

# Лекция 4

**Закон Гесса.**

**Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.**

**Второй закон термодинамики. Энтропия.**

**Аксиоматика первого и второго законов термодинамики.**

# Лекция 3.

**Теплота, работа и изменение внутренней энергии для различных процессов в идеальном газе**

**Энтальпия. Вычисление изменений внутренней энергии и энтальпии из опытных данных.**

**Теплоты реакций  $Q_v$  и  $Q_p$ .**

**Стандартные энтальпии химических реакций.**

1 балл

Первый закон термодинамики утверждает, что внутренняя энергия постоянна

1. В любой системе. 2. В закрытой системе 3. В открытой системе  
4. В изолированной системе 5. Систем с постоянной энергией не существует.

Может быть несколько правильных ответов. Указать все!

1 балл

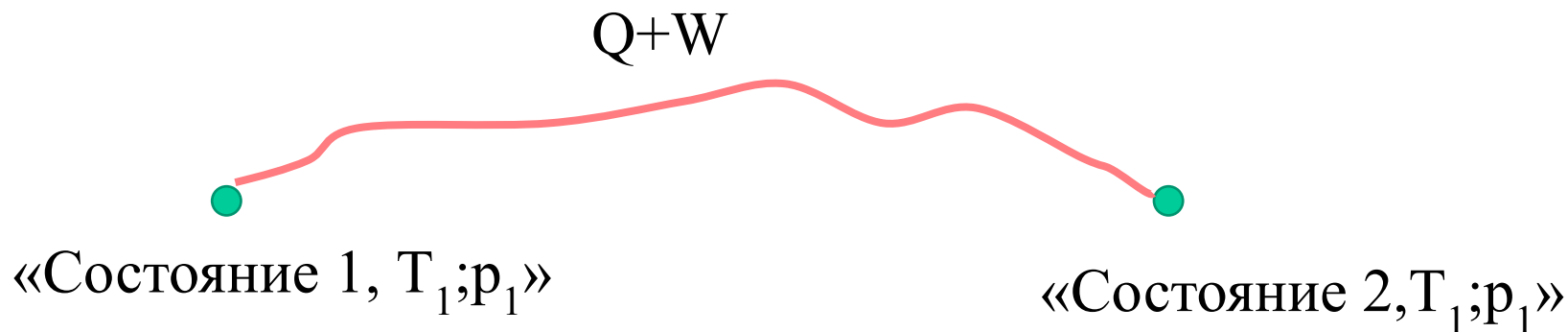
Выражение  $\delta Q + \delta W = dU$

- 1) Это первый закон термодинамики для изолированных систем
  - 2) В закрытой системе сумма  $\delta Q + \delta W$  совпадает с полным дифференциалом.
- 

- 3) Интеграл  $\int_1^2 \delta Q$  всегда больше нуля
  - 4) Интеграл  $\int dU$  по любому замкнутому контуру равен нулю
- 

Может быть несколько правильных ответов. Указать все!

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН и ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ



$$\Delta U_{2 \leftarrow 1} = U(2) - U(1)$$

$$\Delta H_{2 \leftarrow 1} = H(2) - H(1)$$

«Состояние 1» - реагенты реакции;

«Состояние 2» - продукты реакции.

# ЭНТАЛЬПИЯ.

У любой системы существует функция состояния, называемая *энтальпией*,  $H$ .

$$H = U + pV;$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$\Delta H_{2 \leftarrow 1} = \Delta U_{2 \leftarrow 1} + \Delta(pV)_{2 \leftarrow 1}$$

$$\Delta H_{2 \leftarrow 1} = Q - \int_1^2 p_{\text{внеш}} dV + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ $Q_V$ и $Q_p$

$$\Delta U_{2\leftarrow 1} = Q + W = Q - \int_1^2 p_{\text{внеш}} dV = Q_V$$

$$V = \text{const} \quad \Delta U_{2\leftarrow 1} = Q_V$$

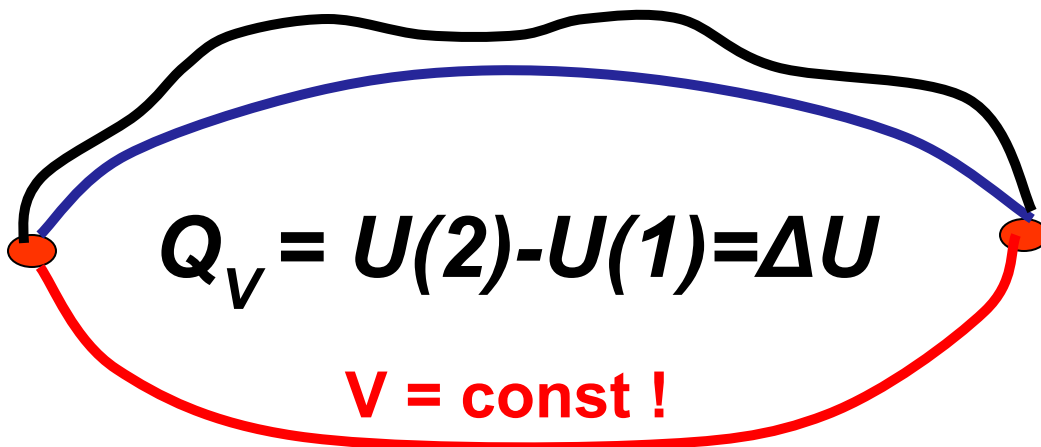
$$\Delta H_{2\leftarrow 1} = Q - \int_1^2 p_{\text{внеш}} dV + p_2 V_2 - p_1 V_1 =$$

$$Q - p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) + p_2 V_2 - p_1 V_1 = Q_p$$

$$p_{\text{внеш}} = p_2 = p_1 = \text{const}; \quad \Delta H_{2\leftarrow 1} = Q_p$$

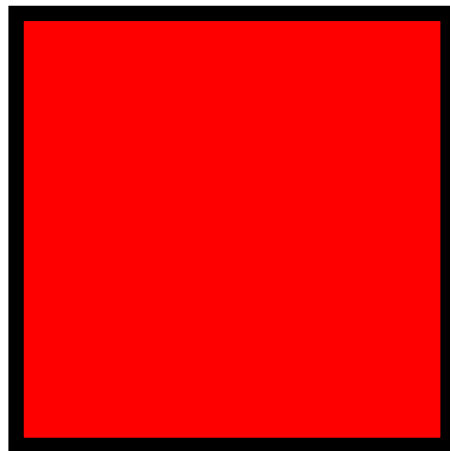
# Тепловой эффект $Q_V$

$T_1; p_1$   
(1),  
Реаг.



$T_1; p_1$   
(2),  
Прод.

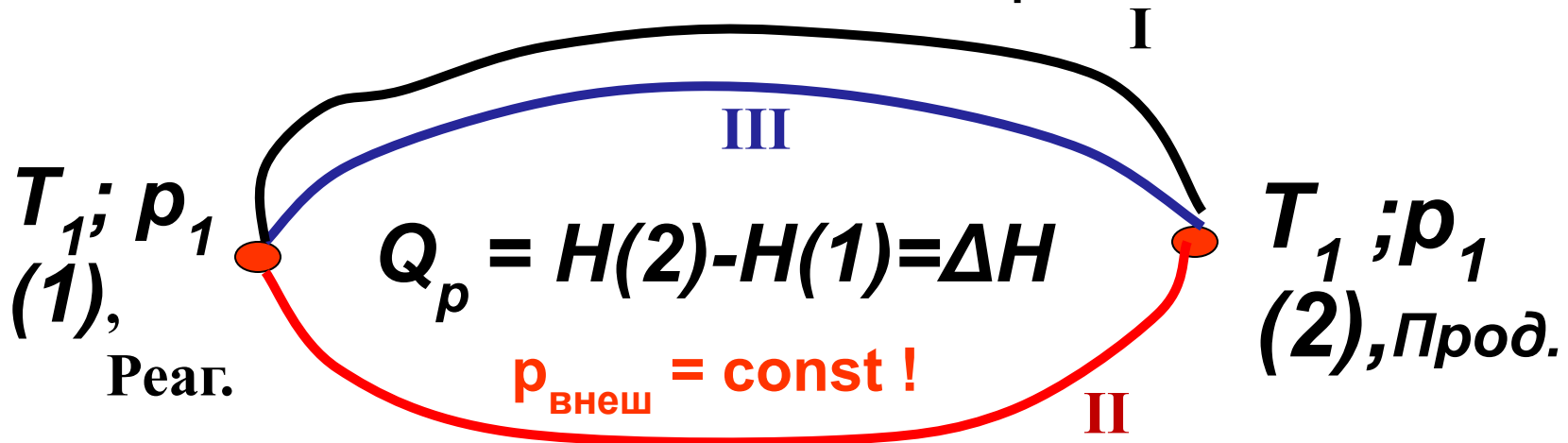
$T, p_{\text{внут}}, p_{\text{внеш}}, - \text{var};$   
 $V = \text{const} !$



