

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 $\delta Q + \delta W = dU$

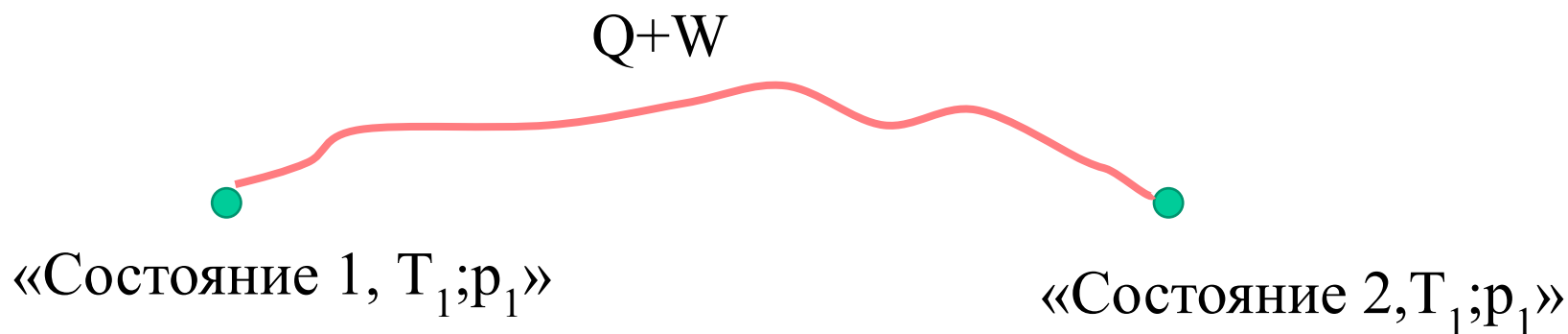
- 1) Это первый закон термодинамики для изолированных систем
 - 2) В закрытой системе сумма $\delta Q + \delta W$ совпадает с полным дифференциалом.
-

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

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

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

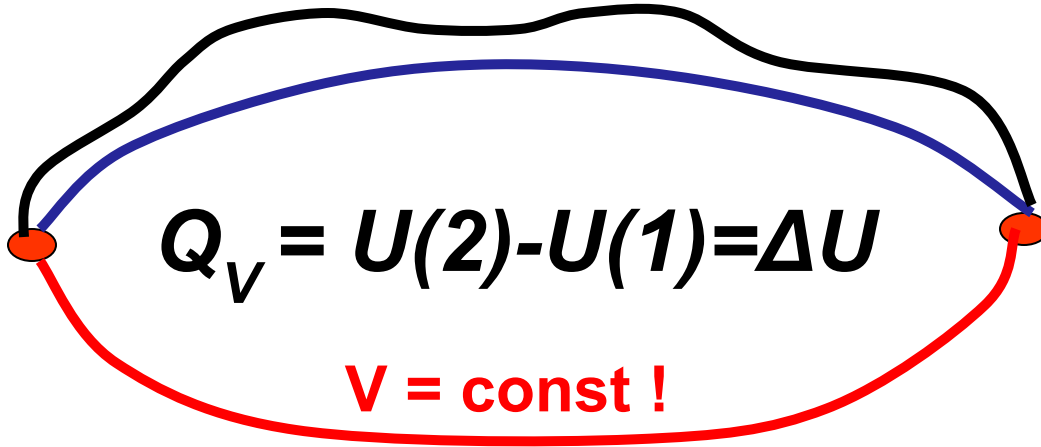
$$\Delta H_{2\leftarrow 1} = Q - \int_1^2 p_{\text{внеш}} dV + p_2 V_2 - p_1 V_1 =$$

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

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

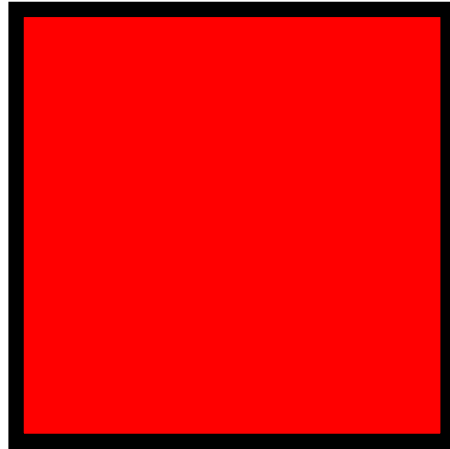
Тепловой эффект Q_V

$T_1; p_1$
(1),
Реаг.



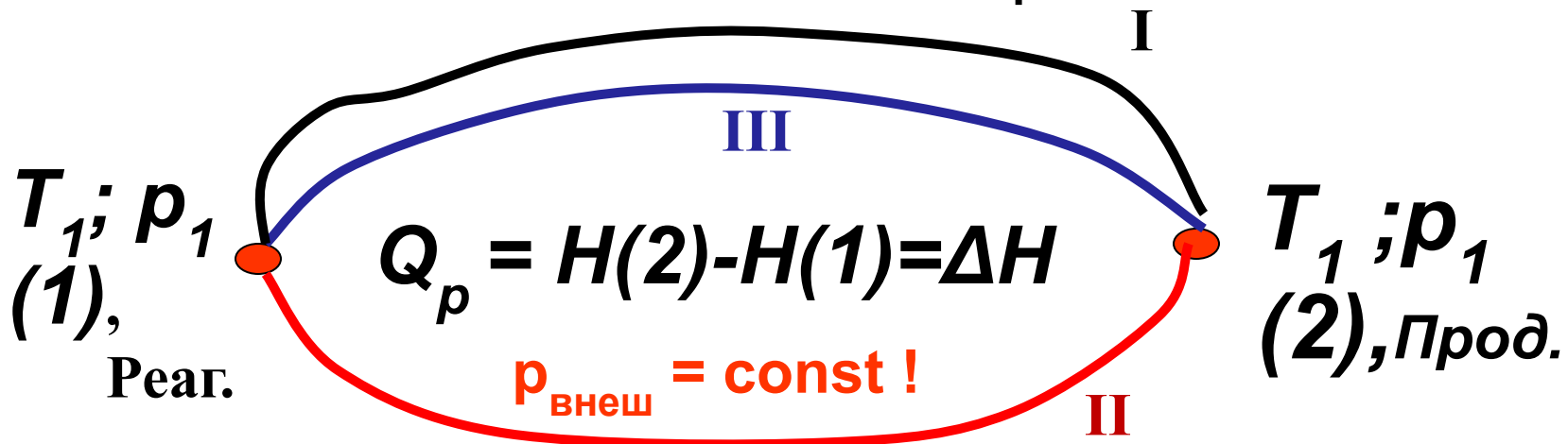
$T_1; p_1$
(2),
Прод.

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



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

Тепловой эффект Q_p



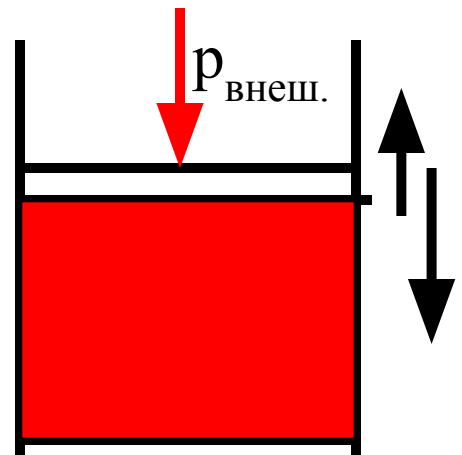
$T, p_{\text{внут}}, V, - \text{var};$
 $p_{\text{внеш}} = \text{const}!$

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

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

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

$p_1 = p_1 = p_{\text{внеш}}$



Обычный «путь» в калориметрии

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

Связь ΔH и ΔU химической реакции.

