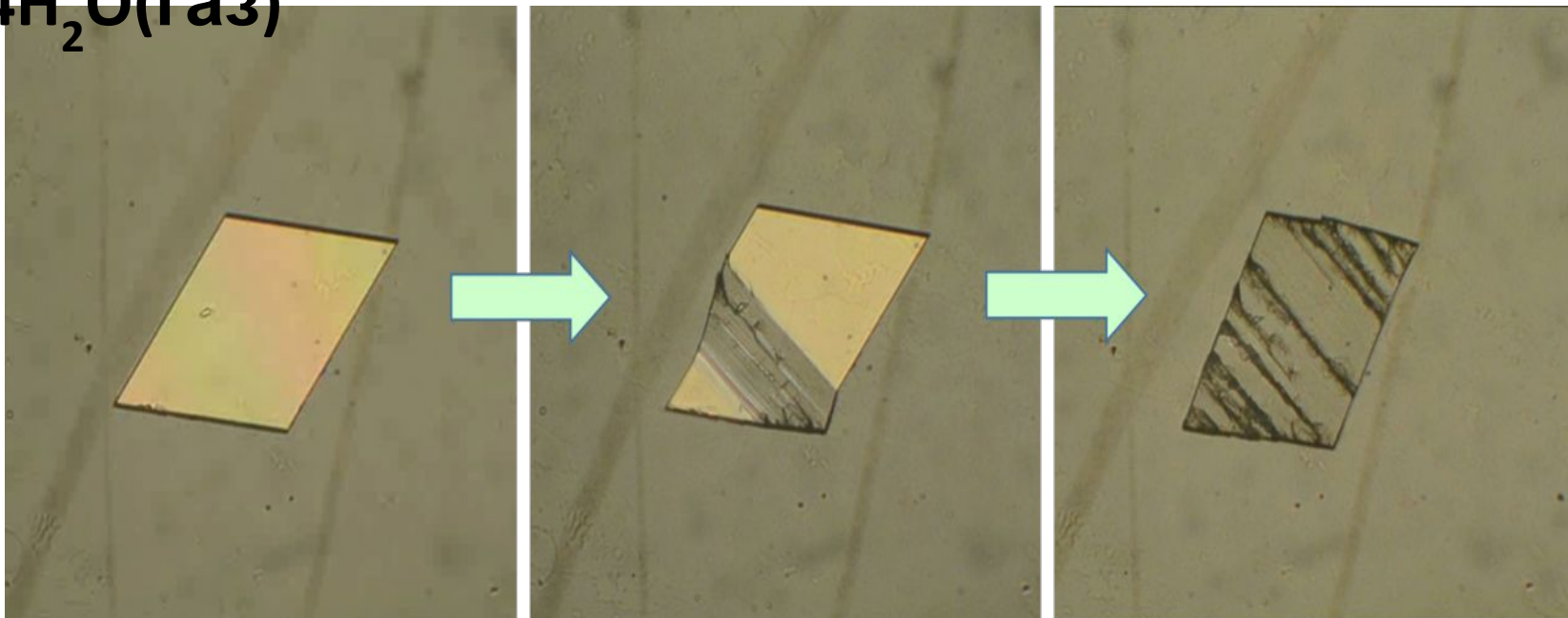
Главная опасность – его способность влиять на генетический статус живых организмов.

ПХА – тв.