$Q_V = U(II)$   
 $\Delta U(I) = \Delta U(II) = \Delta U(III)$   
 $Q_V(II) \neq Q(I) \neq Q(III)$



# Тепловой эффект $Q_p$



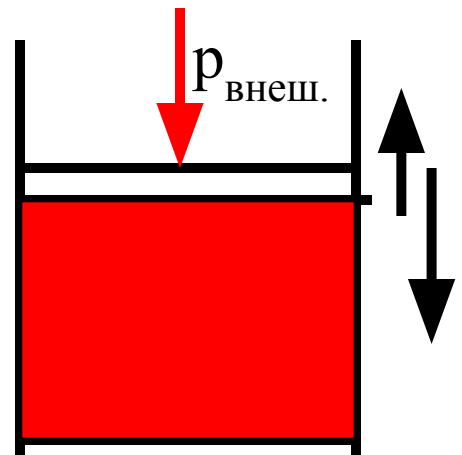
$T, p_{\text{внут}}, V, - \text{var};$   
 $p_{\text{внеш}} = \text{const}!$

$Q_p = \Delta H(\text{II})$

$\Delta H(\text{I}) = \Delta H(\text{II}) = \Delta H(\text{III})$

$Q_p(\text{II}) \neq Q(\text{I}) \neq Q(\text{III})$

$p_1 = p_1 = p_{\text{внеш}}$



Обычный «путь» в калориметрии

$$Q_V \Rightarrow \Delta U \Rightarrow \Delta H \Rightarrow \Delta H_T^0$$

# Связь $\Delta H$ и $\Delta U$ химической реакции.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (pV)_{\text{Прод.}} - (pV)_{\text{Реаг.}}$$

Для идеальных газов:  $pV = nRT$

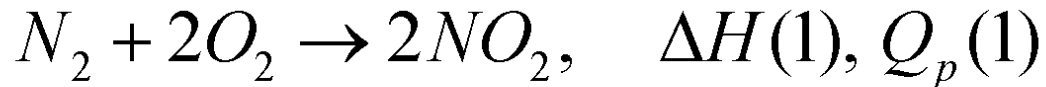
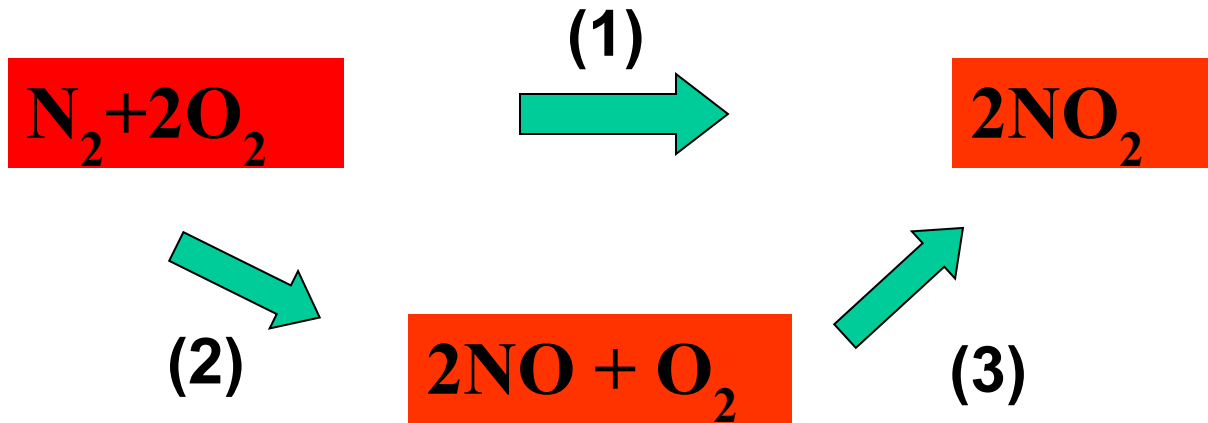
Для твердых и жидких:  $pV \approx 0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U + \Delta n \times RT$$

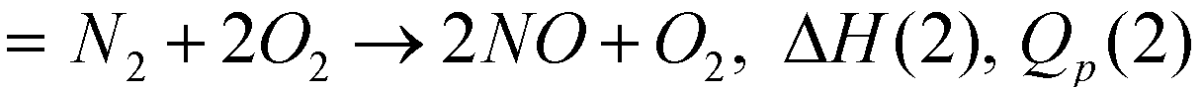
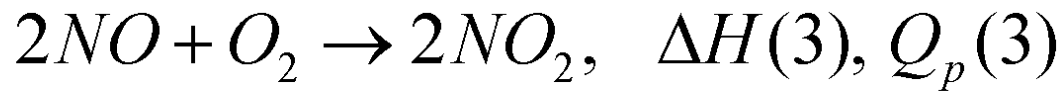
$\Delta n = n$  (продукты, газы) -  $n$  (реагенты газы)

Энтальпии реакций. Закон Гесса.

# Закон Гесса



—



$$\Delta H(2) = \Delta H(1) - \Delta H(3);$$

$$Q_p(2) = Q_p(1) - Q_p(3)$$

# Что такое закон Гесса ?

3 балла

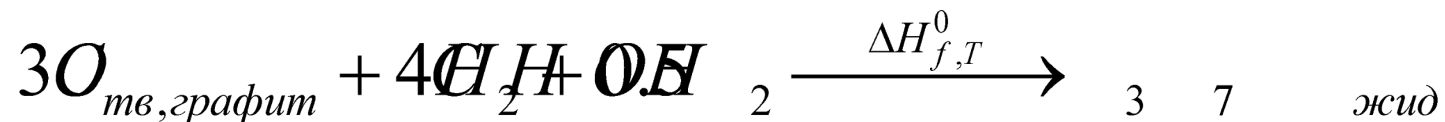
1. Энтальпия химической реакции не зависит от способа её проведения.
2. Теплота химической реакции не зависит от способа её проведения.
3. Тепловые эффекты химической реакции,  $Q_V$  и  $Q_p$ , не зависят от способа ее проведения.

# Энтальпии реакций, $\Delta H_{r,298K}^0$

Реакция....	$\Delta H_{r,298K}^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$3\text{K(тв)} + \text{Al(тв)} + 3\text{F}_2 = \text{K}_3\text{AlF}_6(\text{тв})$ <i>....образования</i>	-3347.0
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (ж)}$ <i>.....сгорания</i>	-890
$\text{FeF}_3 = \text{FeF}_2 + \text{F}$ <i>.....разрыва связи</i>	367

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Это энтальпии образования химических соединений из простых веществ:



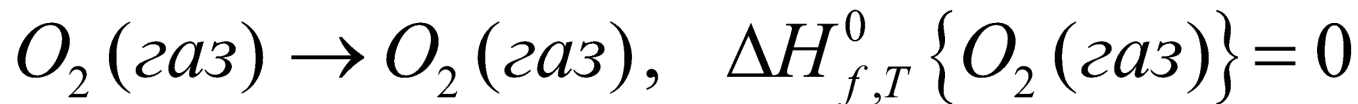
Простые вещества (элементы в своем естественном состоянии!):



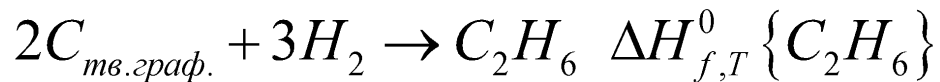
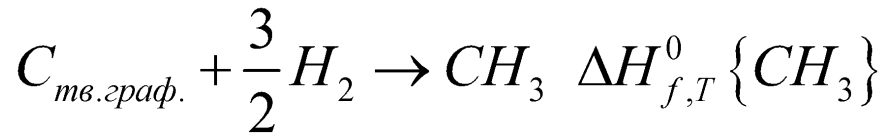


## ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпии образования простых веществ равны нулю:



Энтальпия любой реакции равна разности энтальпий образования продуктов и реагентов