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

Для идеальных газов: $pV = nRT$

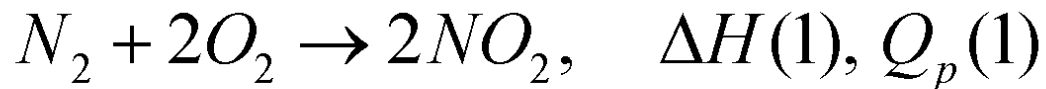
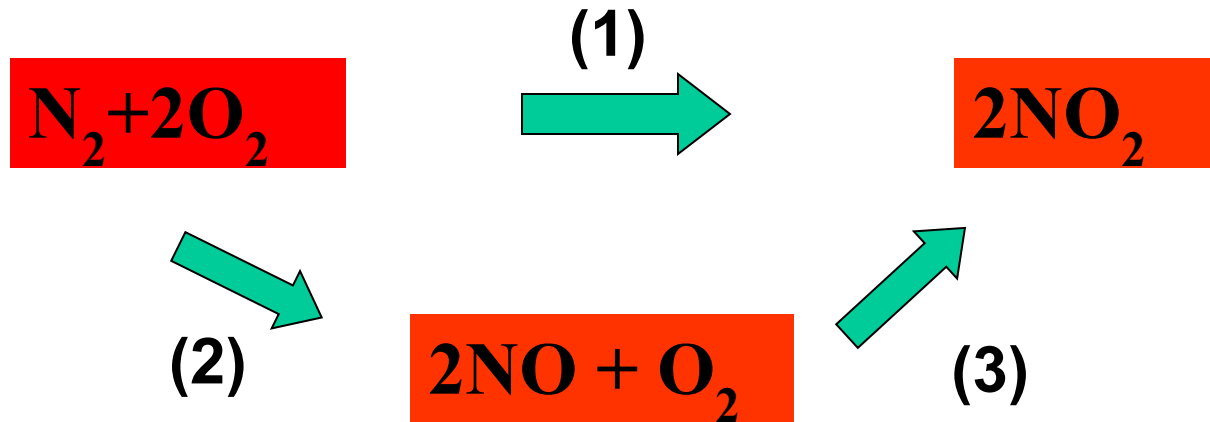
Для твердых и жидких: $pV \approx 0$

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

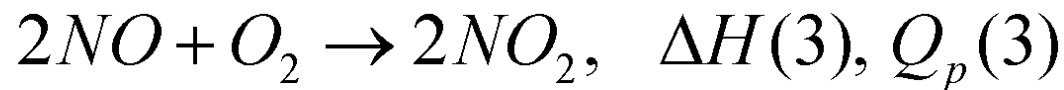
$\Delta n = n$ (продукты, газы) - n (реагенты газы)

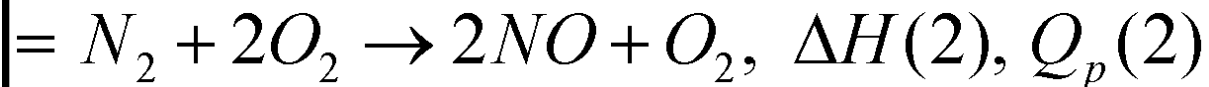
Энтальпии реакций. Закон Гесса.

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

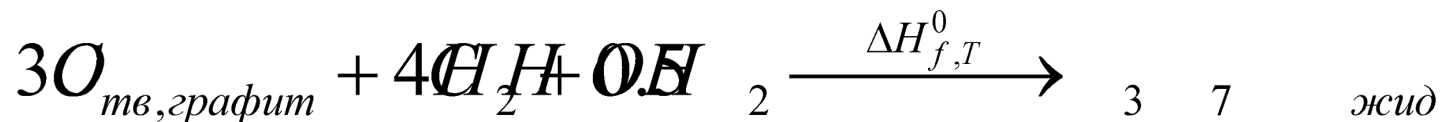
1. Энтальпия химической реакции не зависит от способа её проведения.
2. Теплота химической реакции не зависит от способа её проведения.
3. Тепловые эффекты химической реакции, Q_V и Q_p , не зависят от способа ее проведения.

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

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

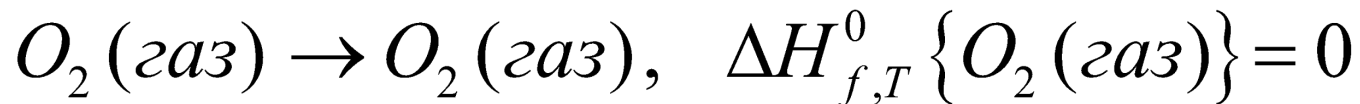


Простые вещества (элементы в своем естественном состоянии!):

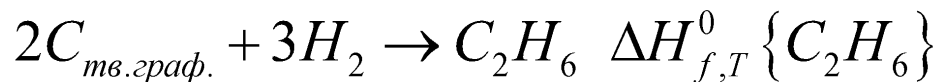
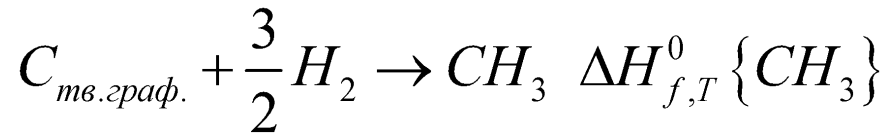
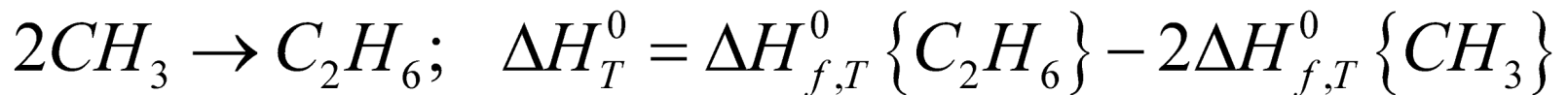


ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпии образования простых веществ равны нулю:



Энтальпия любой реакции равна разности энтальпий образования продуктов и реагентов

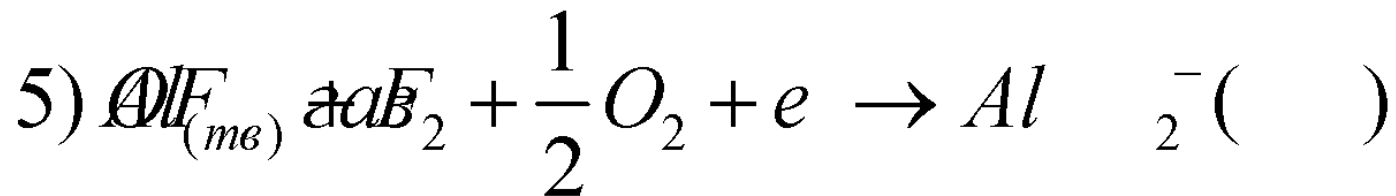
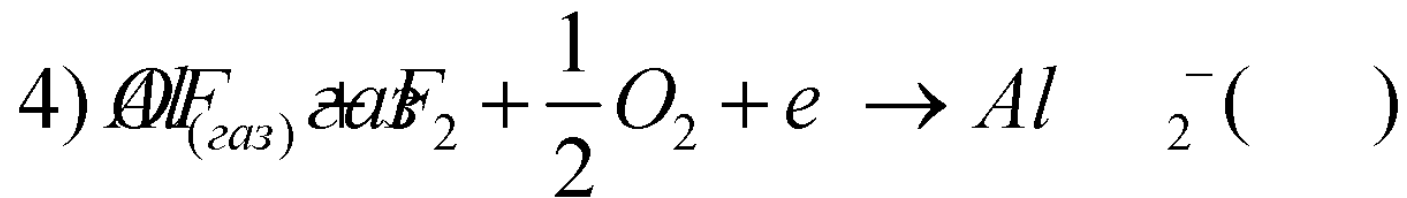
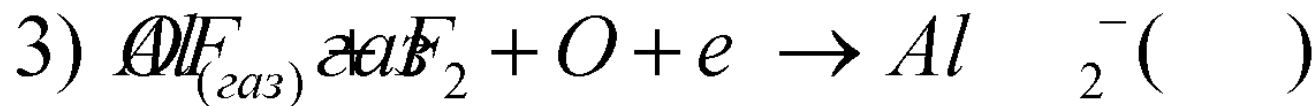
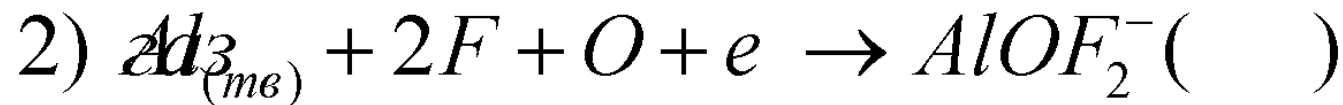
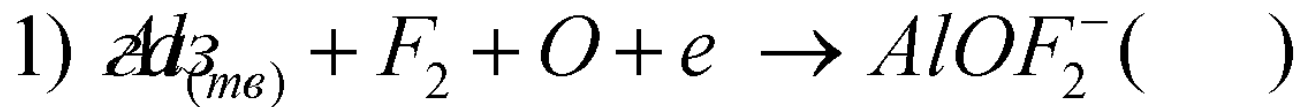


