

Лекция 1. Энергетика химических превращений. Первый закон термодинамики.



Общая и неорганическая химия (1 курс)

sdo.chem.msu.ru
www.inorg.chem.msu.ru

Неорганическая химия



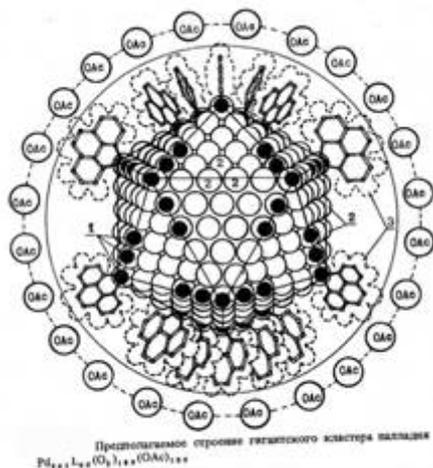
Материаловедение

-конструкционные материалы
-функциональные материалы
(проводники, изоляторы, полупроводники, сверхпроводники, суперионные проводники, ферромагнетики, колоссальная магнеторезистивность, светоизлучающие элементы, биоматериалы, катализаторы, фотонные кристаллы...)

Квантовая химия



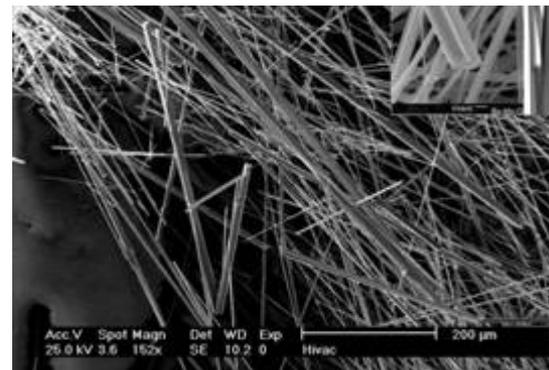
Химики сами создают объект исследования...



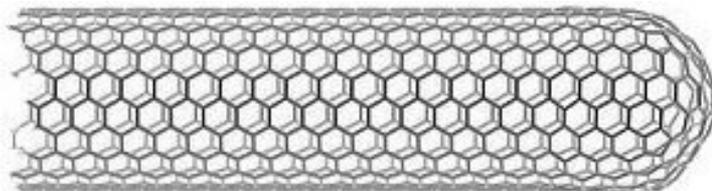
Предполагаемое строение гигантского кластера палладия
 $Pd_{1000}^{1000}(O_2)_{1000}(OAc)_{1000}$
кластеры (Pd)



аэрогели (Ti)



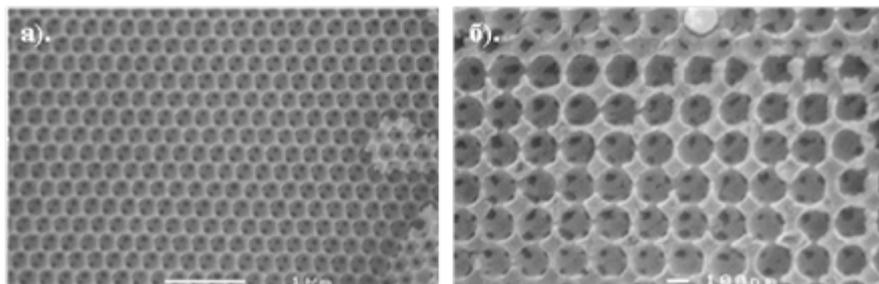
суперионики (Mn)



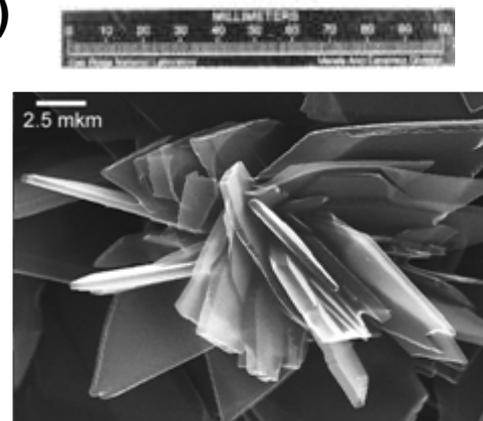
углеродные нанотрубки и фуллерены (C)



сверхпроводники (Cu)



фотонные кристаллы (Si)



биоматериалы (P)

Признаки химической реакции



- изменение **цвета** (J_2 и крахмал, Fe^{3+} и роданиды, "лисий хвост", $KMnO_4$)
- появление **запаха** (бром, H_2S , SO_2 , меркаптаны)
- изменение **вкуса** ("инвертированный сахар")
- выпадение **осадка** (PbJ_2 , $BaSO_4$, AgJ , "берлинская лазурь")
- свечение** (люминол, "синглетный кислород")
- увеличение **объема** (фараонова змея, сахар + олеум)

- выделение тепла**, разогревание, взрыв ($H_2SO_4 + H_2O$ или $H_2O + H_2SO_4$, алюмотермия, фосфор и бертолетова соль, $H_2 + O_2$: "комарик", "трехйодистый азот", "оксиликвиты")
- поглощение тепла**, охлаждение (растворение роданида, нитрата аммония, тиосульфата натрия - сольватация?)

- возникновение **э.д.с.** (электродвижущей силы) ...

химические реакции – участие **электронных оболочек**
ядерные реакции (физика) - участие **ядерных оболочек**

Почему происходит реакция? - **термодинамика**

Как именно происходит реакция? - **кинетика**

Система законов



I закон т.д. → Q, A, U, H, C_p, C_v , з-ны Гесса и Кирхгоффа
(всеобщий закон сохранения, не знающий исключений)

II закон т.д. → S
("чудес не бывает", самопроизвольные процессы)

"Нулевой" закон т.д. → температура, уравнение состояния

Постулат Планка, тепловая теорема Нернста → S при $T=0K$

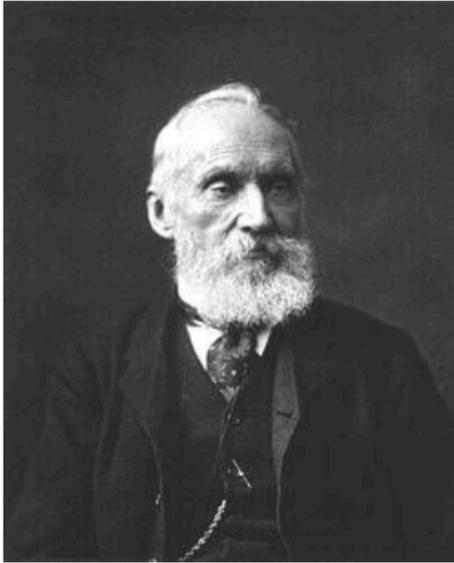
→ F, G (свободная энергия) → μ (химический потенциал)

выход реакции,
направление протекания процесса

← равновесие ←

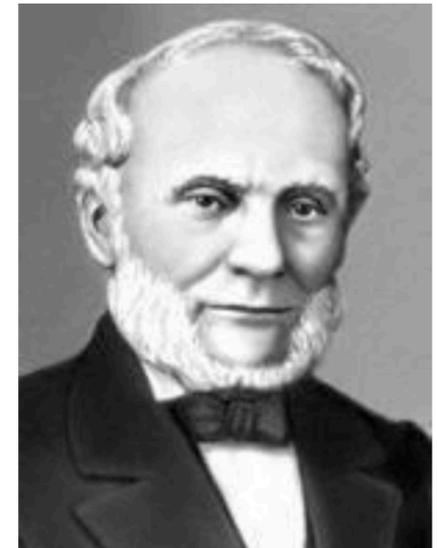
Термодинамика - therme ("теплота") + dinamis ("сила") : наука о силах, связанных с теплотой, изучает взаимосвязь теплоты, работы и различных видов энергии. (Равновесная) т.д. работает с **равновесными** системами.

Конечные, "мертвые" системы, не изменяющиеся во времени - в *явном* виде фактор времени **не** присутствует.