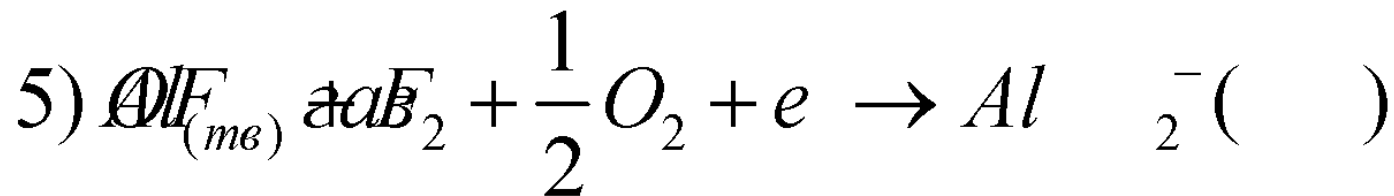
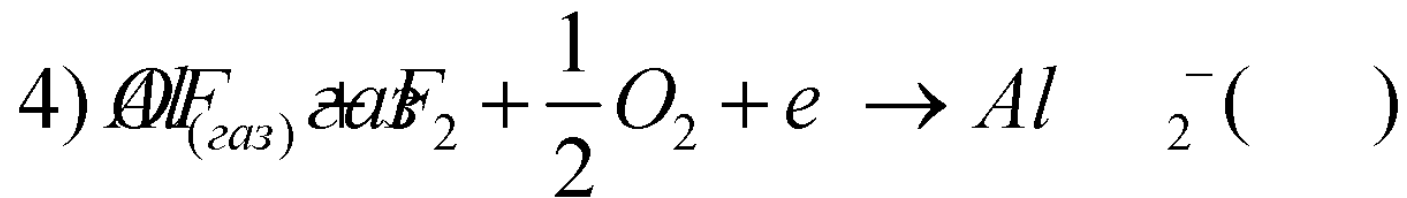
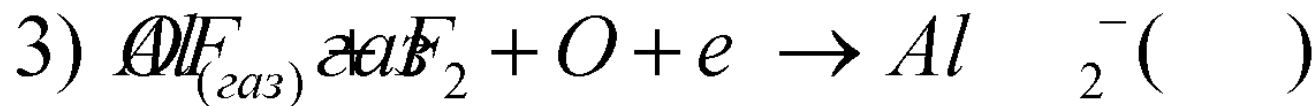
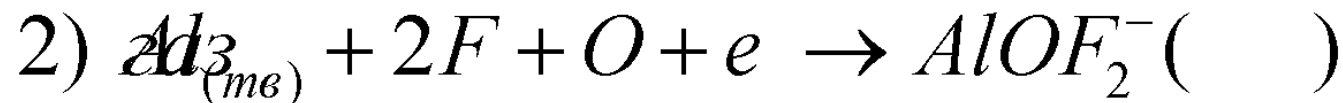
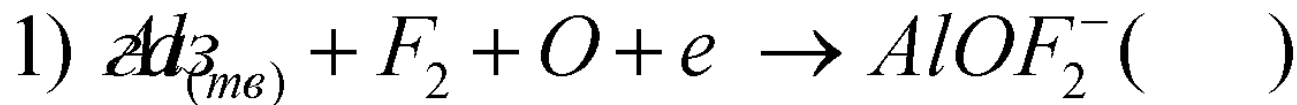


Энтальпии образования,  $\Delta H_{f,298K}^0$

Вещество	$\Delta H_{f,298K}^0$ моль <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O (ж)	-286.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49.0
C <sub>60</sub> (ТВ)	2334

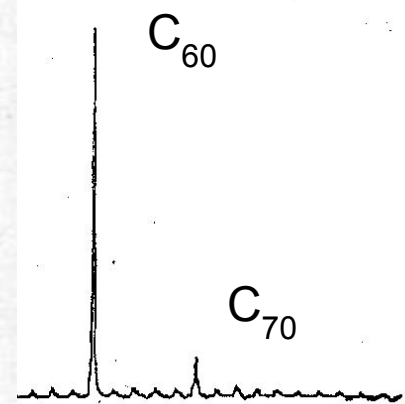
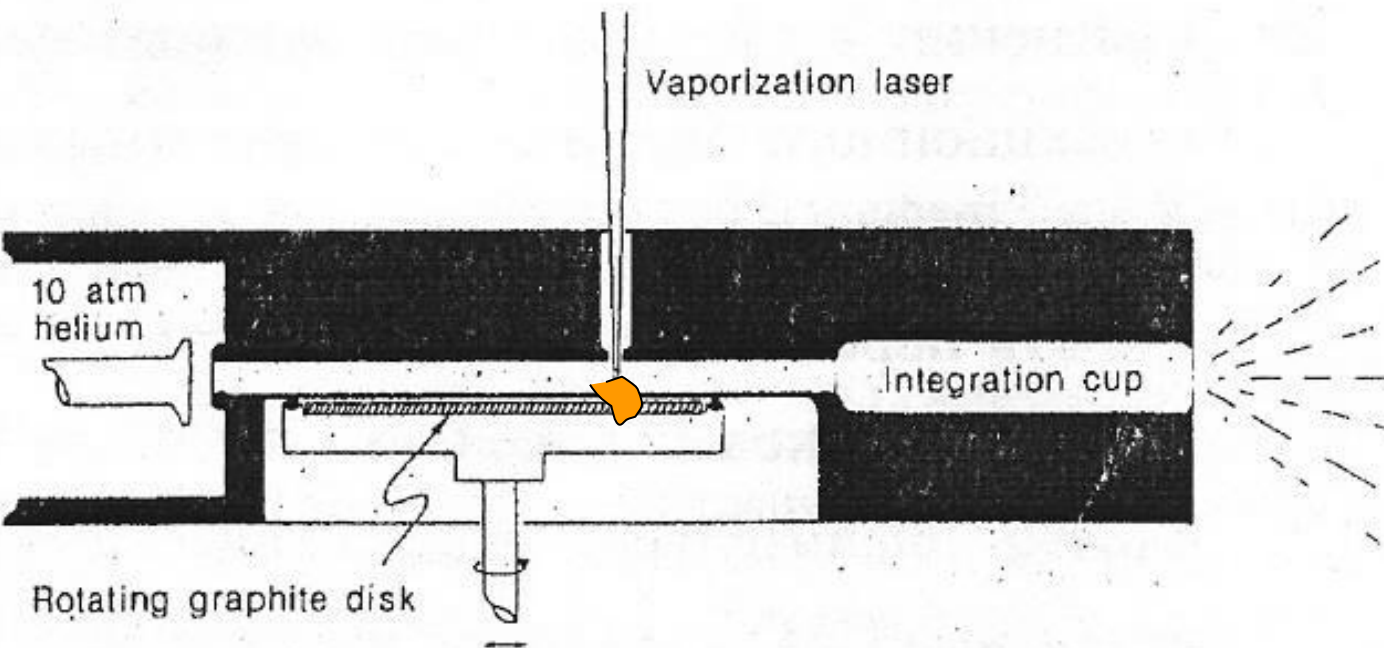
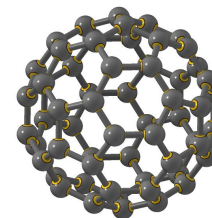
Какой реакции соответствует энтальпия  $\Delta H_{f,298K}^0(\text{AlOF}_2^-, \text{газ})$

1 балл

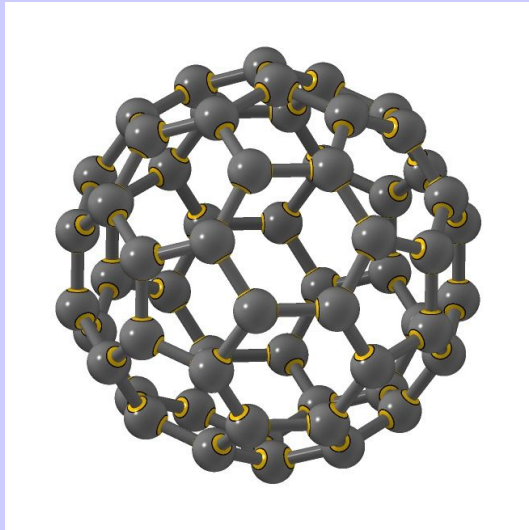


## C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene

H. W. Kroto\*, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl  
& R. E. Smalley

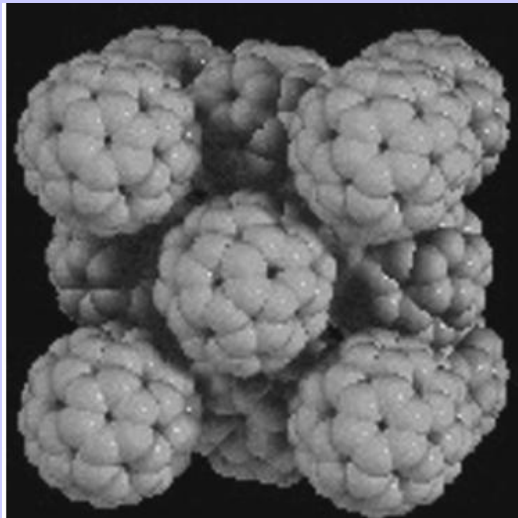


# Фуллерен (1985)



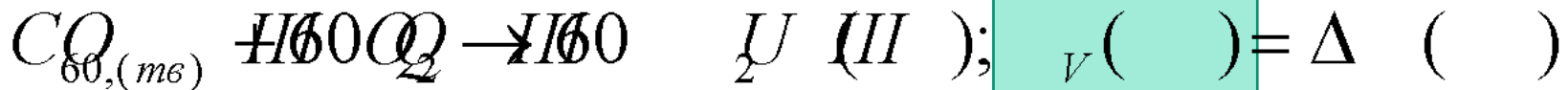
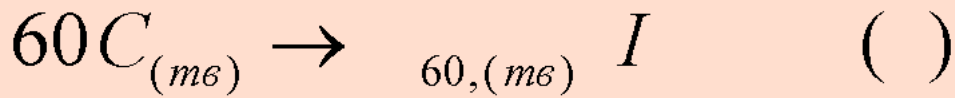
$C_{60}$