Энтальпии образования, $\Delta H_{f,298K}^0$

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

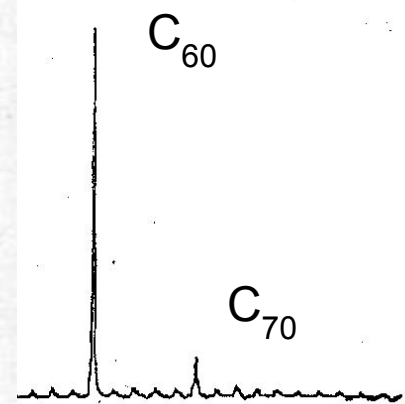
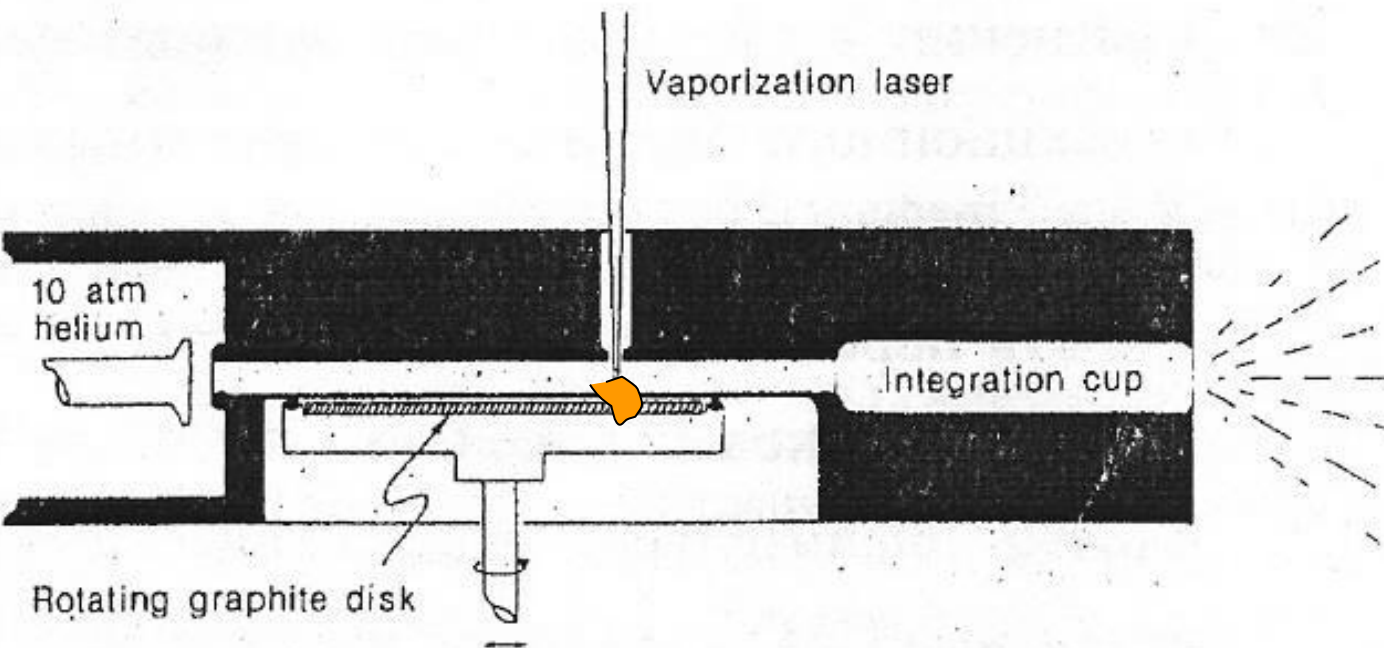
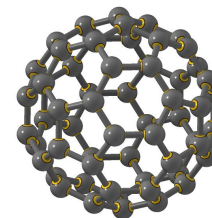
Какой реакции соответствует энтальпия $\Delta H_{f,298K}^0(\text{AlOF}_2^-, \text{газ})$

1 балл

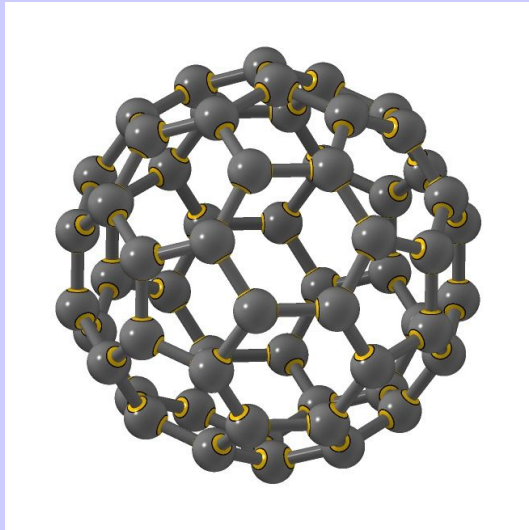


C₆₀: Buckminsterfullerene

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

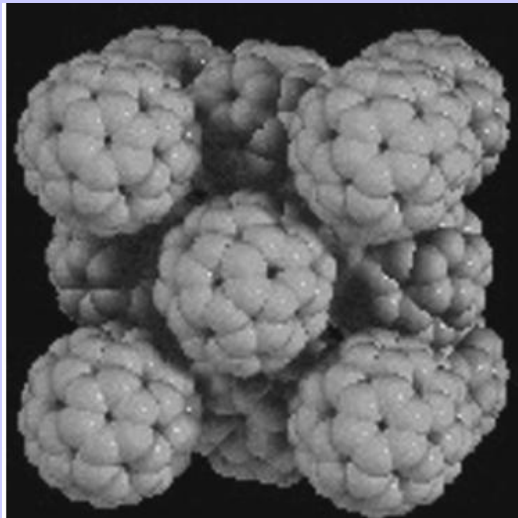


Фуллерен (1985)



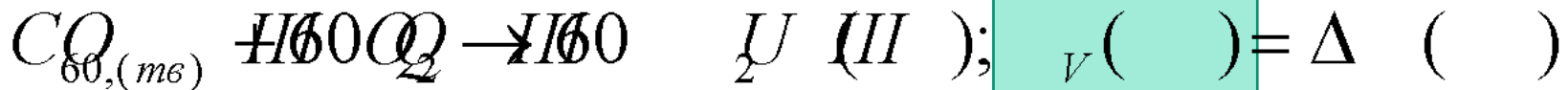
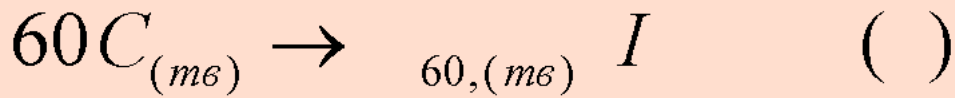
C_{60}