Лорд Кельвин: «Должна существовать некоторая эквивалентность между механической работой и теплотой»

Р.Ю.Э. Клаузиус: «Согласно механической теории тепла ... теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему»



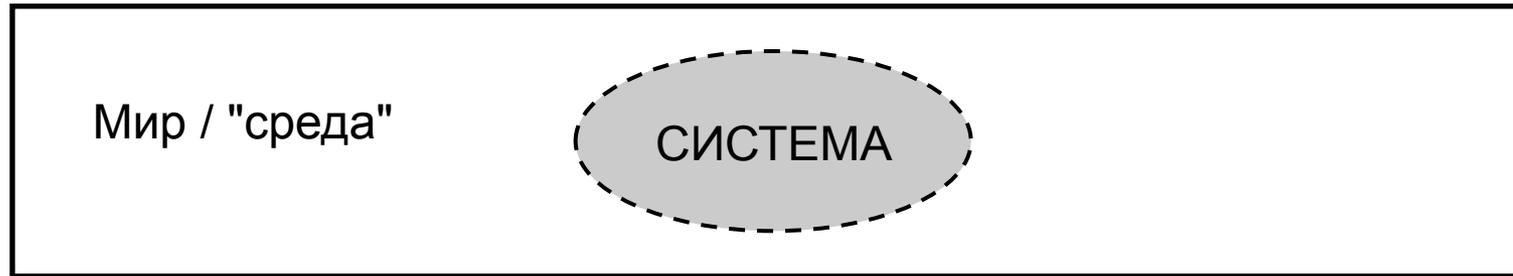


Г.Ф. Воронин: «Химическая термодинамика это наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся»

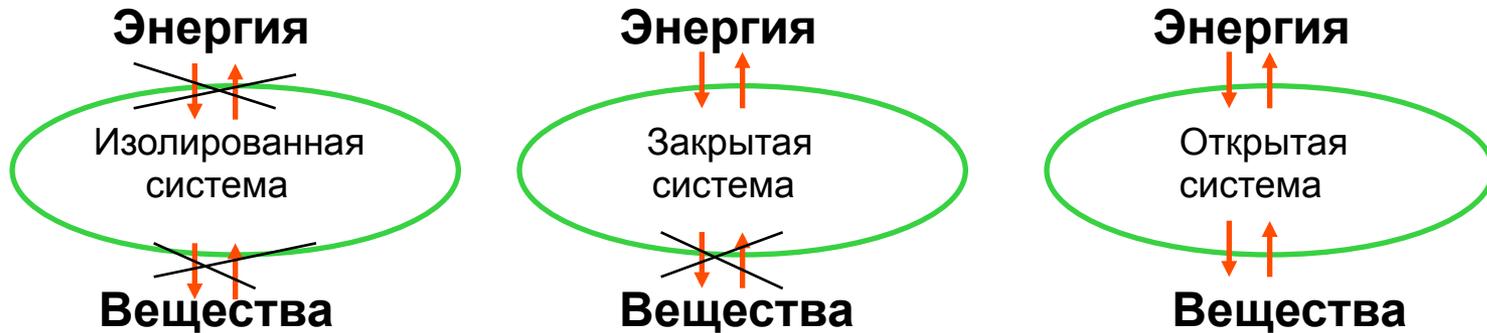
Предмет химической термодинамики:

- 1) Возможно ли протекание химического процесса?
- 2) Каковы условия протекания химического процесса?
- 3) Достижимо ли равновесие (независимо от времени)?

Система



- ◆ Система - конкретный объект (т/д) исследования, выделенный (из окружающего мира) реально существующими или воображаемыми поверхностями / границами.



- ◆ Система характеризуется присущими ей свойствами.

Экстенсивные свойства - суммирующиеся (V, m, \dots)

Интенсивные свойства - выравнивающиеся при контакте систем (p, T, c, \dots)

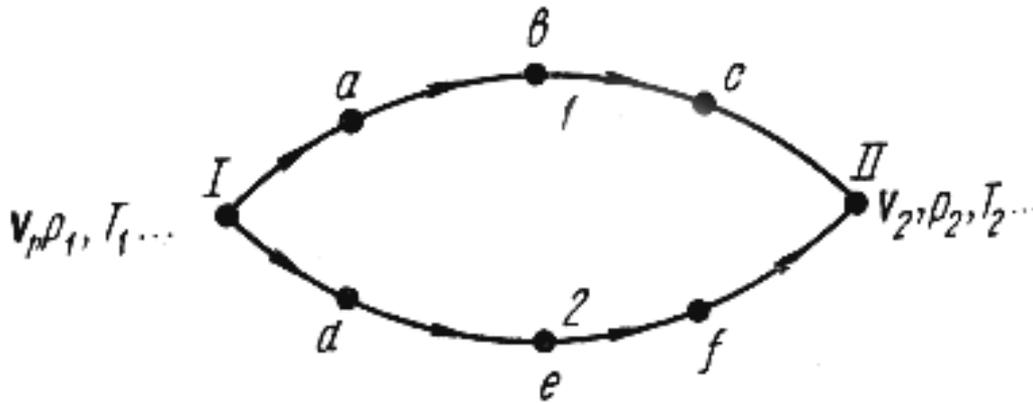
- ◆ Совокупность свойств определяет состояние системы,
 $F(p, V, T, \dots) = 0$ - уравнение состояния (все свойства знать не обязательно)



- Существует и **неравновесная** динамика, описывающая **открытые** системы и диссипативные структуры, это совершенно другие подходы в описании систем и предсказании их поведения

Илья Романович Пригожин
(1917 – 2003), лауреат Нобелевской
премии по химии за 1977 г.

Свойства (параметры) системы



Переход из состояния I (V_1, ρ_1, T_1) в состояние II (V_2, ρ_2, T_2) по двум различным путям изменения системы: 1 (abc) и 2 (def)

- ✓ Полное изменение свойств системы (p, V, \dots) **не зависит** от пути изменения системы, но **определяется начальным и конечным состояниями** системы
- ✓ Величины, изменение которых зависит от пути изменения системы, не являются свойствами системы
- ✓ Если изменение величины не зависит от пути превращения, то эта величина является **свойством системы**

Экстенсивные свойства - суммирующиеся (V, m, \dots)

Интенсивные свойства - выравнивающиеся при контакте систем (p, T, c, \dots)

$F(p, V, T, \dots) = 0$ - уравнение состояния

$pV = nRT$ (идеальный газ)

Функция параметров, определяющих равновесное состояние термодинамической системы, независящая от особенностей процесса достижения равновесия, называется **функцией состояния**

Функция состояния не зависит от пути процесса !

Обратимость и равновесие



Признаки равновесия -

- бесконечно малая разность сил действия и противодействия (и вызванное этим бесконечно медленное течение процесса)
- абсолютные значения работ прямого и обратного процессов равны
- изменение внешней силы на бесконечно малую величину изменяет направление процесса
- пути прямого и обратного процесса совпадают



a

устойчивое



б

безразличное



в

неустойчивое

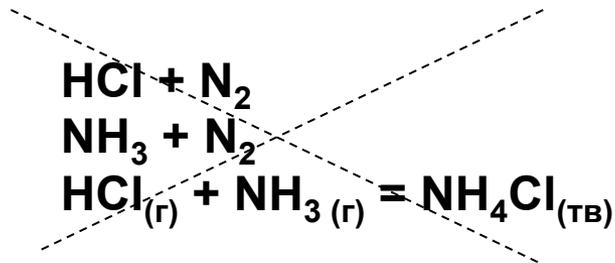
Обратимыми процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию (*более общее определение*).

Температура

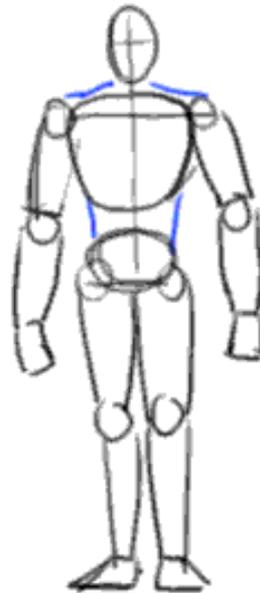


"Нулевой закон термодинамики" (Фаулер, 1931, после II и I з.т.)- закон термического равновесия: "две системы, находящиеся в **термическом** равновесии* с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом".