- ✓ Молекула,  $d = 0.7$  нм. Сфера, полая внутри
- ✓ Образует обычный кристалл
- ✓ Наноматериал в растворах



Кристалл  $C_{60}$

# ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $C_{60}$



$$\Delta H(III) = \Delta U(III) + (m - n)RT - (pV)_{m60} \approx \Delta U(III)$$

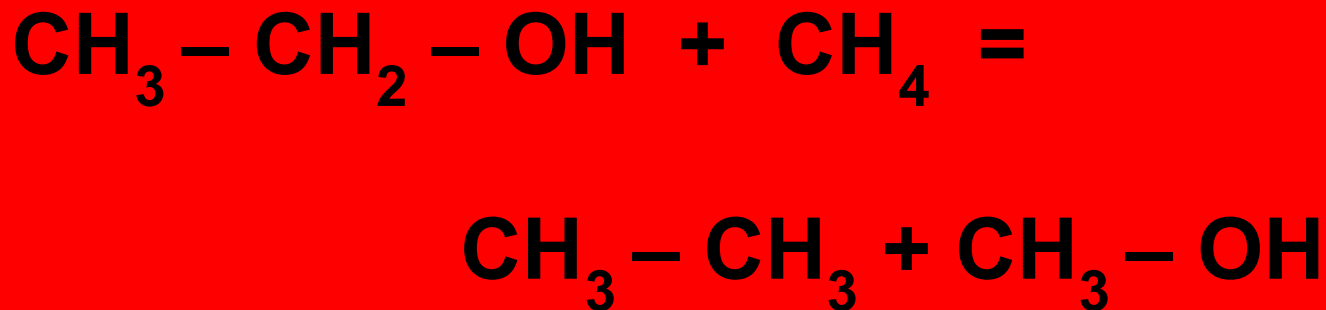
$$\Delta H(III) \approx \Delta U(III) = Q_V(III) = -25944 \quad /$$

$$\Delta H_{298K}(I) = \Delta H_{298K}(II) - \Delta H_{298K}(III) \approx$$

$$\approx \Delta H_{f,298K}(CO) \approx 2334 \quad /$$

$$\left( \frac{pV}{C_{60,m6}} \right)_{C_{60,m6}} \text{ моль } 122 \quad /$$

# Точность квантовомеханического расчета: Изодегидрическая реакция



9 связей *C - H*, 1 связь *C-O, O-H, C-C*

Точность эксперимента: 0.5-1 % от величины  $\Delta H$

Точность расчета: 1-3 % от величины  $\Delta H$

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



ЧТО ТАКОЕ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $c_p$  ?

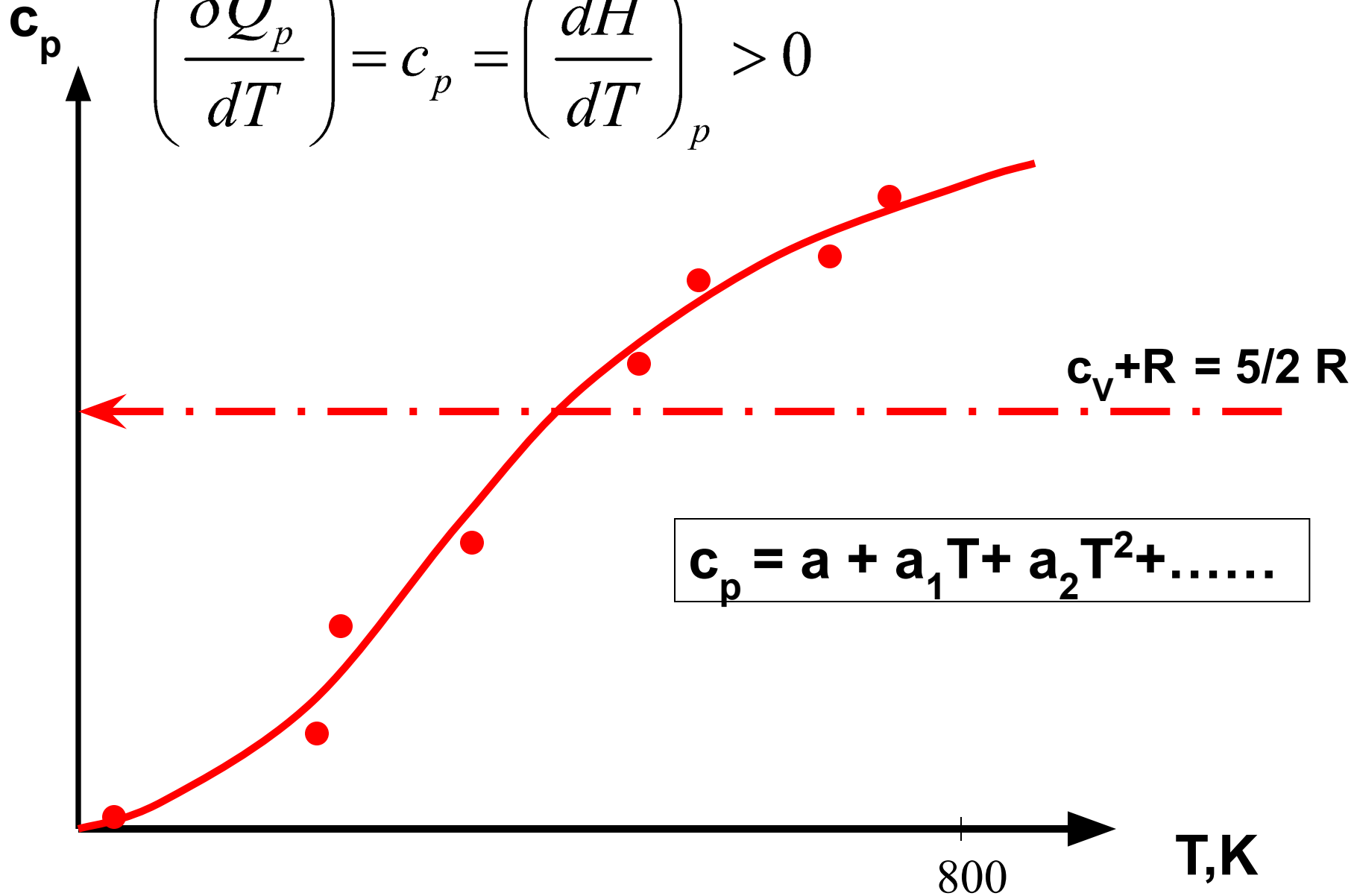
$$H = U + pV; \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

$$\delta Q_p = dU + pdV; \quad p = \text{const}; \quad \delta Q_p = d$$

$$c_p = \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

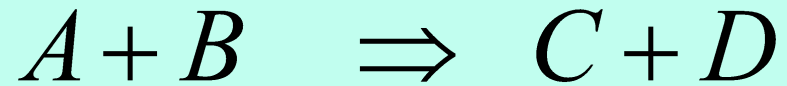
# Теплоемкость, $c_p$

$$c_p = \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right) = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p > 0$$