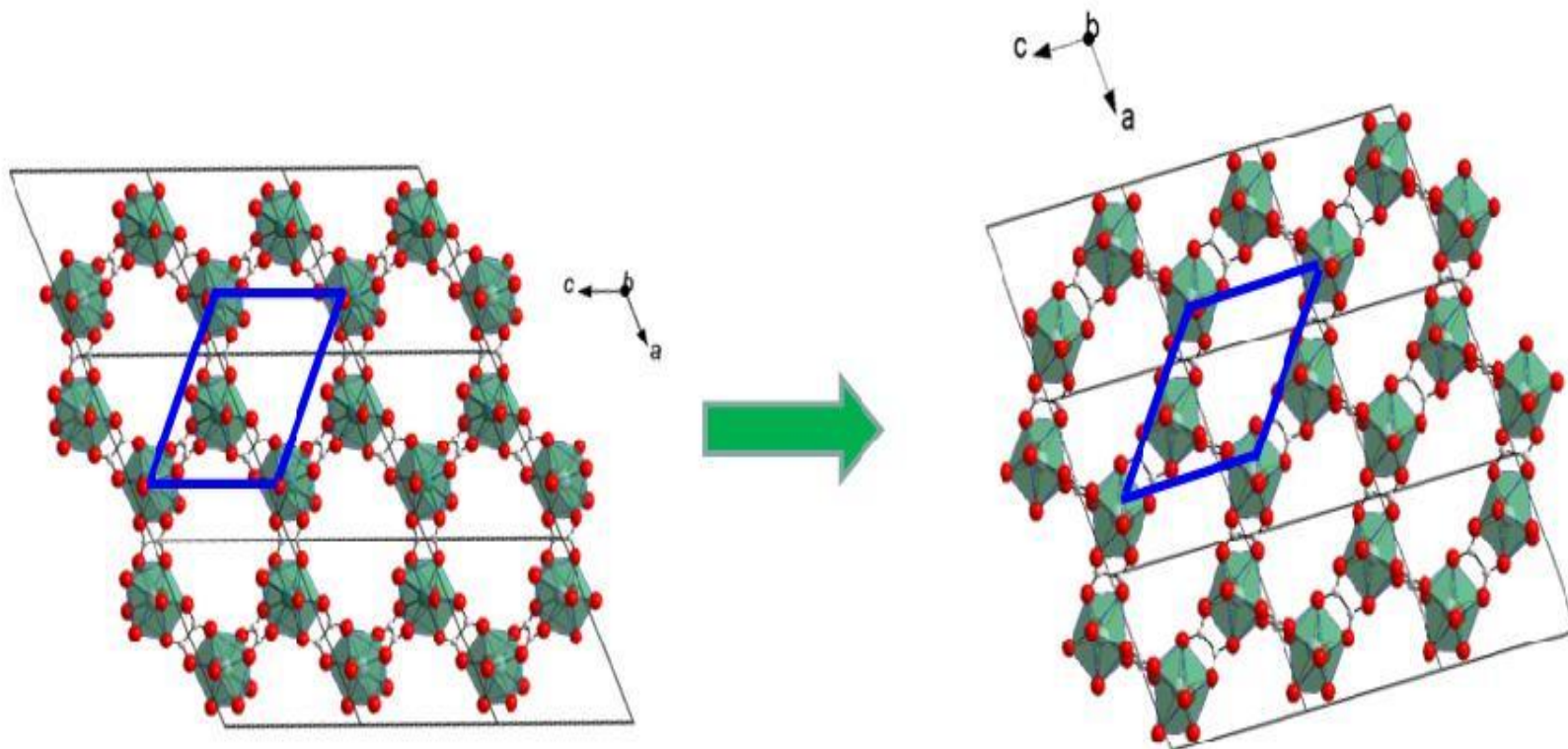




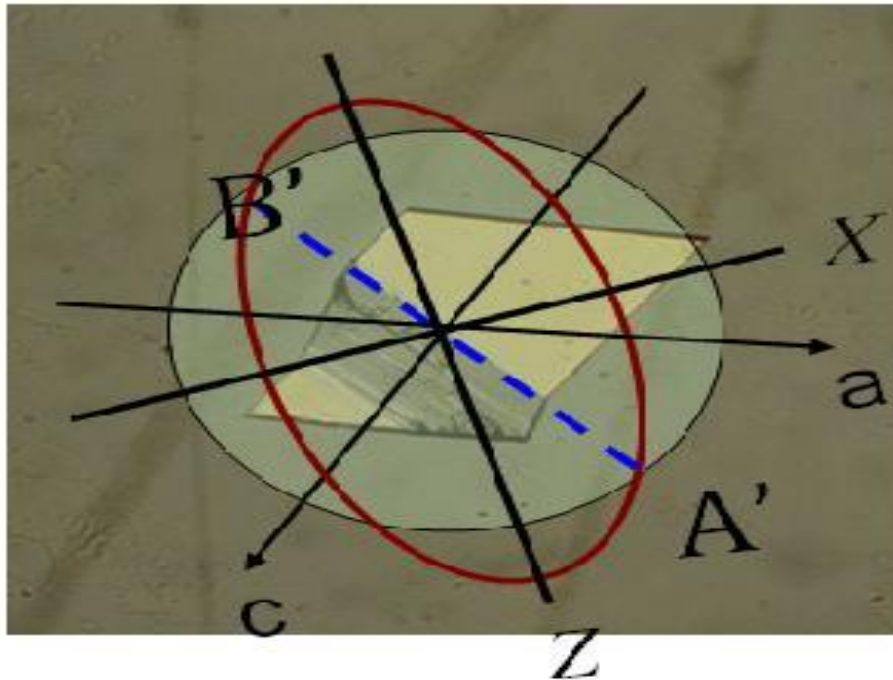
Реакция  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O = Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O + 4H_2O(\text{газ})$