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



Кристалл C_{60}

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ C_{60}



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

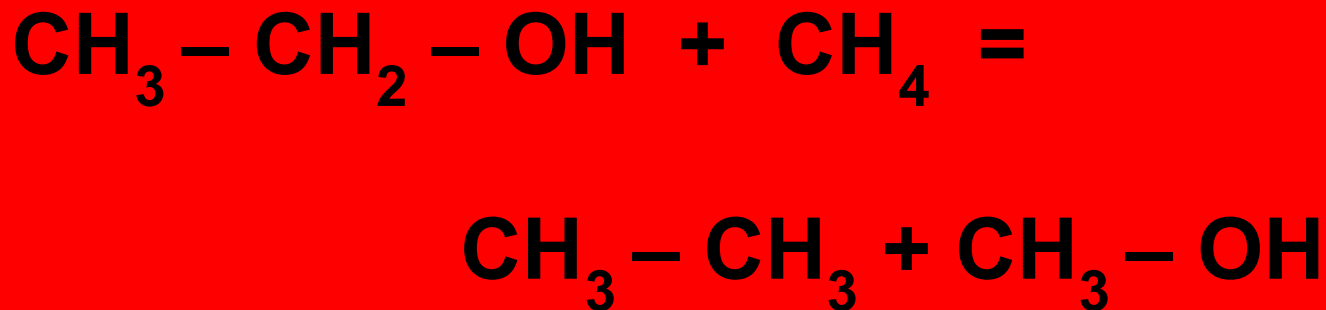
$$\Delta U(III) = \Delta U(III) = Q_V(III) = -25944 \quad /$$

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

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

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

Точность квантовомеханического расчета: Изодегидрическая реакция



9 связей C - H, 1 связь C-O, O-H, C-C

Точность эксперимента: 0.5-1 % от величины ΔH

Точность расчета: 1-3 % от величины ΔH

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ЧТО ТАКОЕ ТЕПЛОЕМКОСТЬ c_p ?

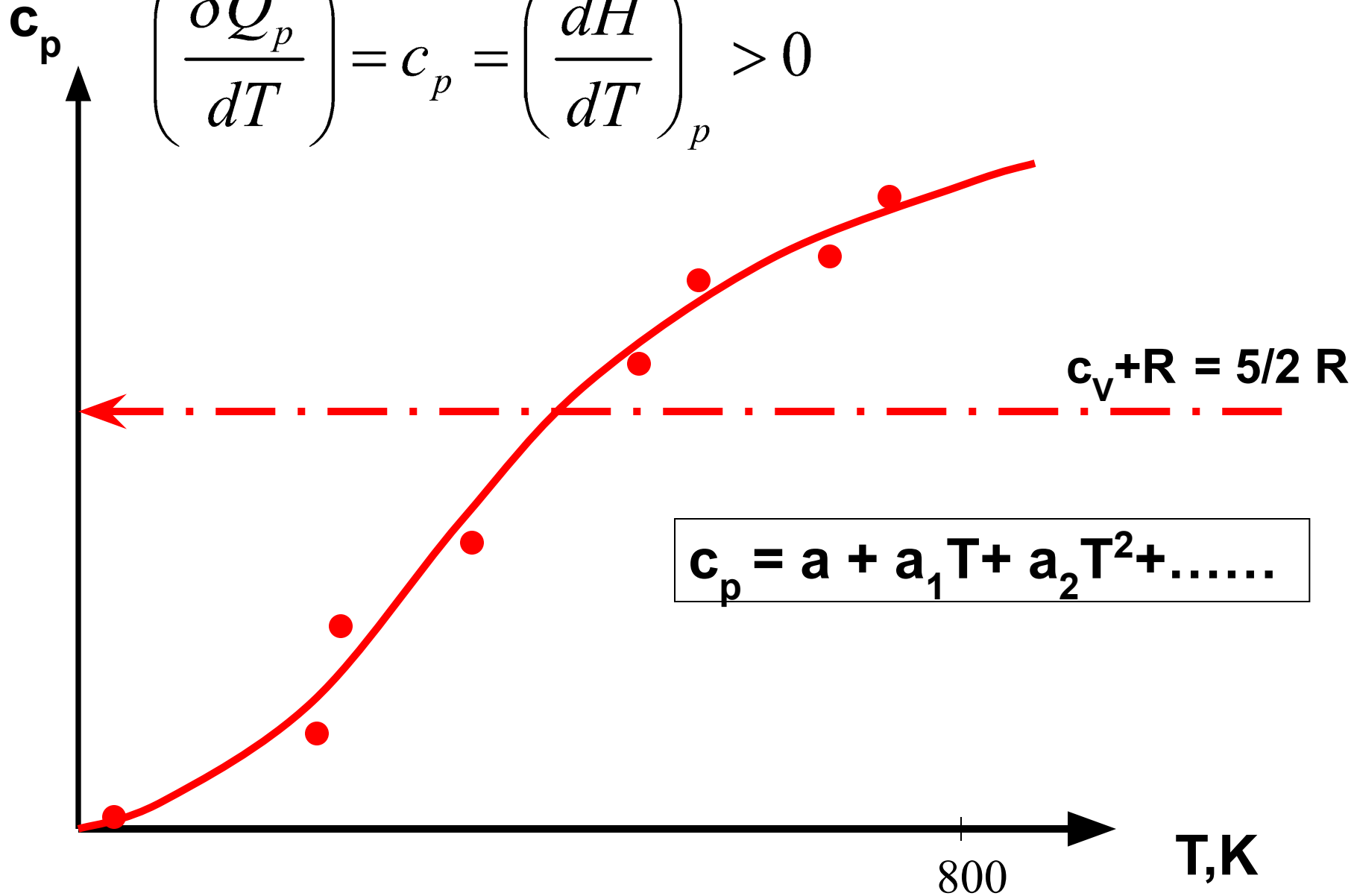
$$H = U + pV; \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

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

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

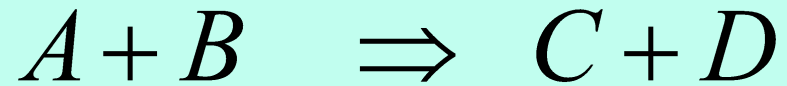
Теплоемкость, c_p

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



Температурная зависимость энтальпий реакций (1) и (2)

Закон Кирхгофа.



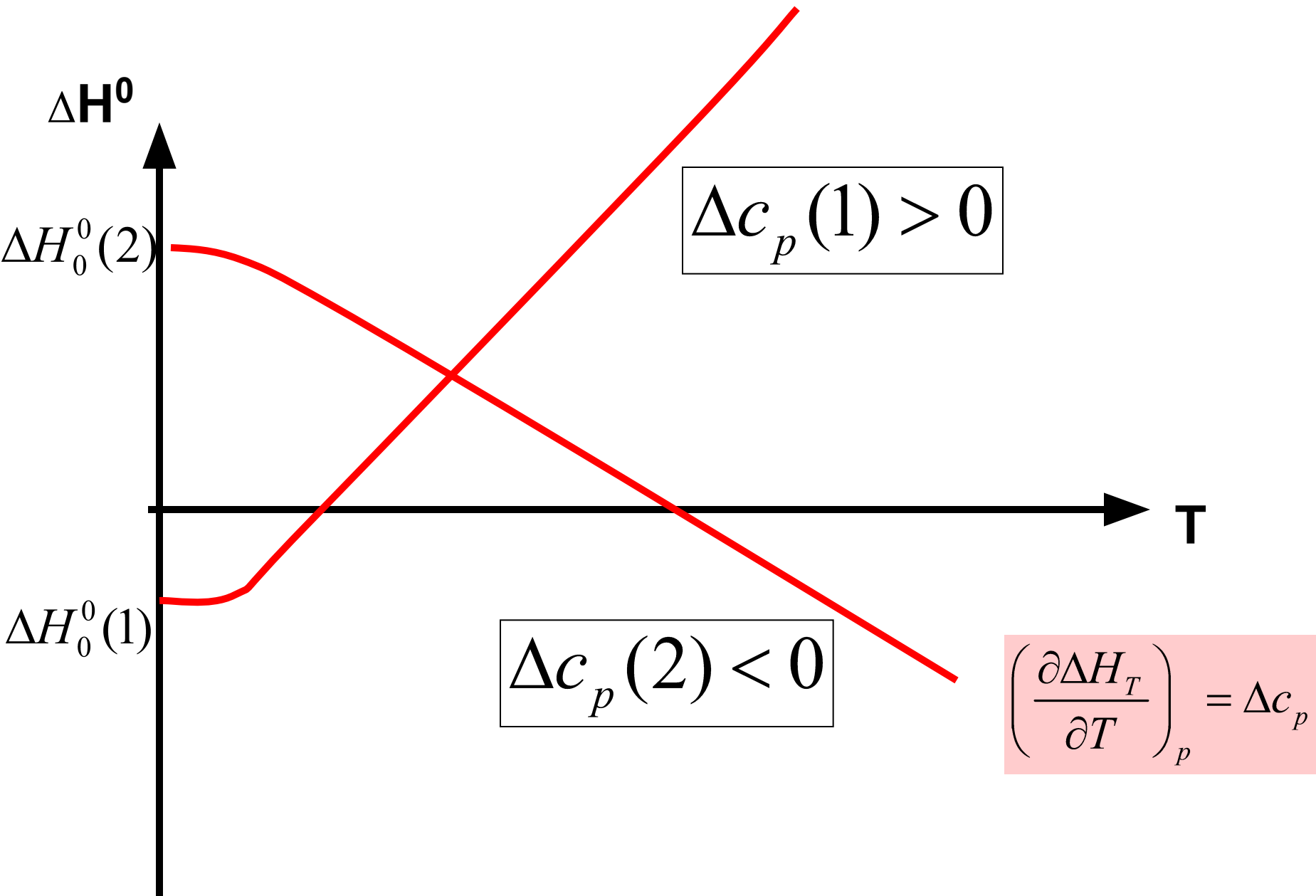
$$\Delta H_{p-\text{цим}} = H_C + H_D - H_A - H_B;$$