# Температурная зависимость энтальпий реакций (1) и (2)

## Закон Кирхгофа.



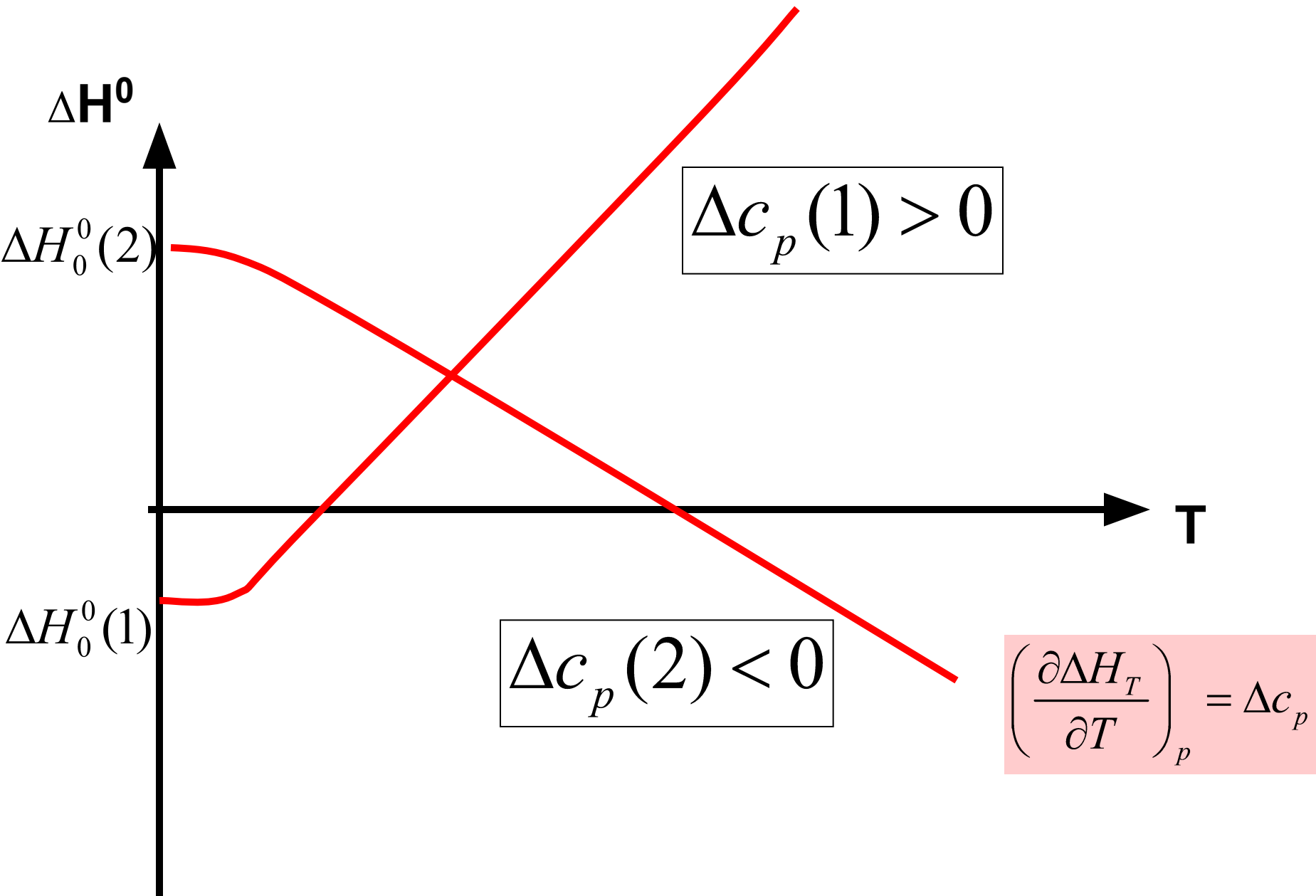
$$\Delta H_{p-цмш} = H_C + H_D - H_A - H_B;$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H_{p-цмш}}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (H_C + H_D - H_A - H_B)}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p$$

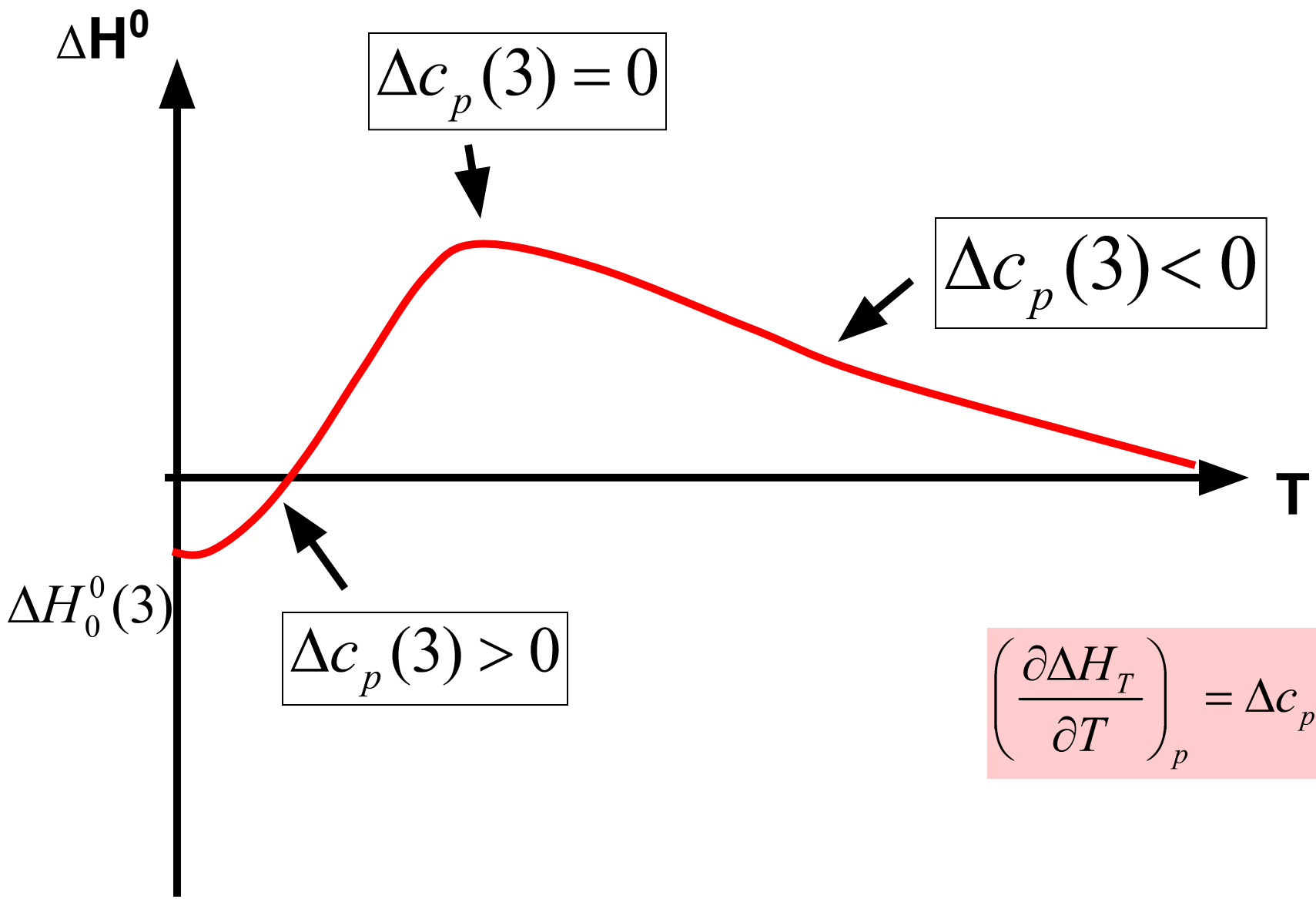
$$\Delta c_p = c_p(C) + c_p(D) - c_p(A) - c_p(B)$$

$$\Delta c_p = f(T, p)$$

# Температурная зависимость энтальпий реакций (1) и (2)



# Температурная зависимость энтальпий реакций (3)



## Энтальпия химической реакции, $\Delta H_T^0$

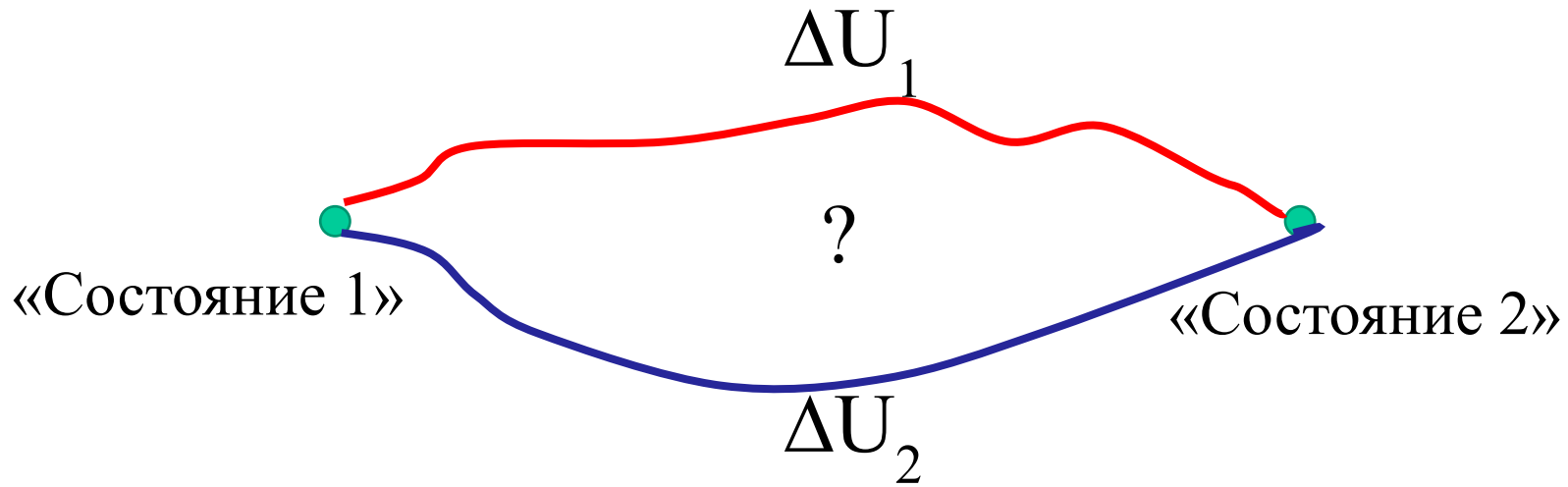
2 балл

- 1) Соответствует реакции, протекающей при постоянной температуре  $T$ ;
- 2) Растет с увеличением температуры  $T$ ;
- 3) Если реакция проходит при постоянном внешнем давлении - равна теплоте реакции;
- 4) Только при постоянном внешнем давлении не зависит от способа проведения реакции.
- 5) Равна  $\Delta U + \Delta nRT$ , где  $\Delta n$  – разница числа молей продуктов и реагентов.