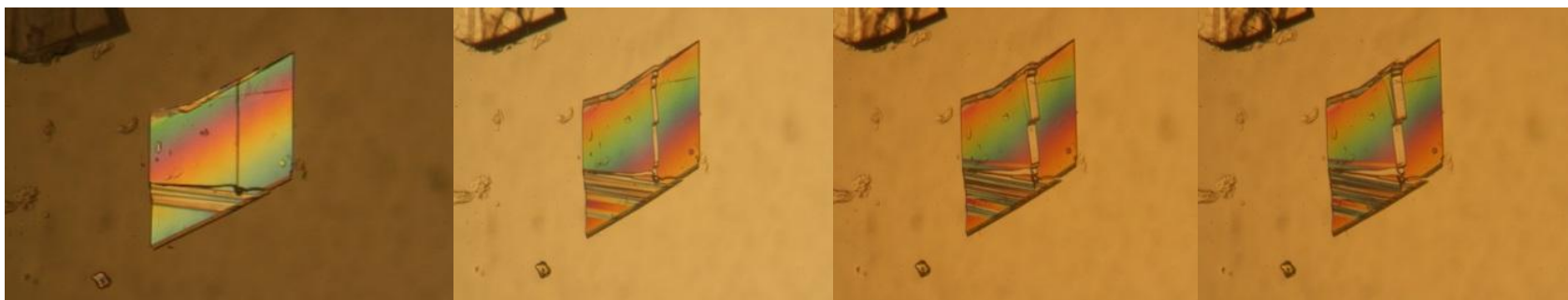
Изменение формы кристалла  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  при дегидратации на воздухе



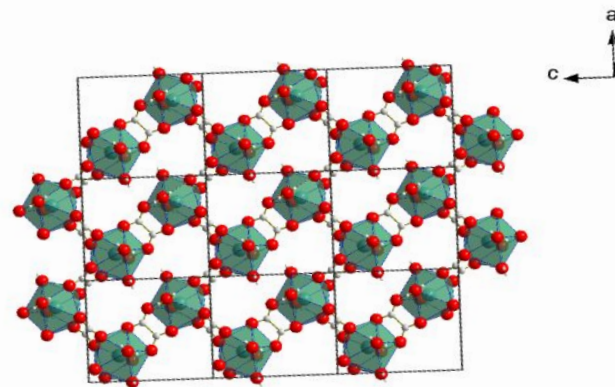
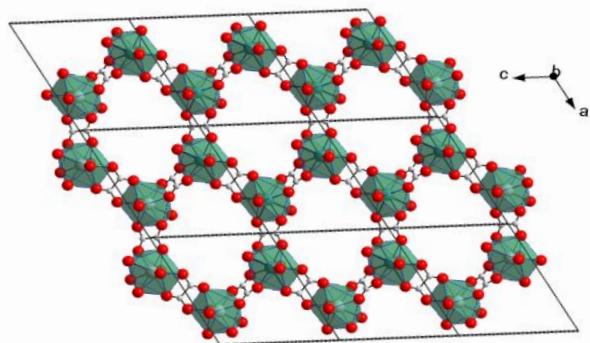
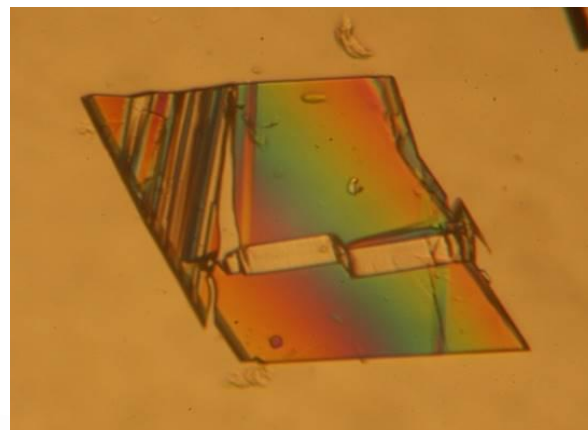
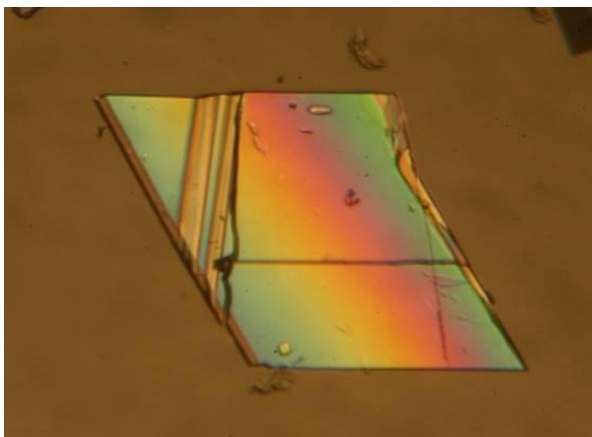
**Структурное превращение при дегидратации  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  на воздухе**