**Равновесие ~ "нет изменений"*



1 К = 1°C (К = 273.15 + С)
комн.темп. ~ 298К



Система 1
36.6°C



Система 2
36.6°C

Малая система 3
(измерительная)



Hg
(к.т.р.)

Теплота



Температура - мера нагретости ("теплое-холодное") (*интенсивный параметр*)

Передача теплоты - "микрoфизический" ("молекулярный") способ передачи энергии от системы к системе.

1 т/х калория = 4.1840 Дж, 1 техн. калория = 4.1868 Дж

◆ Если в результате теплообмена телу передается некоторое количество теплоты, то внутренняя энергия тела и его температура изменяются. Количество теплоты Q , необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 К называют ***удельной теплоемкостью вещества***.

$$c = Q / (m\Delta T)$$

◆ Теплоемкость **не является** однозначной характеристикой вещества, так как изменение внутренней энергии тела зависит не только от полученного количества теплоты, но и от работы, совершенной телом.

◆ При нагревании жидких и твердых тел их объем изменяется незначительно, и работа расширения оказывается равной нулю. Поэтому все количество теплоты, полученное телом, идет на изменение его внутренней энергии.

"Теплосодержание", "скрытая теплота", ... - теплота может "выделяться" или "поглощаться" (то есть "передаваться"), но не "содержаться"!

Свойство вещества, определяющее его способность нагреваться, называется **теплоемкостью**

Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревание одной части вещества на 1 К.

кДж/моль/К – **молярная** теплоемкость

кДж/кг/К – **удельная** теплоемкость

кДж/м³/К – **объемная** теплоемкость

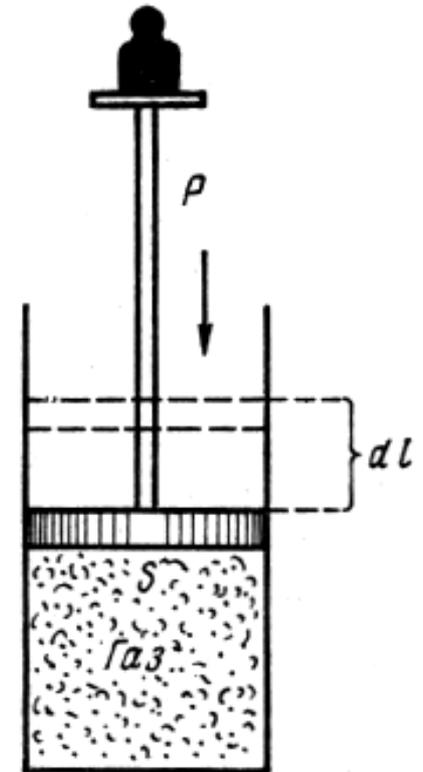
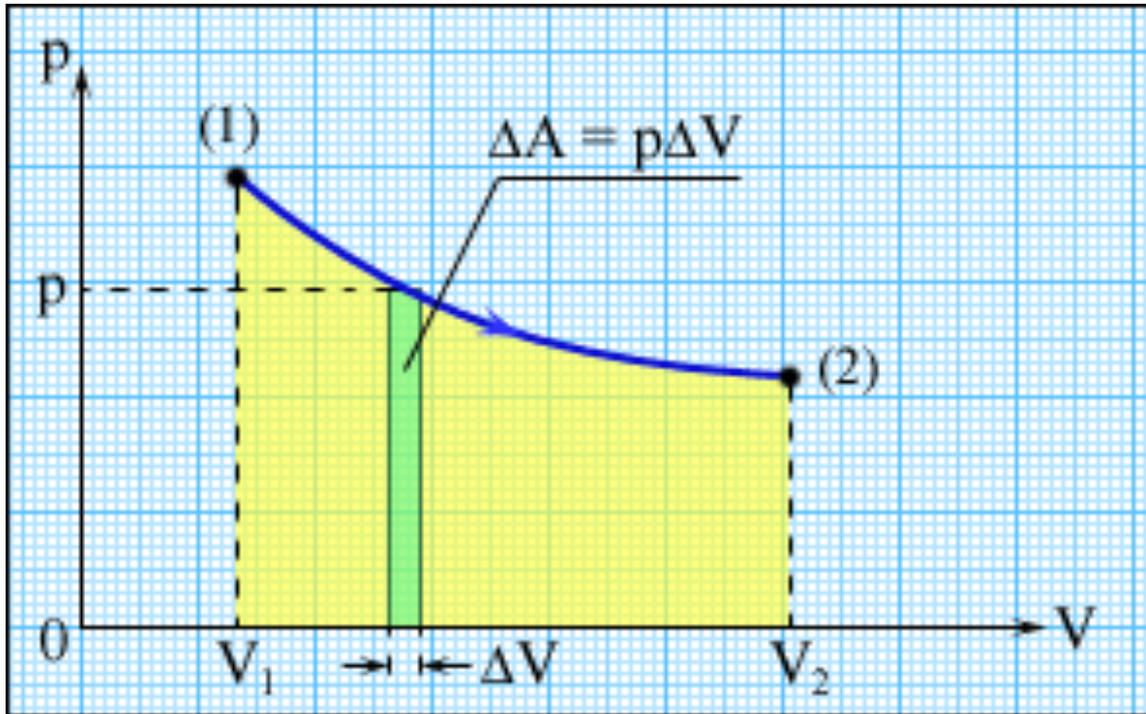
Работа (ид. газ)

Совершение работы - "макрофизический" способ передачи энергии от СИСТЕМЫ К СИСТЕМЕ.

Газ в цилиндре под поршнем: внешние силы совершают над газом работу A' .

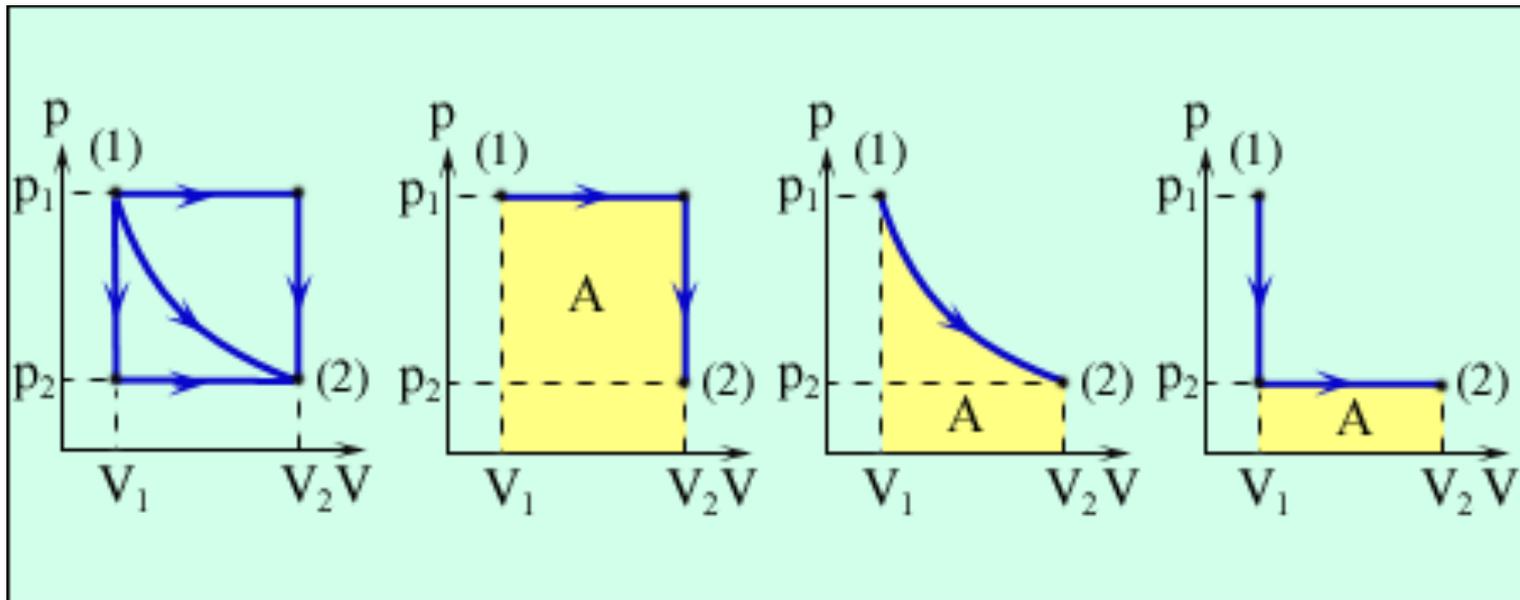
Газ совершает работу $A = -A' = pS\Delta l = p\Delta V$. При расширении работа, совершаемая газом, положительна, при сжатии – отрицательна.

$$A = \sum p_i \Delta V_i, \text{ при } \Delta V_i \rightarrow 0: A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$



Работа и путь перехода

Величина работы зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.

