

Лекция 1. Энергетика химических превращений. Первый закон термодинамики.

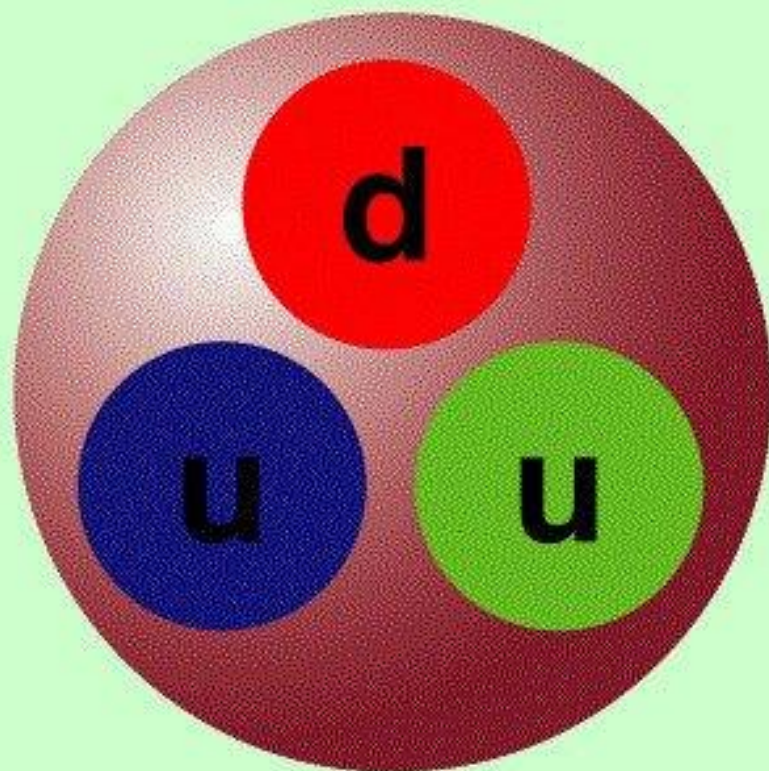


Общая и неорганическая химия (1 курс)

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

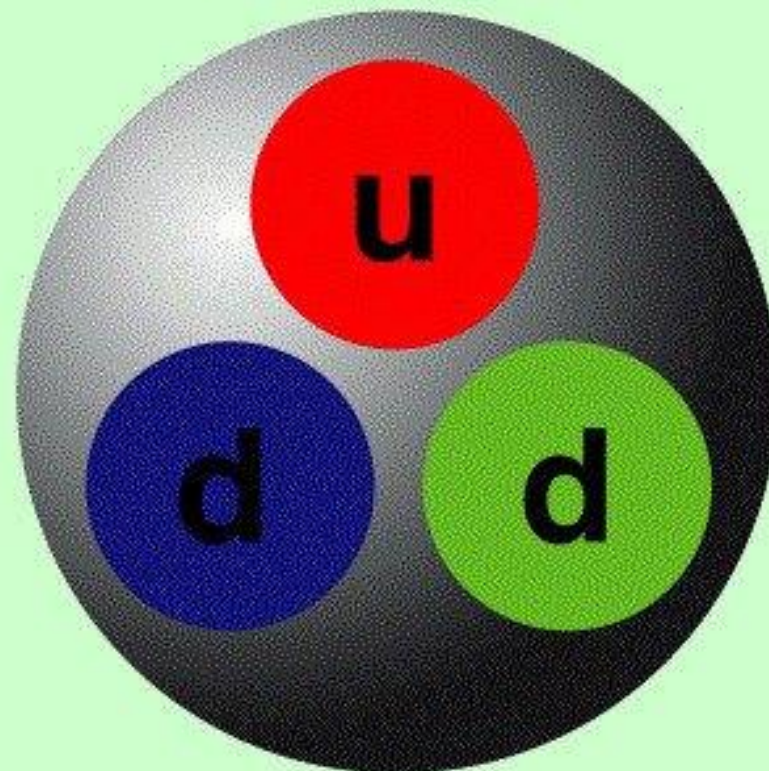


протон



**два верхних кварка
один нижний кварк**

нейтрон



**один верхний кварк
два нижних кварка**



Сферический конь в вакууме

Неорганическая химия



Материаловедение

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

Квантовая химия

Общая химия

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия (С)

Биохимия

ВМС

Физическая химия

Аналитическая химия

Термодинамика ("мертвые системы")
Кинетика (время)