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

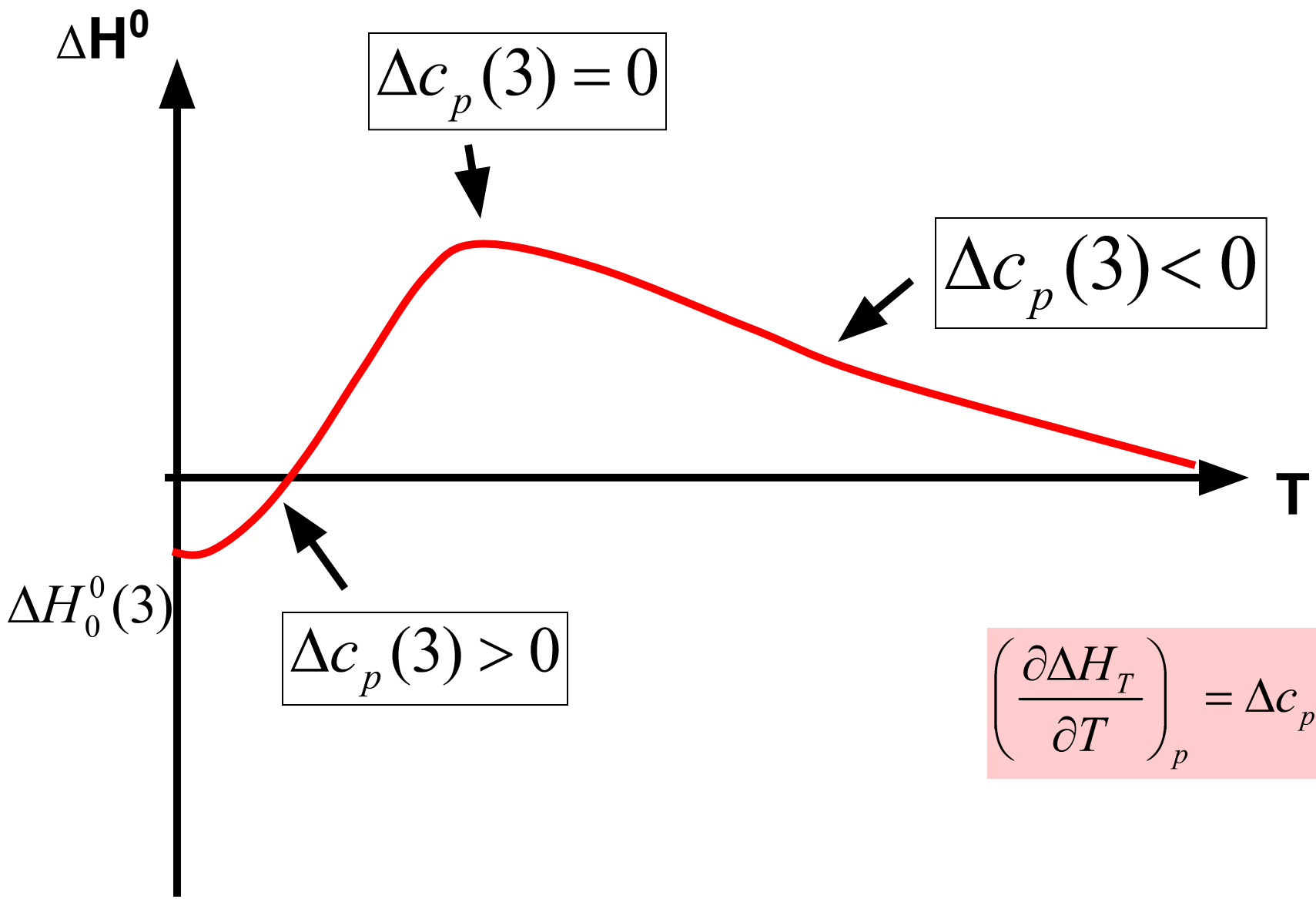
$$\Delta c_p = c_p(C) + c_p(D) - c_p(A) - c_p(B)$$

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

Температурная зависимость энтальпий реакций (1) и (2)



Температурная зависимость энтальпий реакций (3)



Энтальпия химической реакции, ΔH_T^0

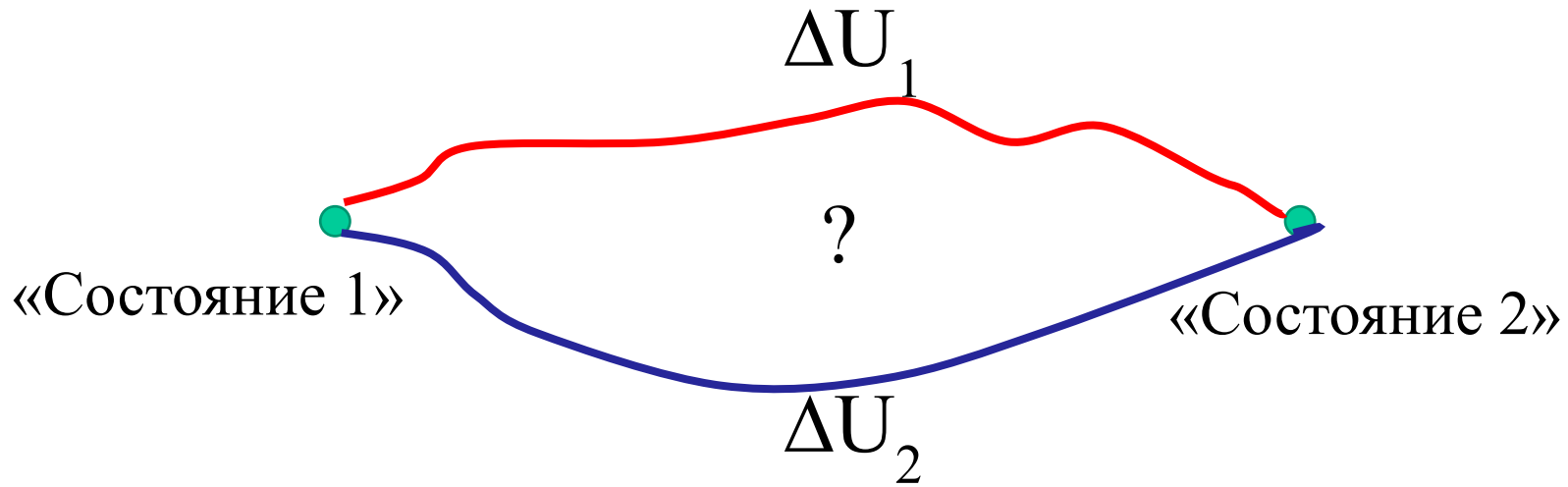
2 балл

- 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 Δn – разница числа молей продуктов и реагентов.

Какие из этих утверждений – правильные ?