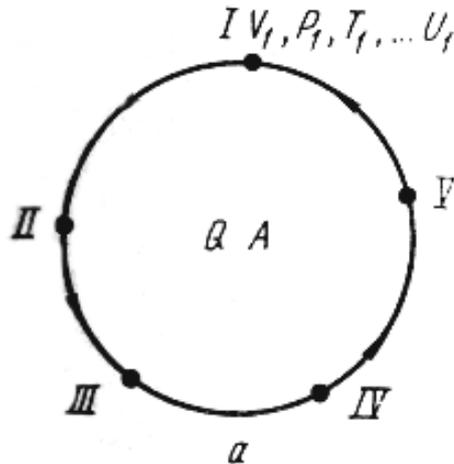


Работа - не свойство системы
Система не "содержит" определенный запас работы

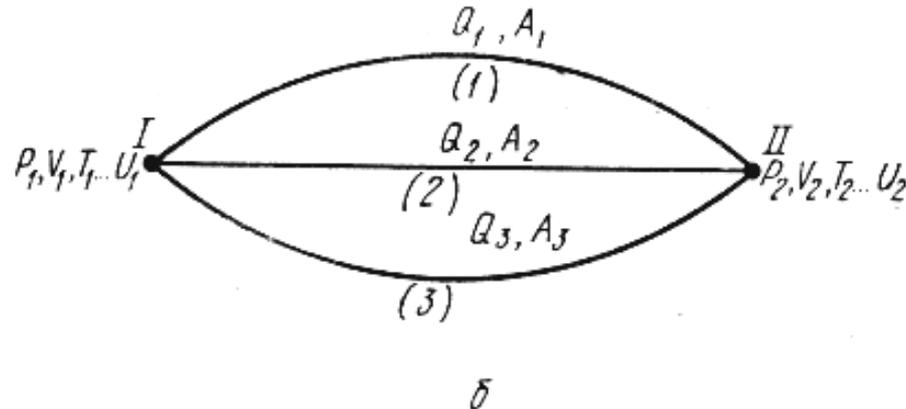
Теплота (Q) — мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

Работа термодинамическая (**A**) — способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы. $A = p\Delta V$

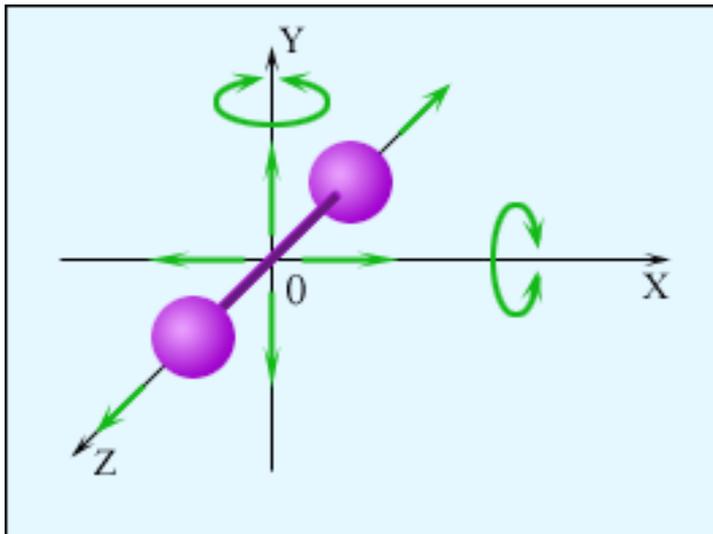
Внутренняя энергия



$Q = A$ ("ничего не изменилось")



$Q_1 + A_1 = Q_2 + A_2 = \dots = \text{const} \rightarrow$ существует ф-я сост-я, такая, что $\Delta U = Q - A$



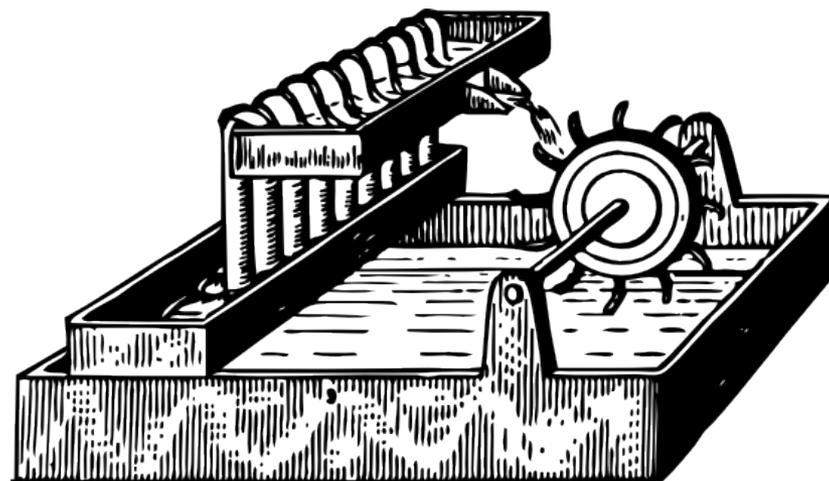
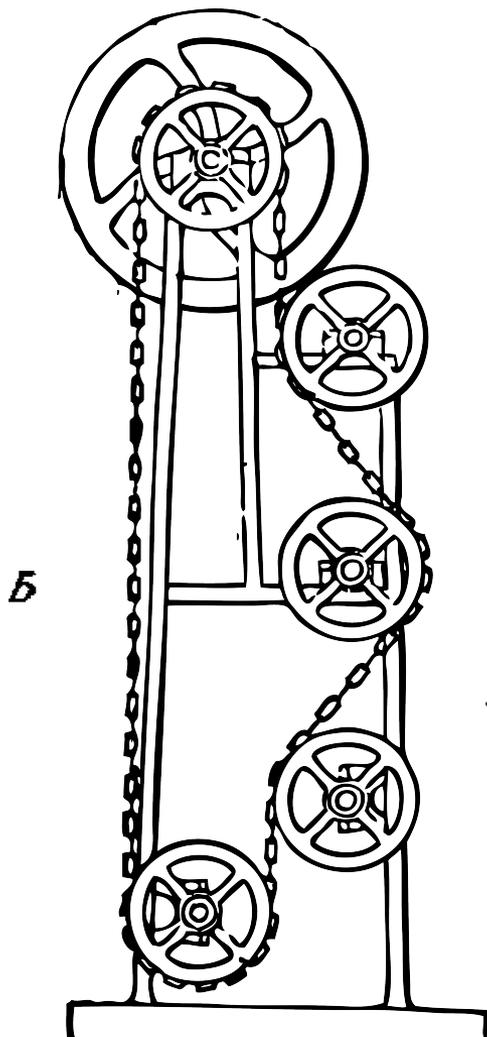
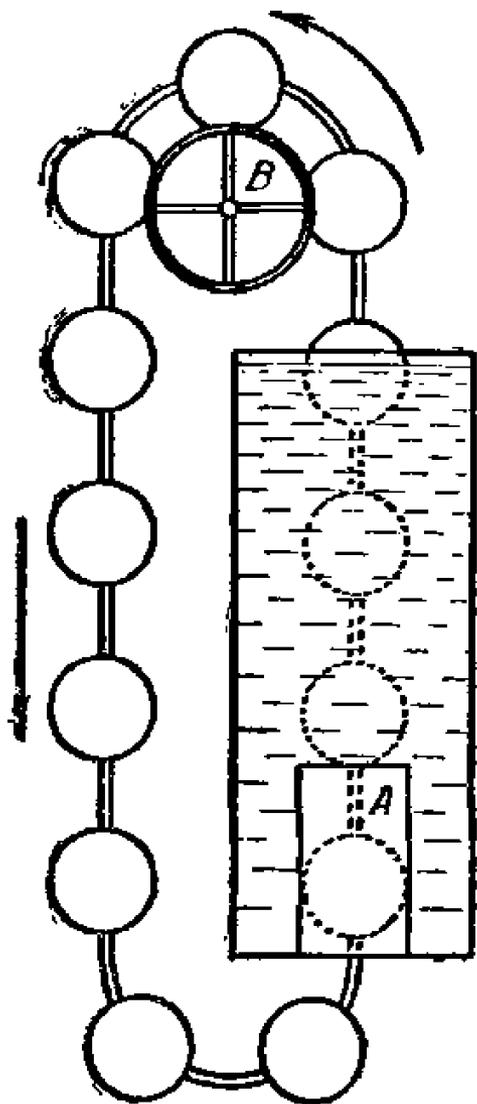
Энергия межмолекулярного взаимодействия
 Молекулярно-кинетическая энергия молекул
 Энергия химической связи
 Энергия взаимодействия электронов и ядер
 Внутрядерная энергия, mc^2
 ... ????