термохимия

Электрохимия

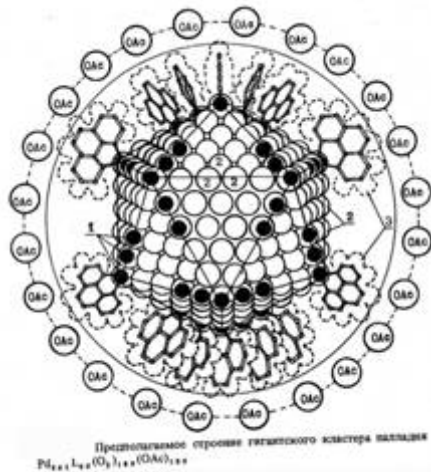
Сонохимия

Магнетохимия...

предсказание возможного направления
реакций и конечного результата химического
взаимодействия

"... Все оттенки смысла число передает..."

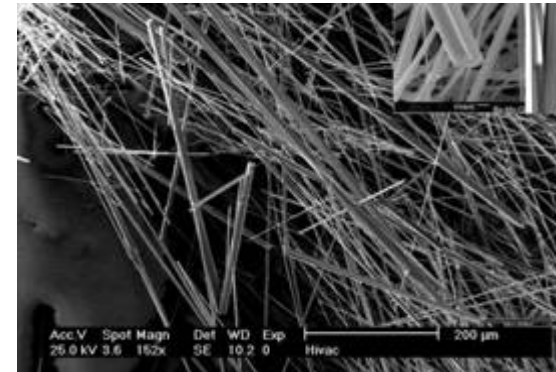
Химики сами создают объект исследования...



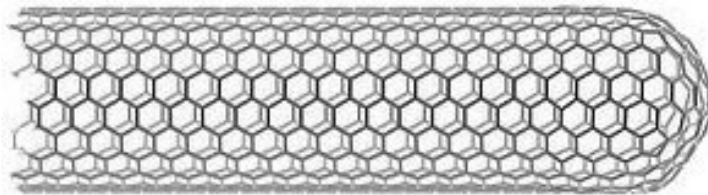
кластеры (Pd)



аэрогели (Ti)



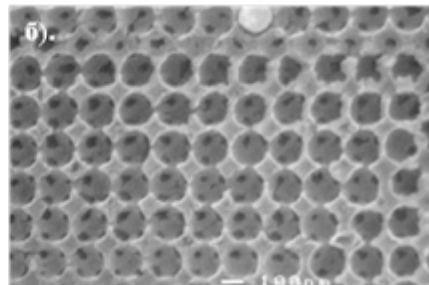
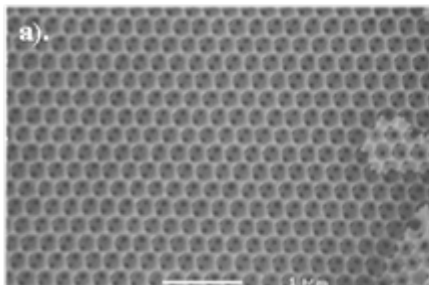
суперионики (Mn)



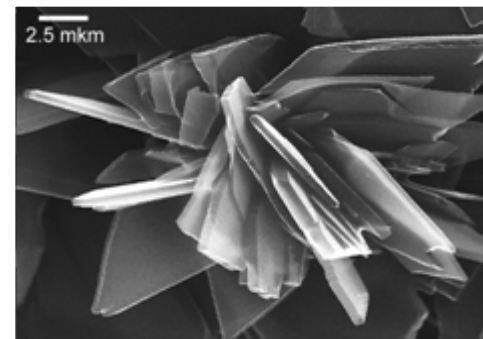
углеродные нанотрубки и фуллерены (C)



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. $\rightarrow Q, A, U, H, C_p, C_v$, з-ны Гесса и Кирхгоффа
(всеобщий закон сохранения, не знающий исключений)

II закон т.д. $\rightarrow S$
("чудес не бывает", самопроизвольные процессы)