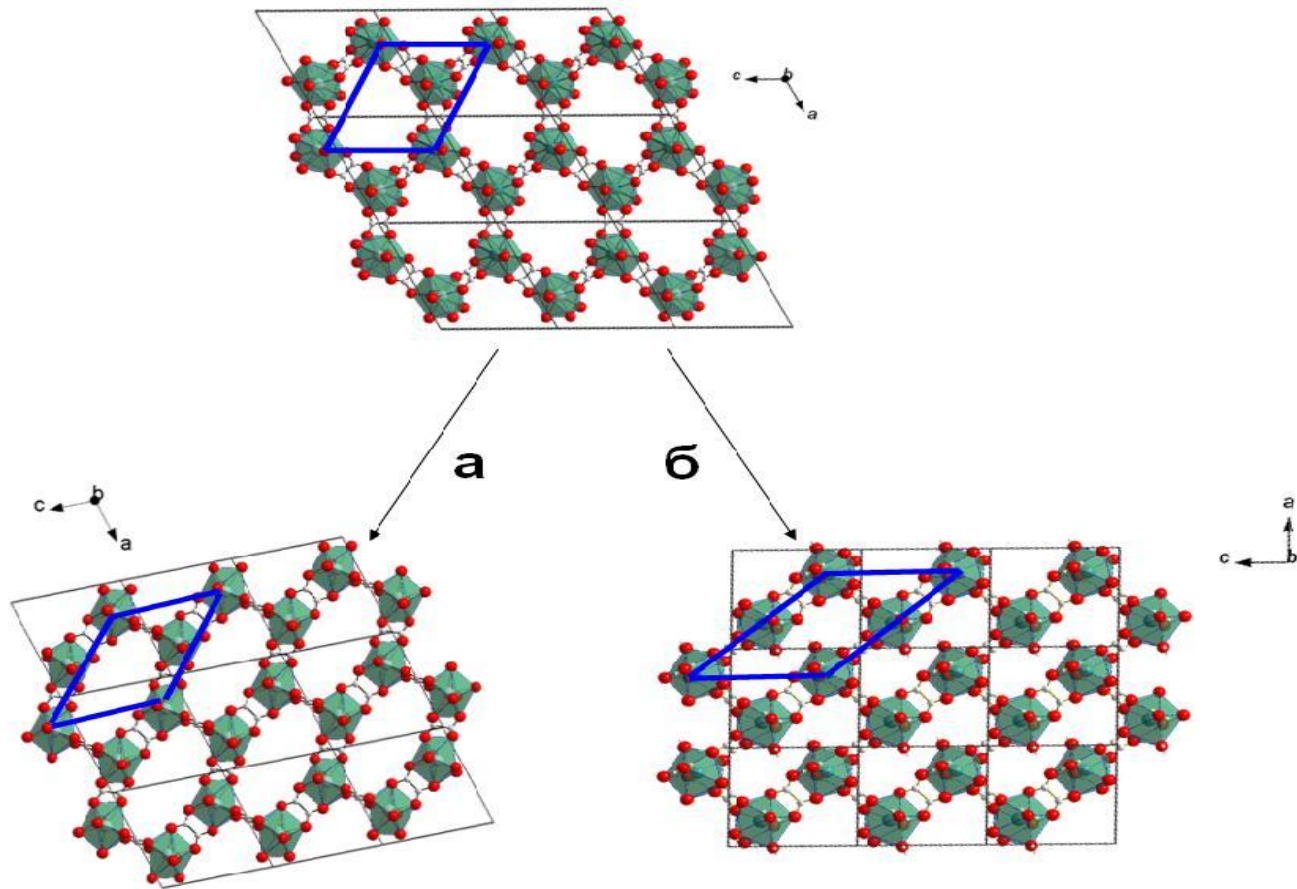
**Положение инвариантной плоскости и межфазной границы превращения**



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  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$**



**Два типа структурного превращения при дегидратации декагидрата:**

**а – образование триклинного гексагидрата,**

**б – образование моноклинного гексагидрата**