Какие из этих утверждений – правильные ?

# ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

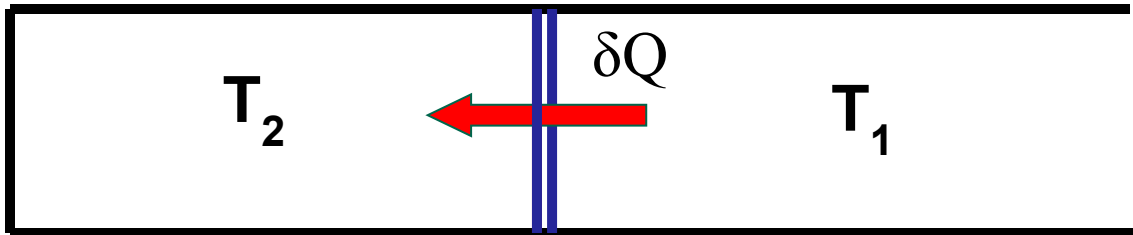


$$\Delta U_1 = - \Delta U_2$$

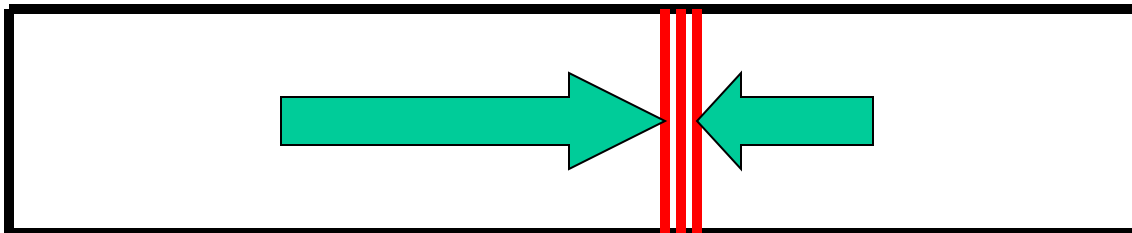


# Самопроизвольные процессы

$$T_1 > T_2$$



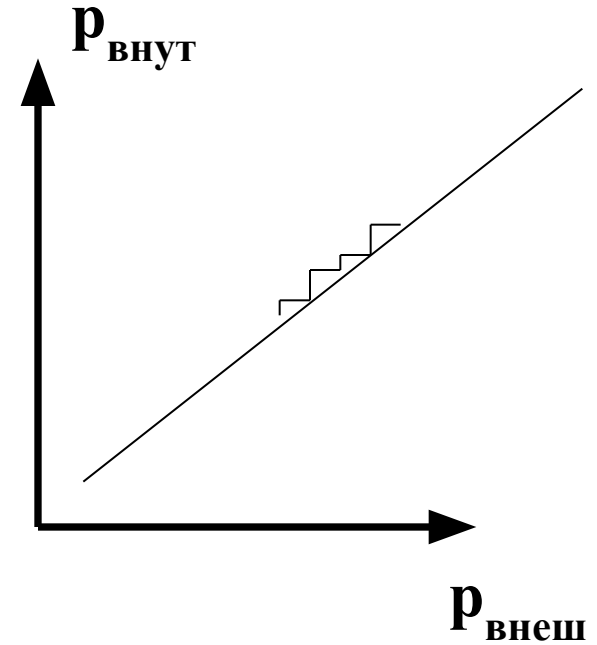
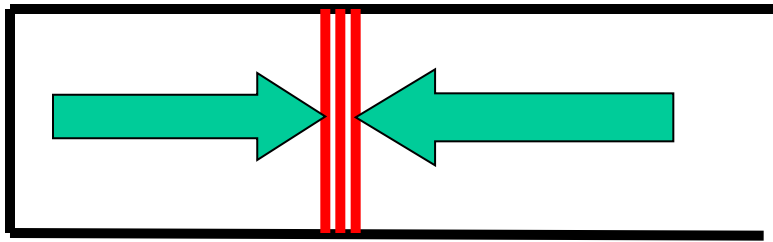
$$p_{\text{внут}} > p_{\text{внеш}} = p_2$$



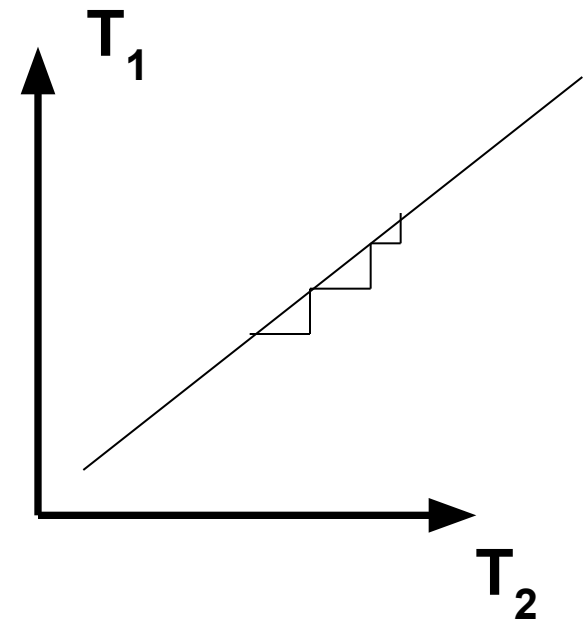
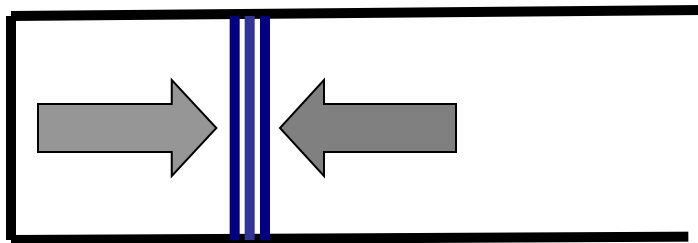
Время

# Квазистатические процессы

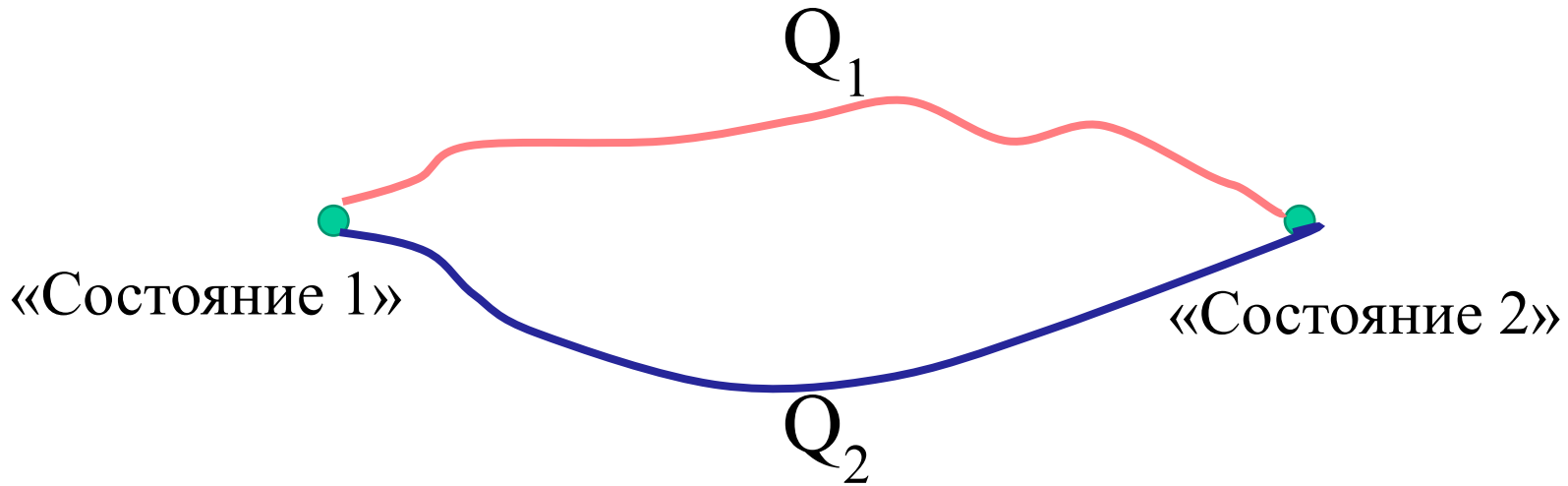
$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p, T = \text{const}$$