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

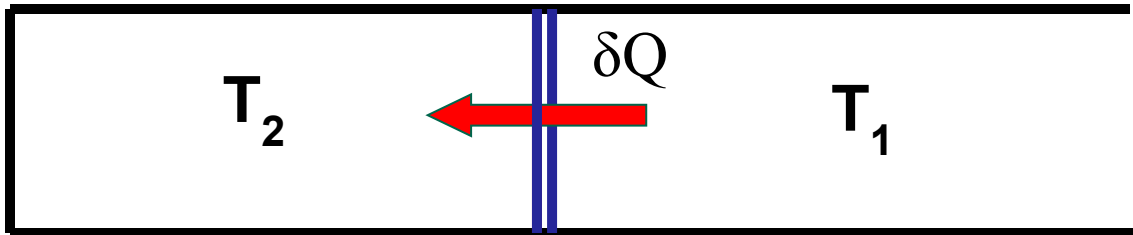
ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ



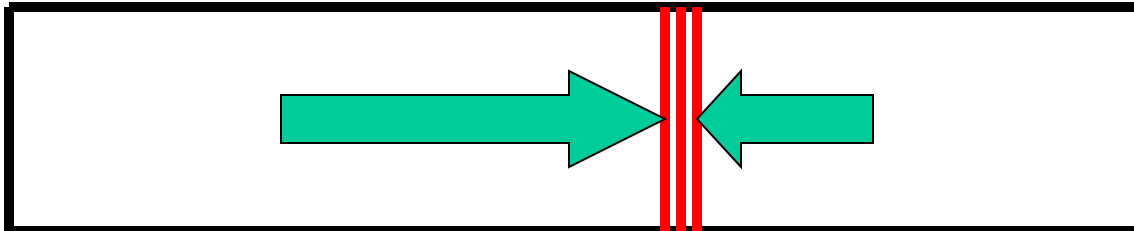
$$\Delta U_1 = - \Delta U_2$$

Самопроизвольные процессы

$$T_1 > T_2$$



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



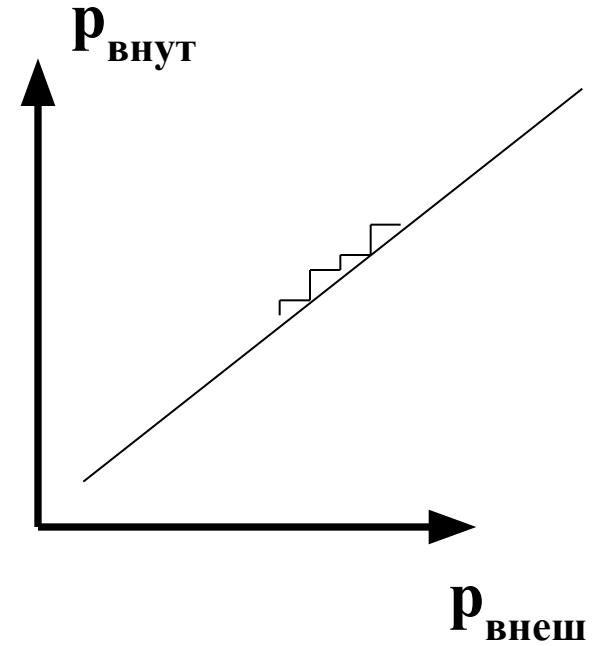
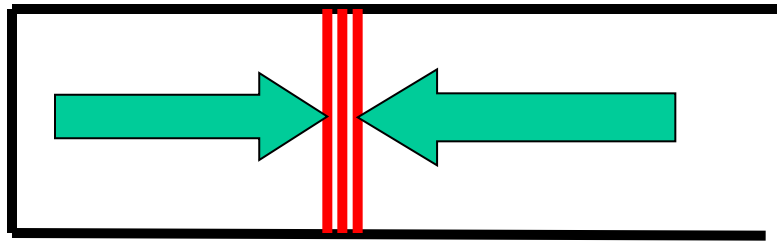
@dreamstime.com © 128176881 - Elnor@stom



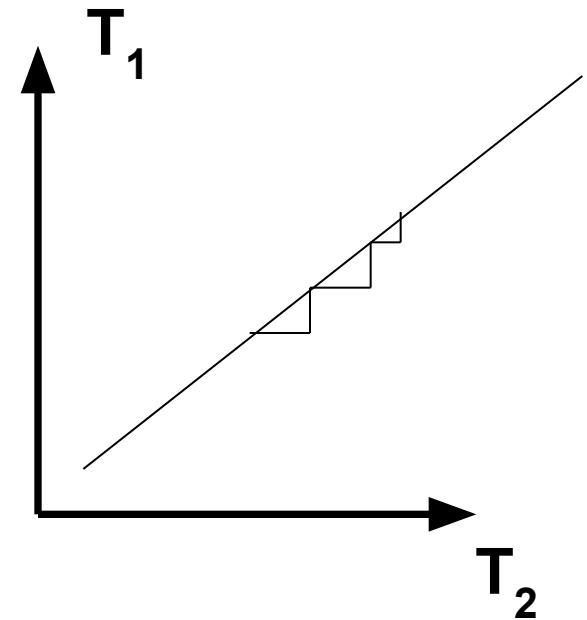
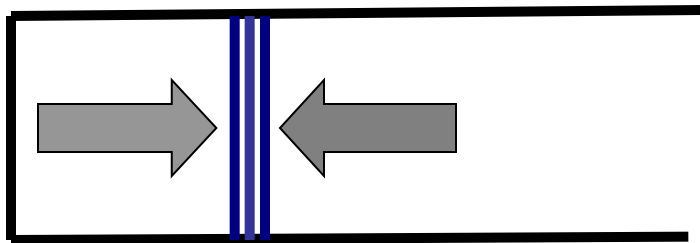
Время

Квазистатические процессы

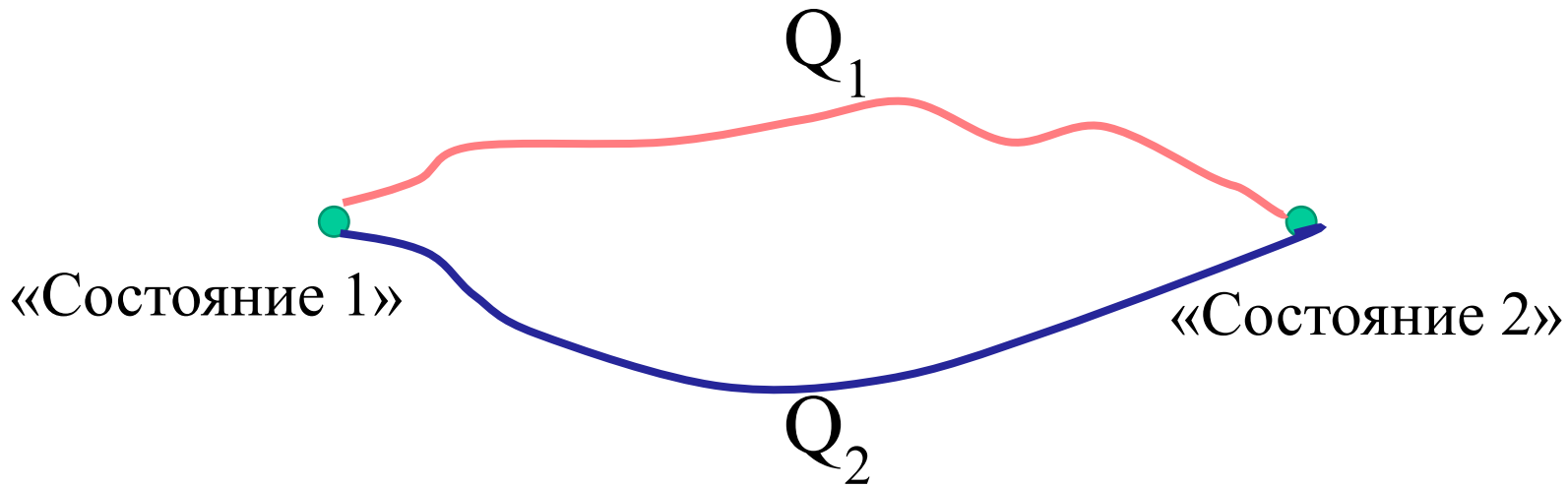
$$p_{\text{внут}} = p_{\text{внеш}} = p, T = \text{const}$$