кинетическая энергия системы как целого
 энергия положения системы в пространстве

Внутренняя энергия –
функция состояния !

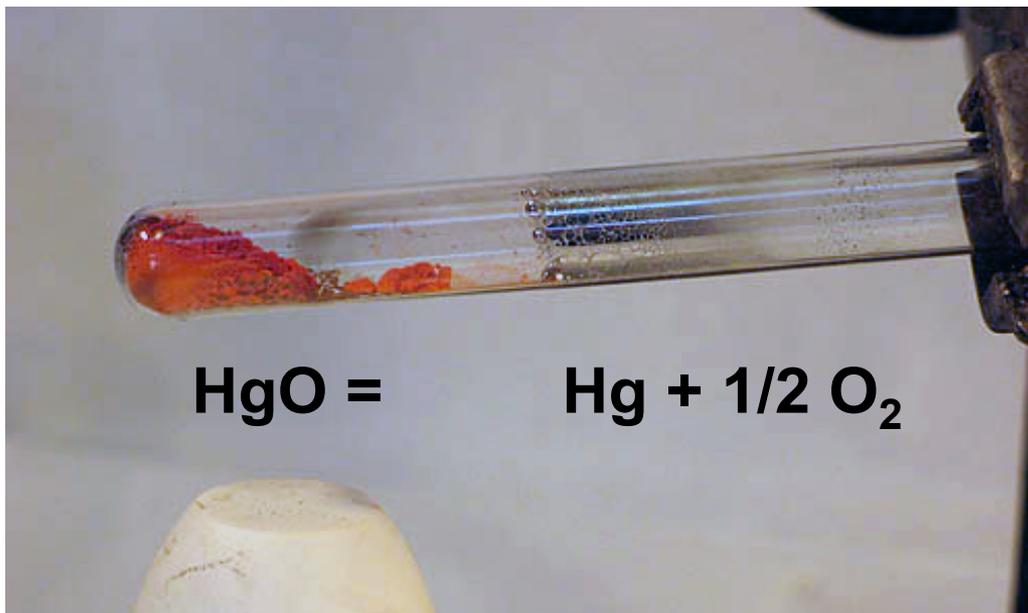
Абсолютное значение
внутренней энергии нельзя
ни измерить, ни рассчитать,
можно установить ее
изменение ΔU

Вечный двигатель



Вечные двигатели даже не патентуют, потому что их не может быть. 21

М.В.Ломоносов и закон сохранения



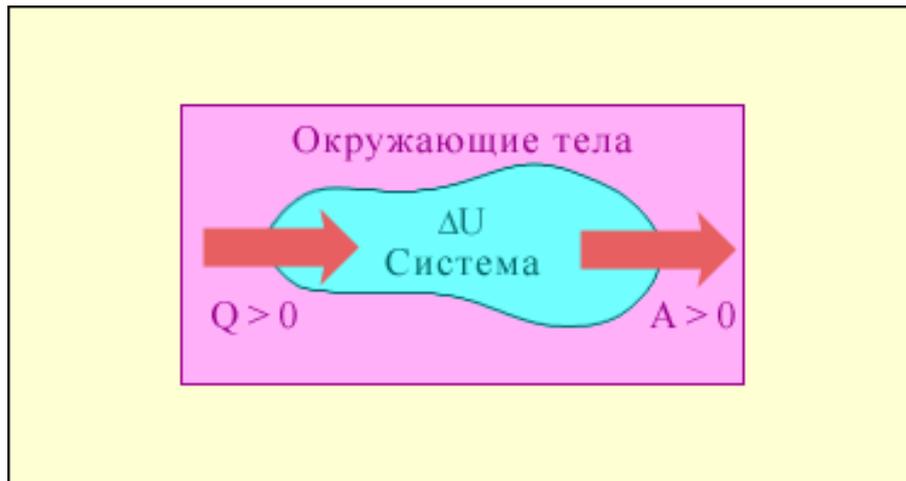
Первый закон т.д.

"Энергия не создается и не уничтожается" (*дефект массы, $E=mc^2$*)

М.В.Ломоносов: «... сколько ... у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому»

"В любой **изолированной** системе общий запас энергии постоянен."

"Вечный двигатель (первого рода) невозможен." (*патентование закрыто*)



$$Q = \Delta U + A.$$

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.

Изменение ΔU внутренней энергии **неизолированной** т.д. системы равно разности между количеством теплоты Q , переданной системе, и работой A , совершенной системой над внешними телами.

$$\Delta U = Q - A.$$

Изменение внутренней энергии
 $\Delta U = U_2 - U_1$

Теплота, получаемая системой
извне или отдаваемая
окружающей среде

Работа системы против
внешних сил или внешних
сил над системой

Предыстория 1 з.т.



Механика → Теплород → Энергия → Равновесие, термодинамика

Блейк (1759) - **различие между температурой и теплотой**

Лавуазье, Лаплас (1780) – **теплоемкости и тепловые эффекты** реакций

Бекетов (1865) – вытеснение металлов из растворов (закон действующих масс)

Гульдберг, Вааге (1867) – формулировка закона **действующих масс**

Гиббс (1873-1878) – **общая теория** т.д. функций

Ле-Шателье-Браун (1885) – принцип **смещения равновесий**

Никола Леонард Сади Карно (1796-1832 г.г.) *"Размышления о движущей силе огня"* (теплород)

Юлиус Роберт Майер (1814-1878 г.г.), Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889 г.г.), *механический (и электрический) эквивалент теплоты,*

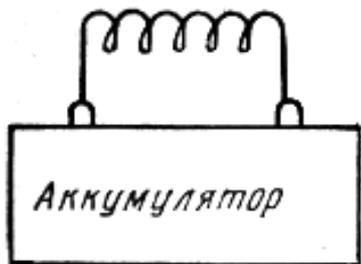
Германн Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894 г.г.) *"О сохранении силы"* (1847 г.),
Уильям Томпсон (лорд Кельвин) (1824-1907 г.г.) *"К динамической теории теплоты"* (1850 г.),
Рудольф Готтлиб (Клаузиус) (1822-1888 г.г.) *"О движущей силе теплоты"* (1850 г.).