$$T_1 = T_2, V = \text{const}$$

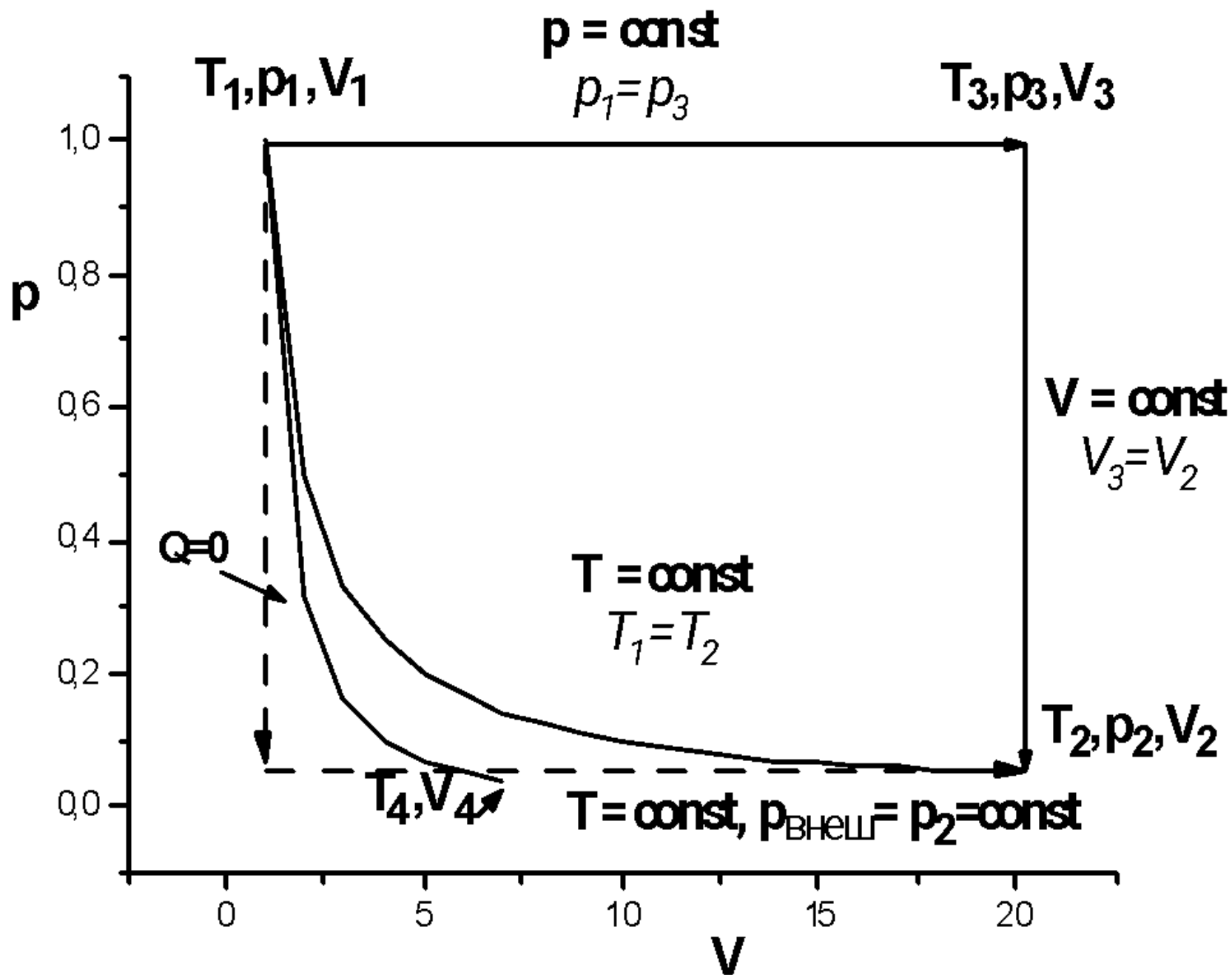


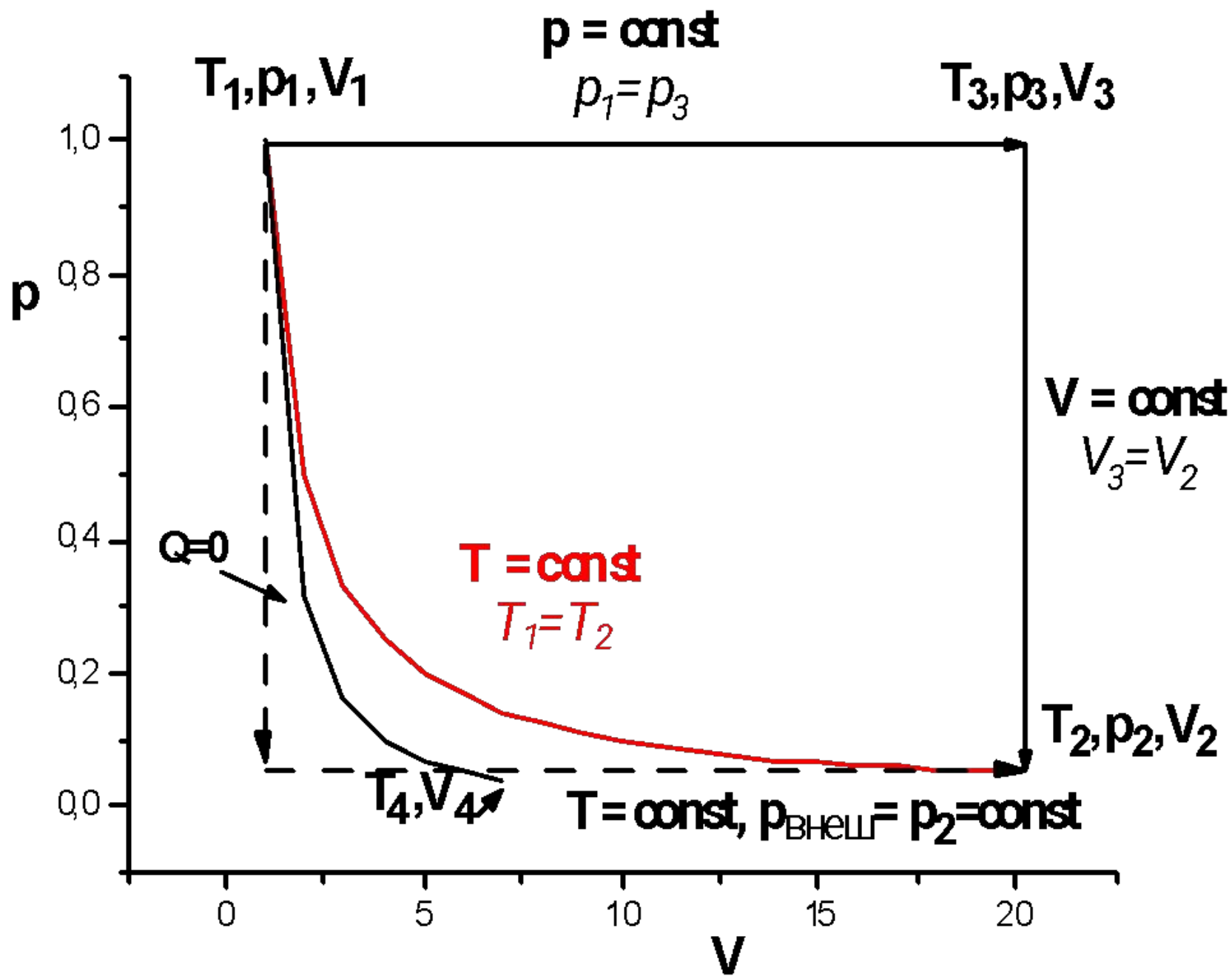
# ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ



$$Q_2 = \int_1^2 \delta Q_2 \neq Q_1 = \int_1^2 \delta Q_1$$

$$S \Rightarrow \delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad ?? \quad \Delta S_{2 \leftarrow 1} = \int_1^2 \frac{\delta Q_1}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_2}{T} \quad ???$$





# ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

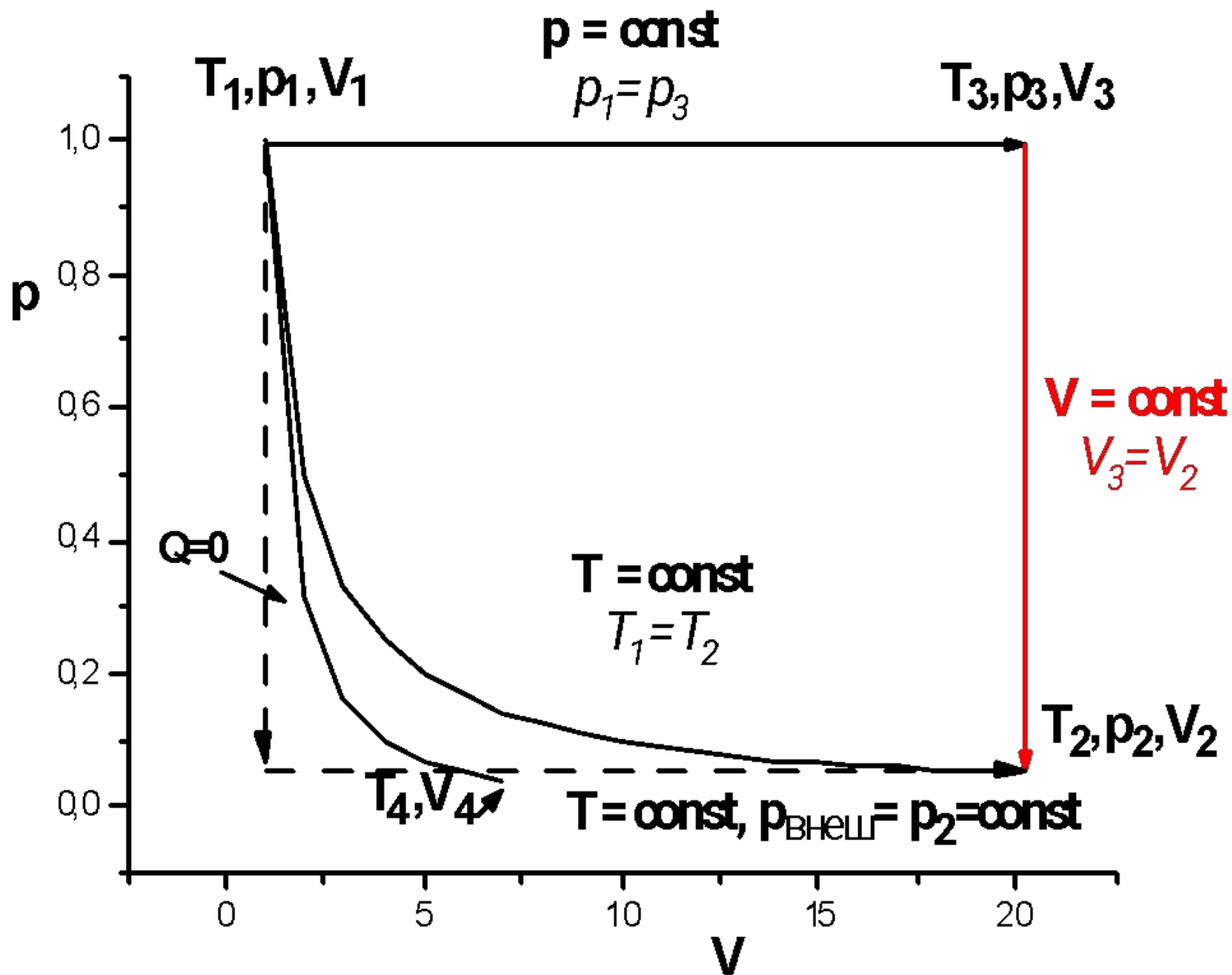
КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

$$\Delta U = 0 ; dU = \delta Q + \delta W ; \delta W = -\delta Q \qquad \delta W = -pdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Процесс	$Q(2 \leftarrow 1)$	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S(2 \leftarrow 1)$
T=const A □ B	$RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$





ИДЕАЛЬНЫЙ  
ГАЗ

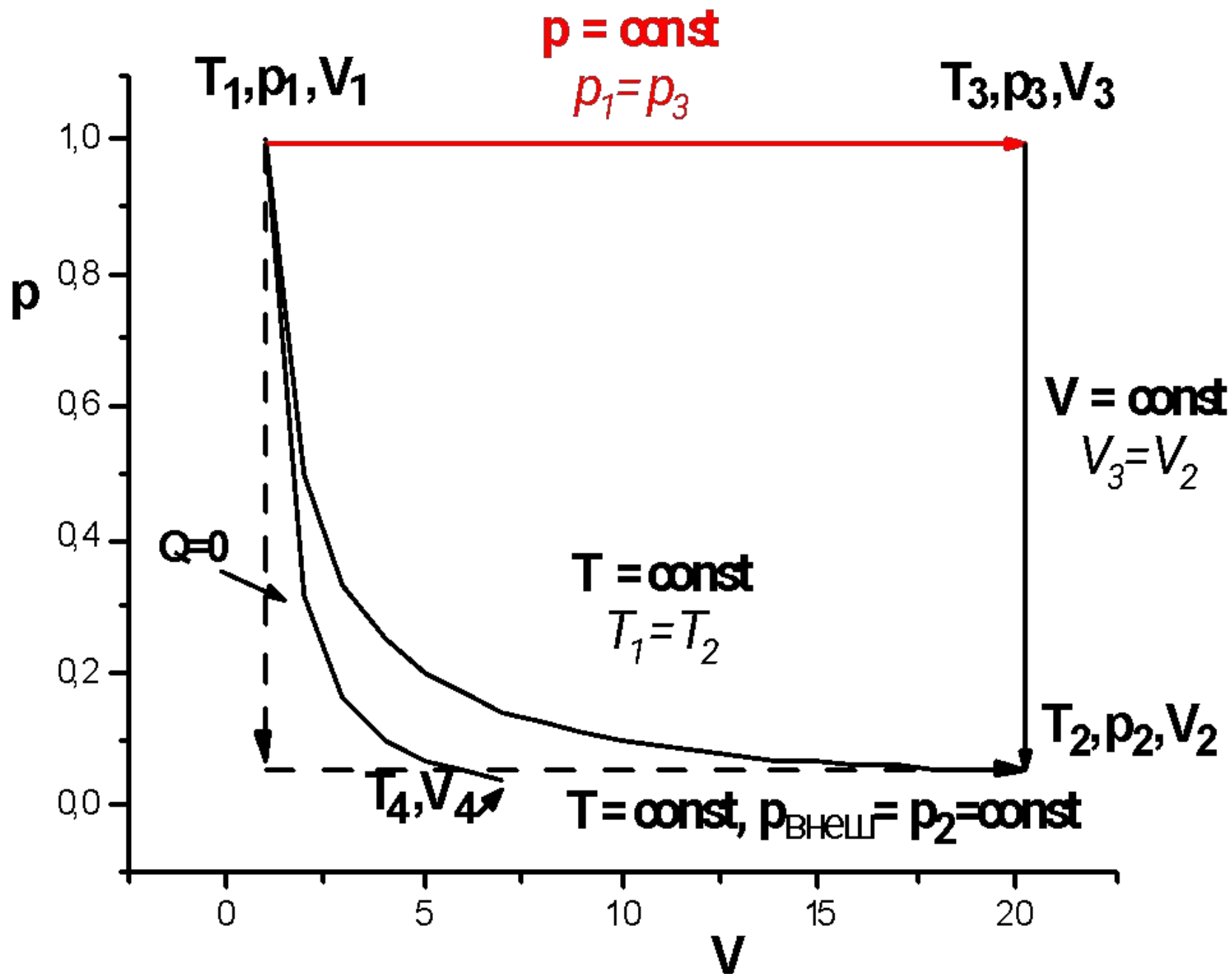
КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

$$dU = \delta Q + \delta W ; \quad \delta Q = c_V dT$$

$$Q = \int_{T_3}^{T_2} c_V dT = c_V (T_2 - T_3)$$

$$\Delta S = \int_{T_3}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_3}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT = c_V \int_{T_3}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_V \ln \frac{T_2}{T_3};$$

Процесс	$Q(2 \leftarrow 1)$	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S(2 \leftarrow 1)$
$V = \text{const}$ <span style="color: red;">3</span> $\square$ <span style="color: red;">2</span>	$c_V(T_2 - T_3)$	$c_V \ln \frac{T_2}{T_3}$



# ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

$$dU = \delta Q + \delta W ; \quad \delta Q = c_p dT$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_3} c_p dT = c_p (T_3 - T_1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{c_p}{T} dT = c_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_3}{T_1};$$

Процесс	$Q(2 \leftarrow 1)$	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S(2 \leftarrow 1)$
<p><math>p = \text{const}</math>  <math>1 \square 3</math></p>	$c_p (T_3 - T_1)$	$c_p \ln \frac{T_3}{T_1}$

Процесс	$Q$	$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$
<p>T=const</p> <p>1 □ 2</p>	$RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R \ln \frac{V_2}{V_1}$
<p>p=const</p> <p>1 □ 3</p>	$c_p (T_3 - T_1)$	$c_p \ln \frac{T_3}{T_1} = (c_v + R) \ln \frac{T_3}{T_1}$
<p>V=const</p> <p>3 □ 2</p>	$c_v (T_2 - T_3)$	$c_v \ln \frac{T_2}{T_3}$
<p>p=const+V=const</p> <p>1 □ 3 □ 2</p>	$R(T_3 - T_1)$	$R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