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

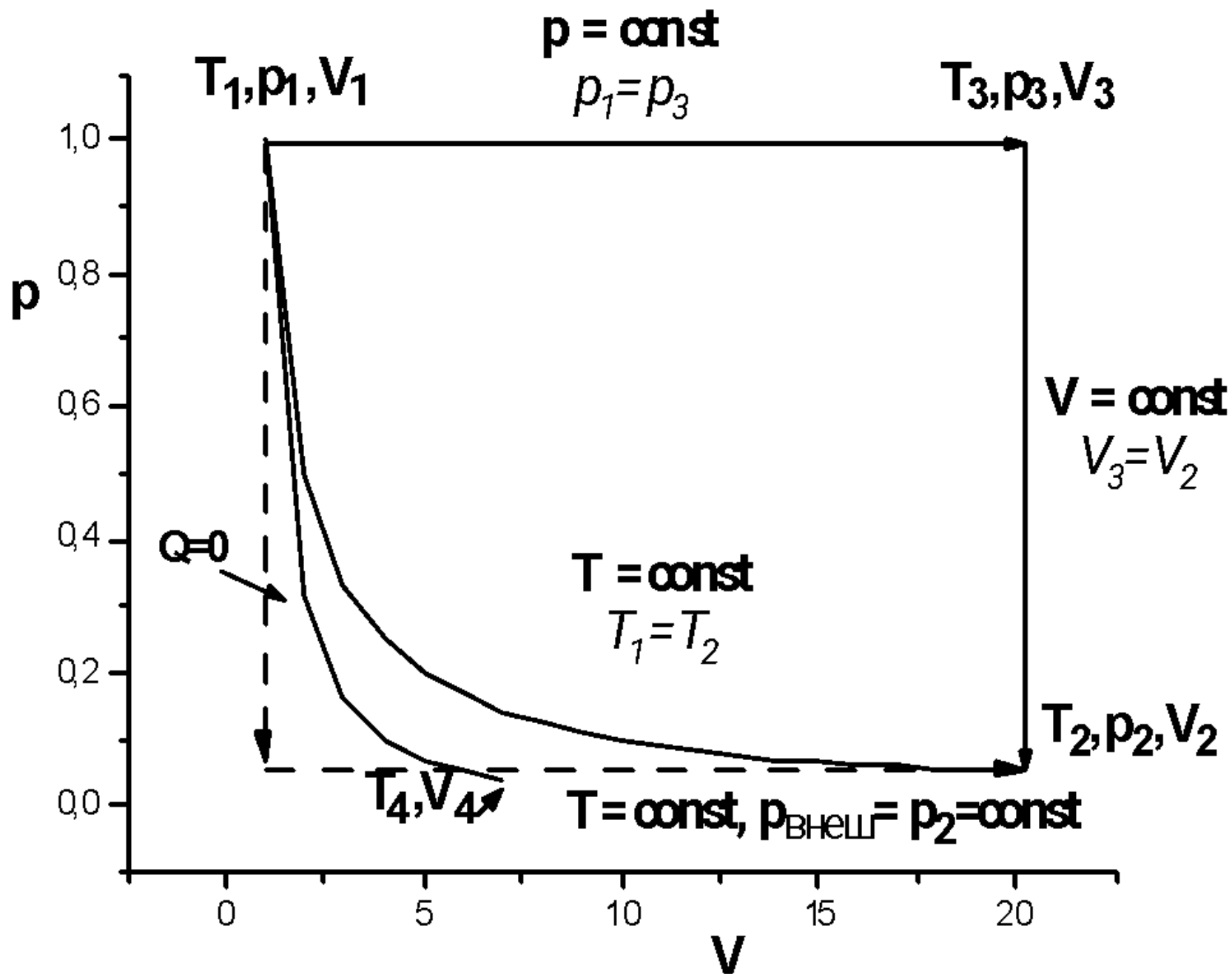


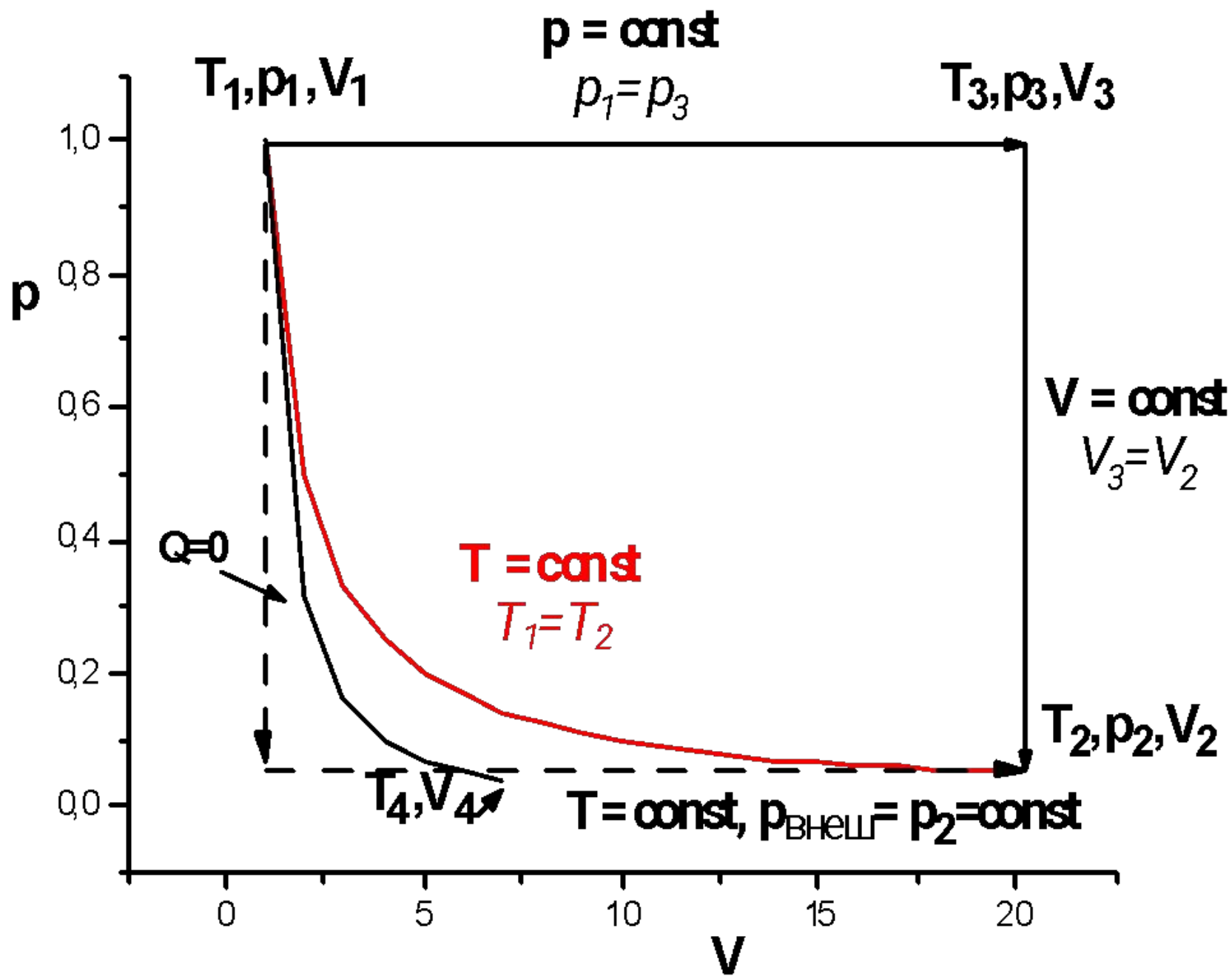
ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ



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

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





ИДЕАЛЬНЫЙ
ГАЗ

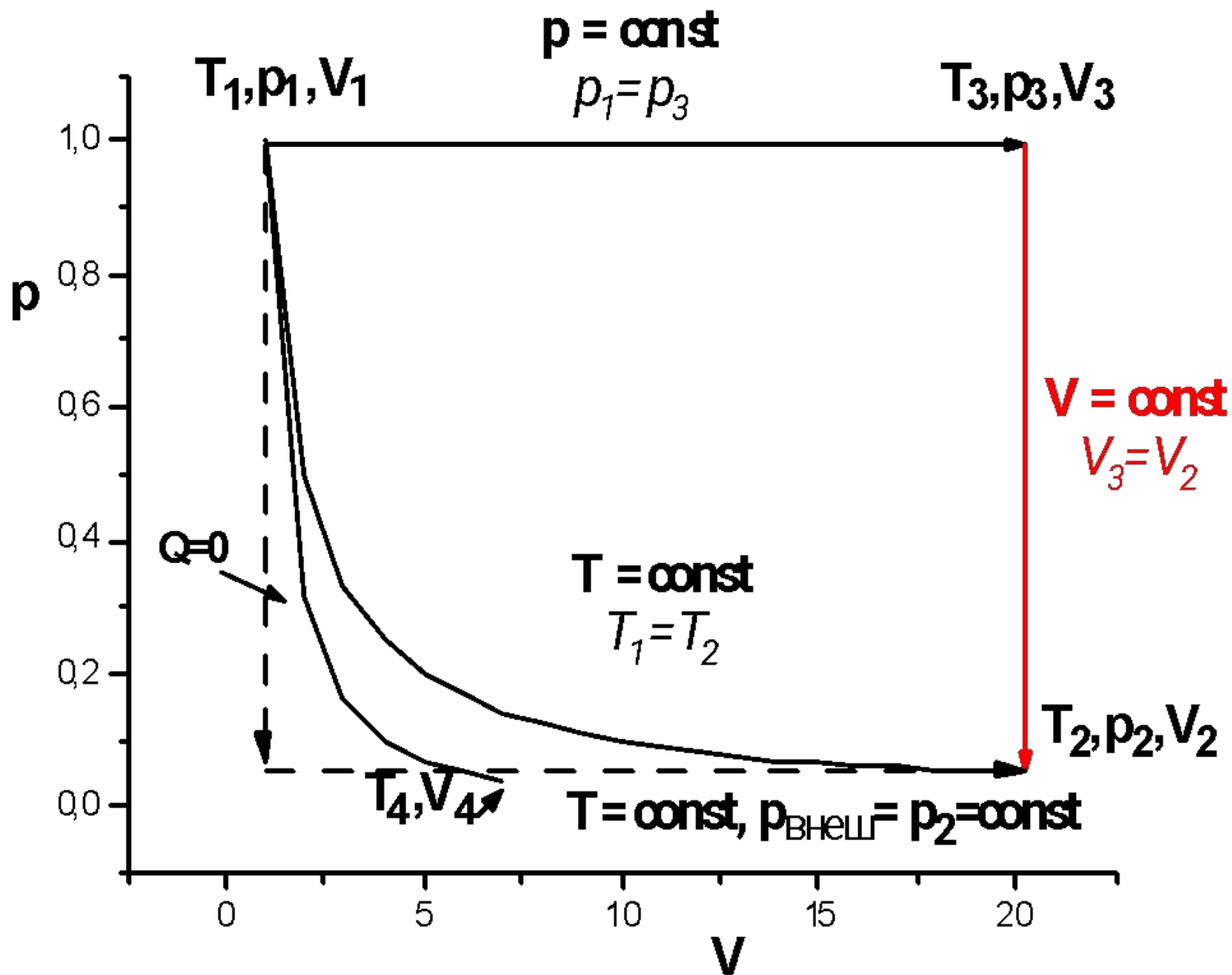
КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

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

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

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

| 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

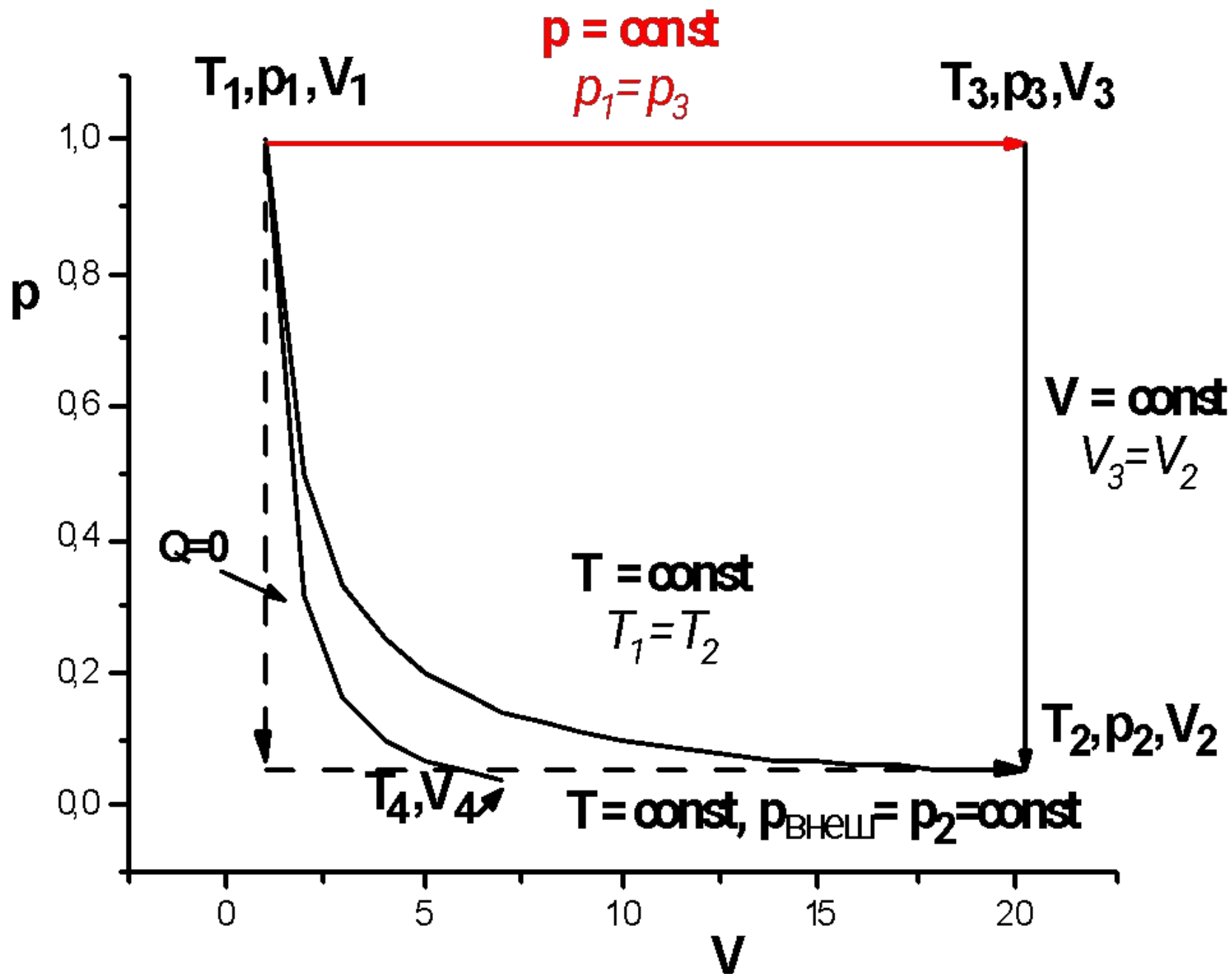
КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ, ИЗОХОРИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.

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

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

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

| Процесс | $Q(2 \leftarrow 1)$ | $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S(2 \leftarrow 1)$ |
|---|---------------------|--|
| | | |
| $V = \text{const}$ 3 \square 2 | $c_V(T_2 - T_3)$ | $c_V \ln \frac{T_2}{T_3}$ |
| | | |
| | | |
| | | |



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>$p = \text{const}$ $1 \square 3$</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> | $R(T_3 - T_1)$ | $R \ln \frac{T_3}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ |
| | | |