Нернст (1906) – тепловая теорема

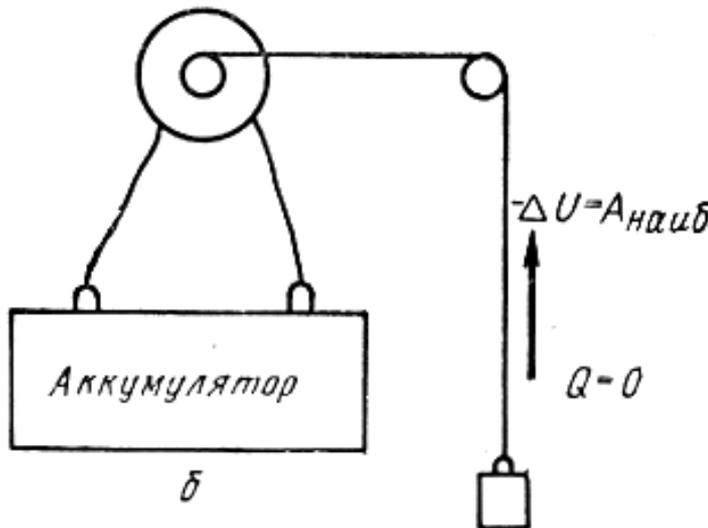
Работа и теплота



$$-\Delta U = Q_{\text{наиб}}, A = 0$$



а



б



$$R=0 (77\text{K}), J^2Rt = 0$$

$$\dots mgh$$

Термодинамика:

+ Q - поглощение

- Q - выделение

(термохимия:

+ Q - экзотерм.

- Q - эндотермич.)

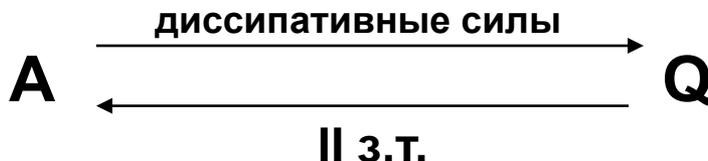
Термодинамика:

+ A - работа системы над внешними силами

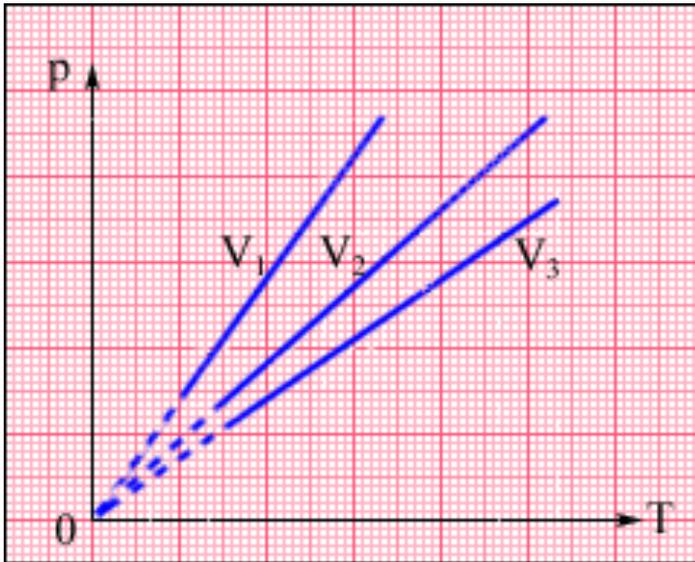
- A - работа внешних сил над системой

"Запас энергии" →

макродействие + микроскопические изменения



Работа в изохорном процессе



$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

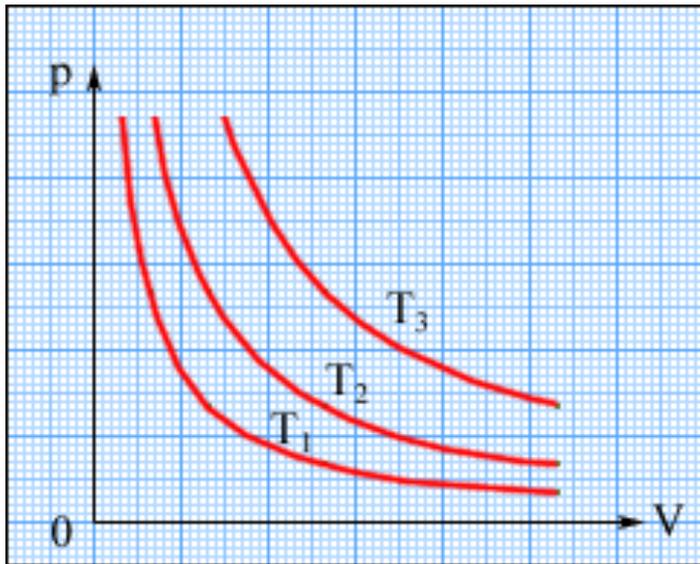
V=const,
p = const * T (линия p-T)

В изохорном процессе ($V=\text{const}$) газ работы не совершает, $A=0$.

$$Q=\Delta U=U(T_2)-U(T_1)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (закон Джоуля). При изохорном нагревании тепло поглощается газом ($Q>0$), и его внутренняя энергия увеличивается. При охлаждении тепло отдается внешним телам ($Q<0$).

Работа в изотермическом процессе



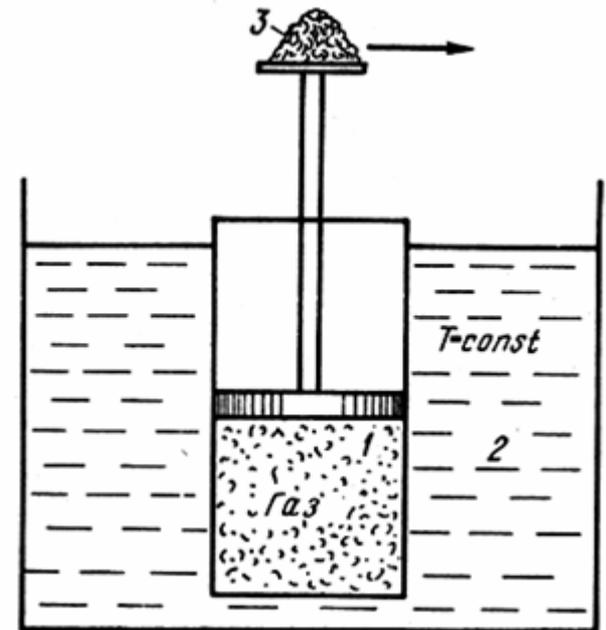
$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

T=const,
pV = const (гипербола p-V)

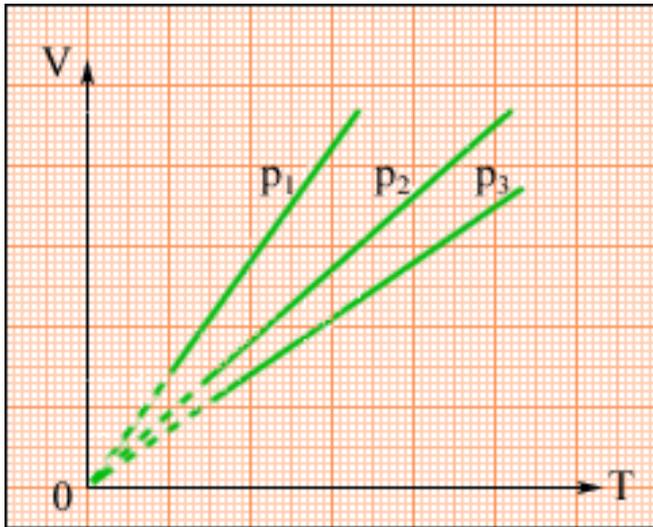
В изотермическом процессе температура газа не изменяется, $\Delta U=0$.

$$Q=A$$

Количество теплоты Q , полученной газом в процессе изотермического расширения, превращается в работу над внешними телами. При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.



Работа в изобарном процессе



$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

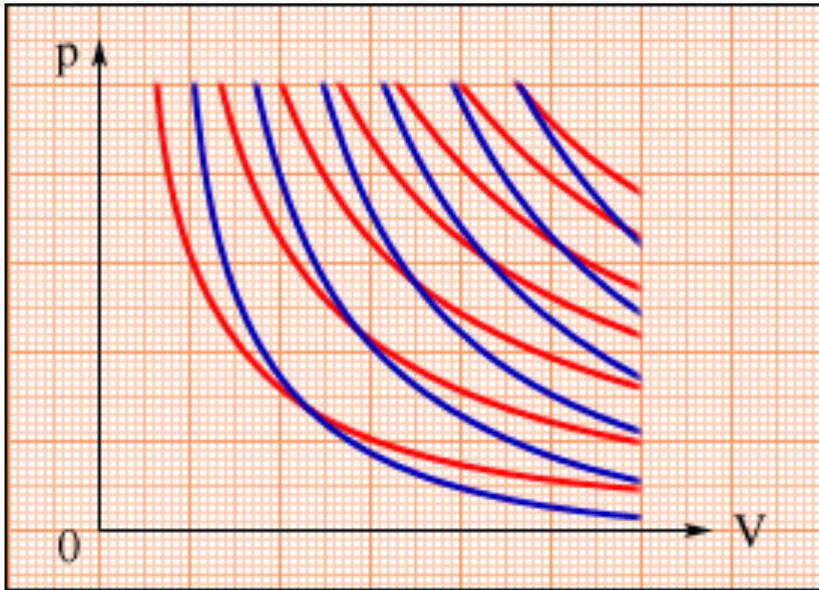
$p = \text{const},$
 $V = \text{const} * T$ (линия V-T)

В изобарном процессе ($p = \text{const}$) $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$

$$Q = U(T_2) - U(T_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V$$

При изобарном расширении $Q > 0$ – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При изобарном сжатии $Q < 0$ – тепло отдается внешним телам. В этом случае $A < 0$. Температура газа при изобарном сжатии уменьшается, $T_2 < T_1$; внутренняя энергия убывает, $\Delta U < 0$.

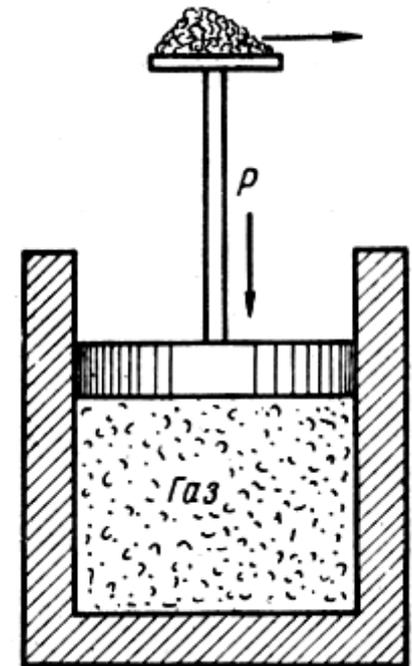
Работа в адиабатическом процессе



Семейства изотерм и адиабат идеального газа.

При адиабатическом расширении газ совершает положительную работу ($A > 0$); внутренняя энергия уменьшается ($\Delta U < 0$), это приводит к понижению температуры газа, давление газа при адиабатическом расширении убывает быстрее, чем при изотермическом расширении.

В адиабатическом процессе $Q=0$;
 $A = -\Delta U$,
газ совершает работу за счет убыли
внутренней энергии.
 $pV^k = \text{const}$ ($k > 1$).



$$A = C_V(T_2 - T_1)$$

Тепловой эффект реакции



Тепловой эффект реакции - теплота, выделяющаяся или поглощающая при химической реакции.

Условия:

1. $p = \text{const}$ ИЛИ $V = \text{const}$
2. не совершается никакой работы, кроме $p\Delta V$
3. температура продуктов = температура реагентов

Экзотермические реакции: выделение теплоты (алюмотермия, горение, взрыв, "вулкан", гидролиз TiCl_4)

Эндотермические реакции: поглощение теплоты (образование "трехйодистого азота", переход графит - алмаз, образование "веселящего газа" N_2O)



Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Изобарный процесс ($p = \text{const}$)

$$\begin{aligned} Q_p &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \equiv \\ &\equiv H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

Энтальпия ("полная энергия") $H \equiv U + pV$

Имеет смысл только ее изменение $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

Энтальпия – функция состояния !

Экзотермические реакции: $Q > 0, \Delta H < 0$

Эндотермические реакции: $Q < 0, \Delta H > 0$

Совпадение тепловых эффектов при $p=\text{const}$ и $V=\text{const}$ ($\Delta U \approx \Delta H$), если:

-мало изменяется объем (твердые и жидкие вещества)

-одинаково число молей г/о реагентов и продуктов реакции

В большинстве случаев $\Delta U \neq \Delta H$ из-за уменьшения (увеличения) объема системы при $p=\text{const}$ и совершением работы

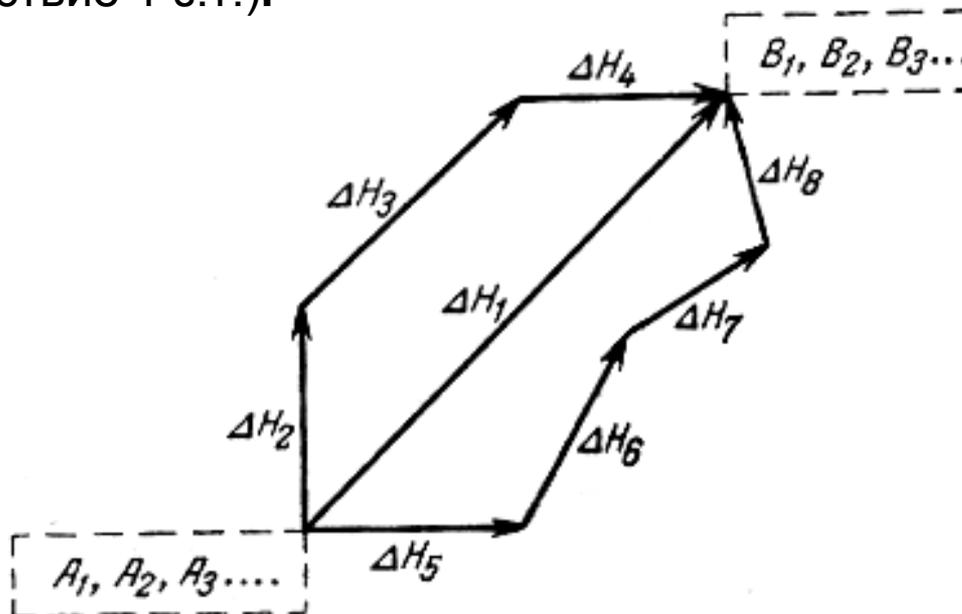
$$c_p = \Delta H / \Delta T \quad (p = \text{const})$$

$$c_V = \Delta U / \Delta T \quad (V = \text{const})$$

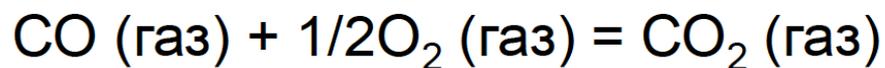
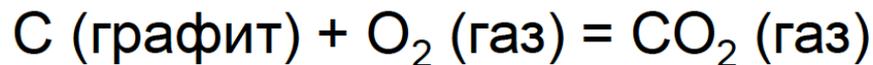
Закон Гесса

Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния **исходных веществ и конечных продуктов**, но не зависит от пути перехода (следствие 1 з.т.).

Г.И.Гесс (1836 г.) -
проф. Горного Института
(Петербург)



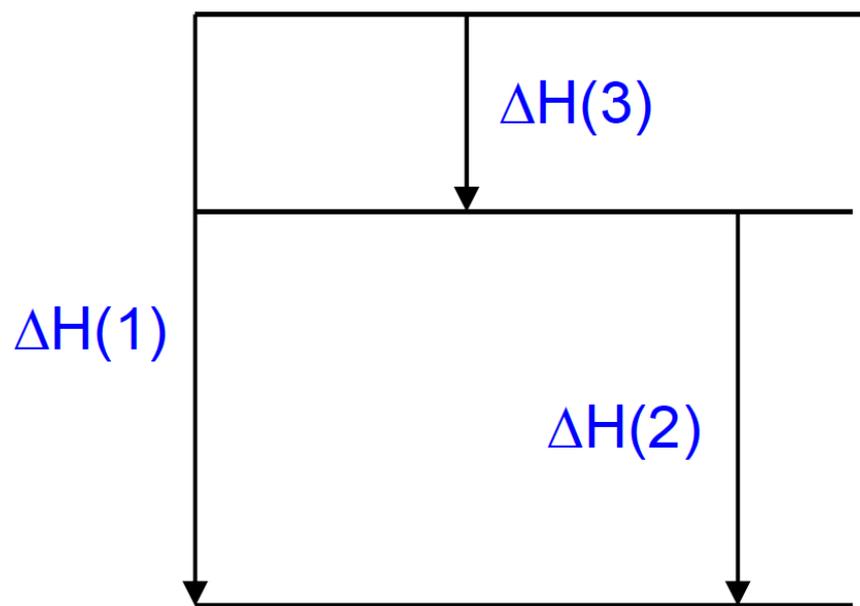
Следствие: тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (продуктами), и теплотами образования всех веществ в левой части (реагентами), взятых со стехиометрическими коэффициентами (для теплот сгорания - наоборот!).



$$\Delta H(1) = -393.8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(2) = -283.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(3) = -110.6 \text{ кДж/моль}$$



Энтальпийная
диаграмма

Стандартные условия



Стандартные условия - вещества в стандартных состояниях

~~ΔH^0 - "дельта аш нулевое"~~

ΔH^0_T - "дельта аш стандартное при T (K)"

Стандартные условия:
устойчивая модификация (ж.тв.)
гипотетич. состояние ид. газа (газы)
1 атм. = 101325 Па
любая температура (обычно 298.15К)

Нормальные условия (не путать!):
1 атм. = 101325 Па
25°C = 298.15К

Твердые и жидкие:

C - графит (а не алмаз),

J₂ - кристаллы (а не пары)

Br₂ - жидк. (а не кристаллы)

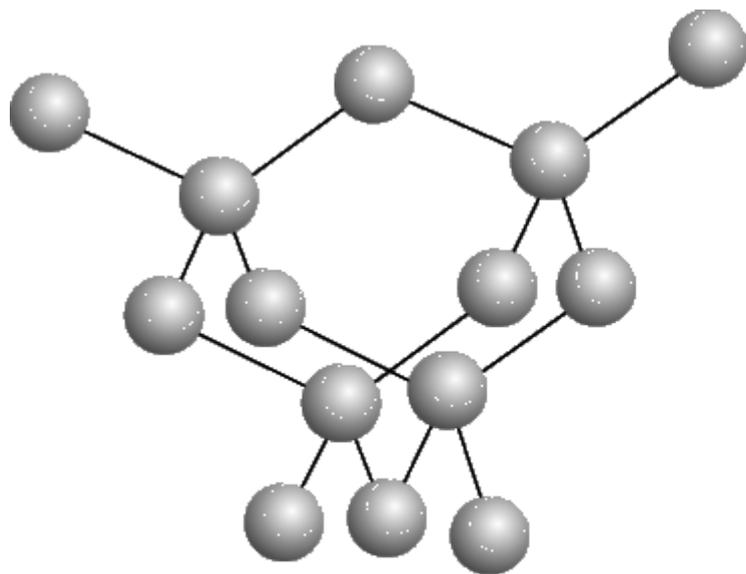
S - ромбич. крист. модиф. (а не монокл. или аморфн.)

H₂O - жидкая (иногда - г.о., "ид. газ", хотя 0.0312 атм. при 300К)

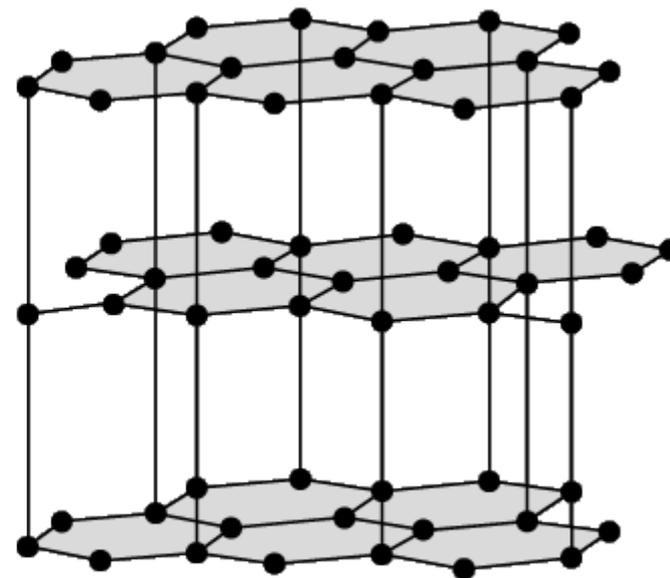
(искл. - белый фосфор (а не красный))

$\Delta H < 0$ - теплота выделяется (экзо)
 $\Delta H > 0$ - теплота поглощается (эндо)

Графит и алмаз



Алмаз
a



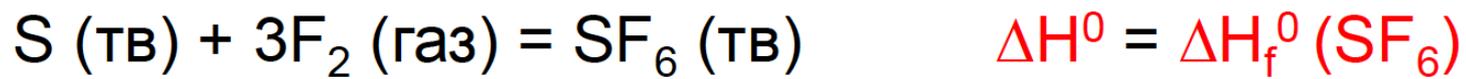
Графит
б



← катализатор
← высокие p , T



Энтальпия реакции образования 1 моль соединения из простых веществ в стандартном состоянии называется **стандартной энтальпией образования ΔH_f^0**



По определению: стандартная энтальпия состояния простого вещества в обычном состоянии равна нулю

$$\Delta H_f^0 (\text{Fe, тв}) = 0, \text{ но}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{Fe, газ}) = 416.3 \text{ кДж/моль}$$

Сравнение



	U	Q	A («механическая»)
«содержание в системе»	неизвестно	не имеет смысла	не имеет смысла
изменение, Δ	свойство системы (d)	зависит от пути (δ)	зависит от пути (δ)
знак в т.д.	>0	+ (поглощение) - (выделение)	+ (над внешн. силами) - (над системой)
смысл абс. знач.	«остаток энергии» внутри системы	<u>микро</u> физическая форма передачи энергии <u>между</u> системами	<u>макро</u> физическая форма передачи энергии <u>между</u> системами
связь с температурой	зависит	коэффициент пропорциональности - теплоемкость	может зависеть
связь с изменением объема	для идеального газа – не зависит	может зависеть	$p\Delta V$ при $p=\text{const}$ (ид. газ)

Основное



1. Система есть часть мира, в которой описываются рассматриваемые процессы.
2. Свойства системы и функции состояния системы не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое и не зависят от времени процесса.
3. Первый закон термодинамики связывает энергию системы с теплотой и работой.
4. Абсолютное значение энергии системы неизвестно, имеет смысл изменение энергии в ходе процесса.
5. Энтальпия – концептуальная функция состояния, соответствующая полной энергии системы.
6. Изменение энтальпии может быть рассчитано с использованием закона Гесса и применением табулированных стандартных величин

Литература



1. Н.С.Ахметов, Общая и неорганическая химия, М.:Высшая школа, 1988
2. Дж.Хьюи, Неорганическая химия, М.:Химия, 1987
3. О.М.Полторак, Л.М.Ковба, Физико-химические основы неорганической химии, М.:МГУ, 1984
4. Е.Н.Еремин. Основы химической термодинамики, М.:Высшая школа, 1974
5. В.А.Киреев. Курс физической химии, М.:Химия, 1975
6. Д.Джонсон, Термодинамические аспекты неорганической химии, М.:Мир, 1985

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin1/welcome.html>

<http://www.physics.ru/op25part1/design/index.htm>