"Нулевой" закон т.д. $\rightarrow$ температура, уравнение состояния

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

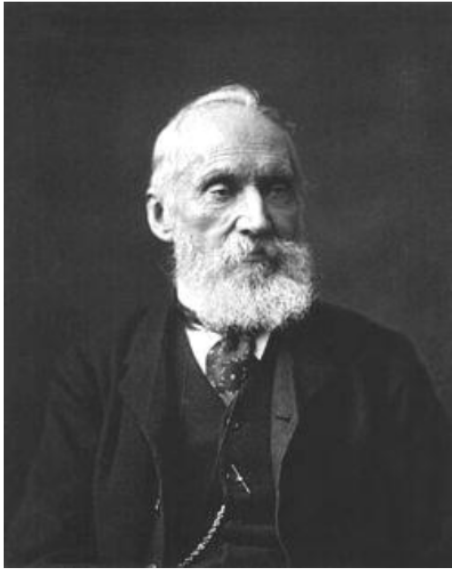
$\rightarrow F, G$ (свободная энергия) $\rightarrow \mu$ (химический потенциал)

выход реакции,
направление протекания процесса

← равновесие ←

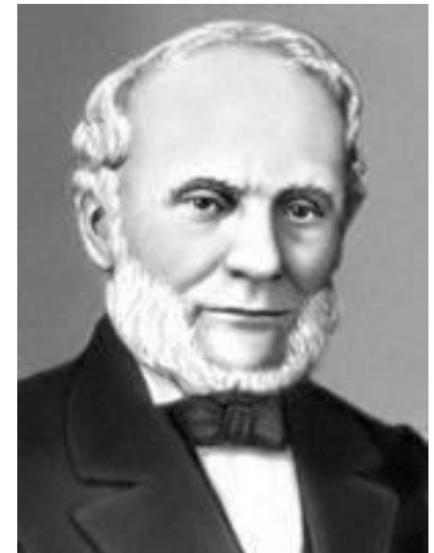
Термодинамика - therme ("теплота") + dinamis ("сила") : наука о силах, связанных с теплотой, изучает взаимосвязь теплоты, работы и различных видов энергии. (Равновесная) т.д. работает с **равновесными** системами.

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»



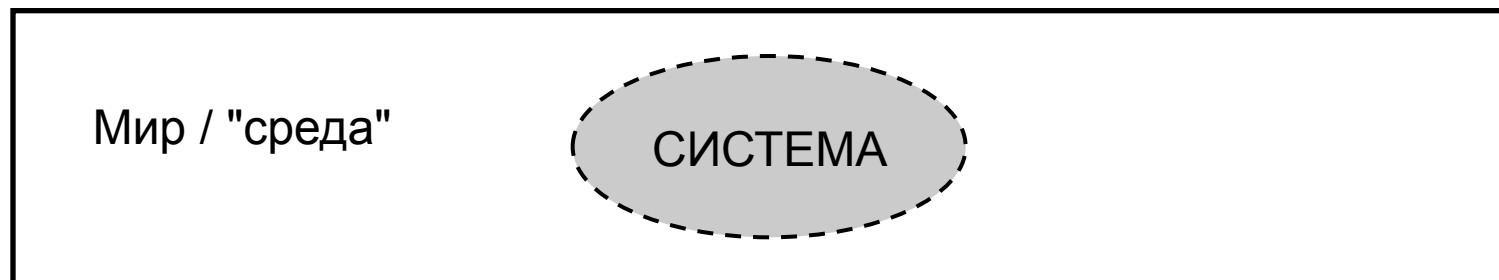


Г.Ф. Воронин: «Химическая термодинамика это наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся»

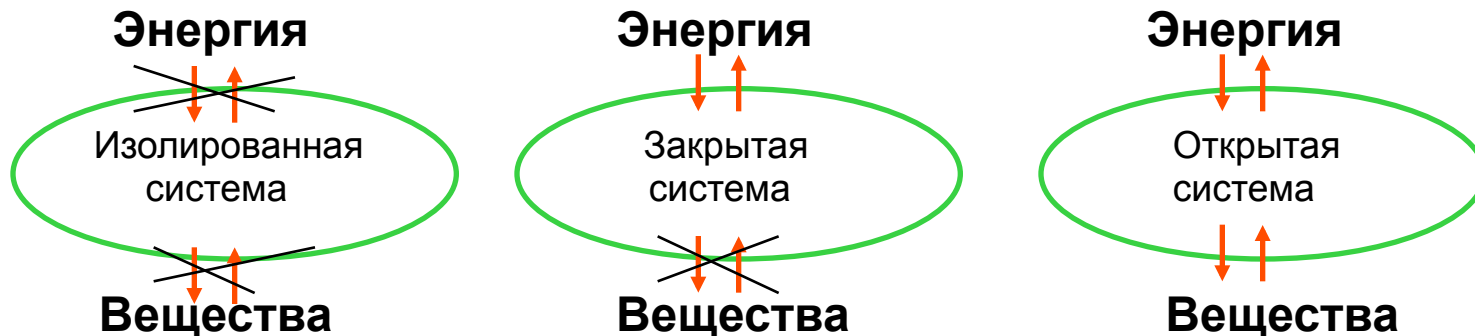
Предмет химической термодинамики:

- 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 ($p, T, c, \dots$)

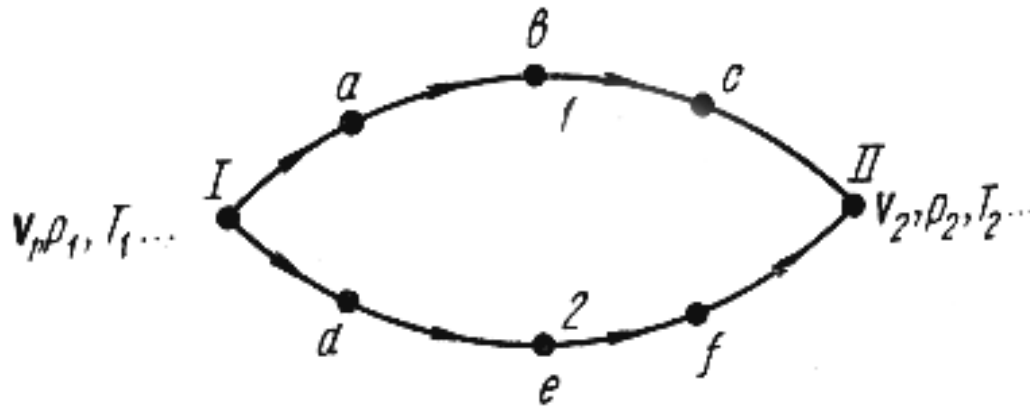
- ◆ Совокупность свойств определяет состояние системы,
 $F(p, V, T, \dots) = 0$ - уравнение состояния (все свойства знать не обязательно)



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

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

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, независимая 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

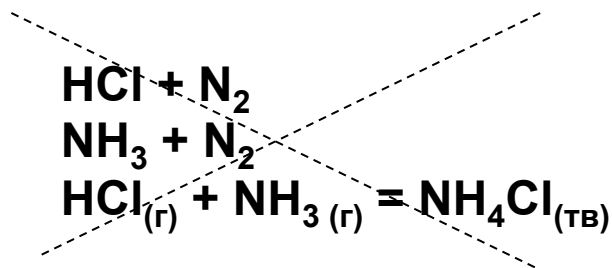
Обратимыми процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию (*более общее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

Температура

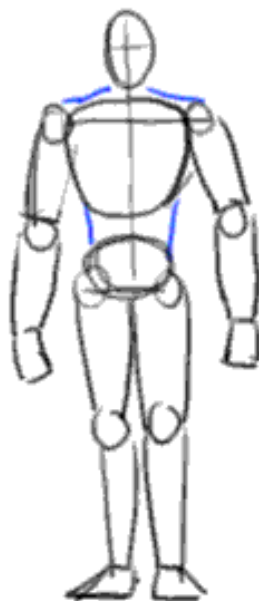


"Нулевой закон термодинамики" (Фаулер, 1931, после II и I з.т.)- закон термического равновесия: "две системы, находящиеся в термическом равновесии* с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом".

**Равновесие ~ "нет изменений"*



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



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 - "**микро**физический" ("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

$\text{кДж/м}^3/\text{К}$ – **объемная** теплоемкость

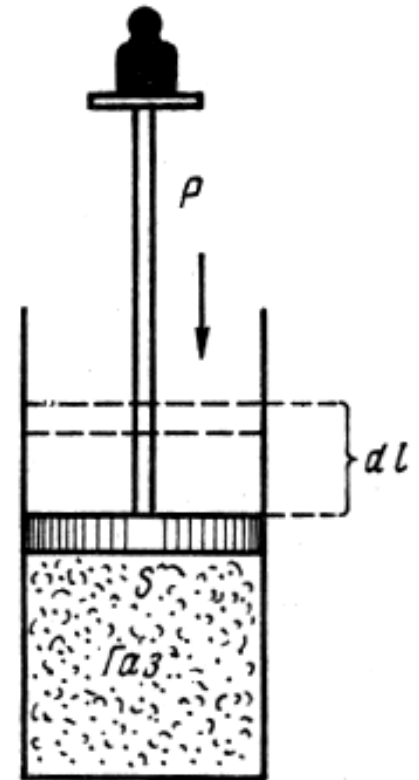
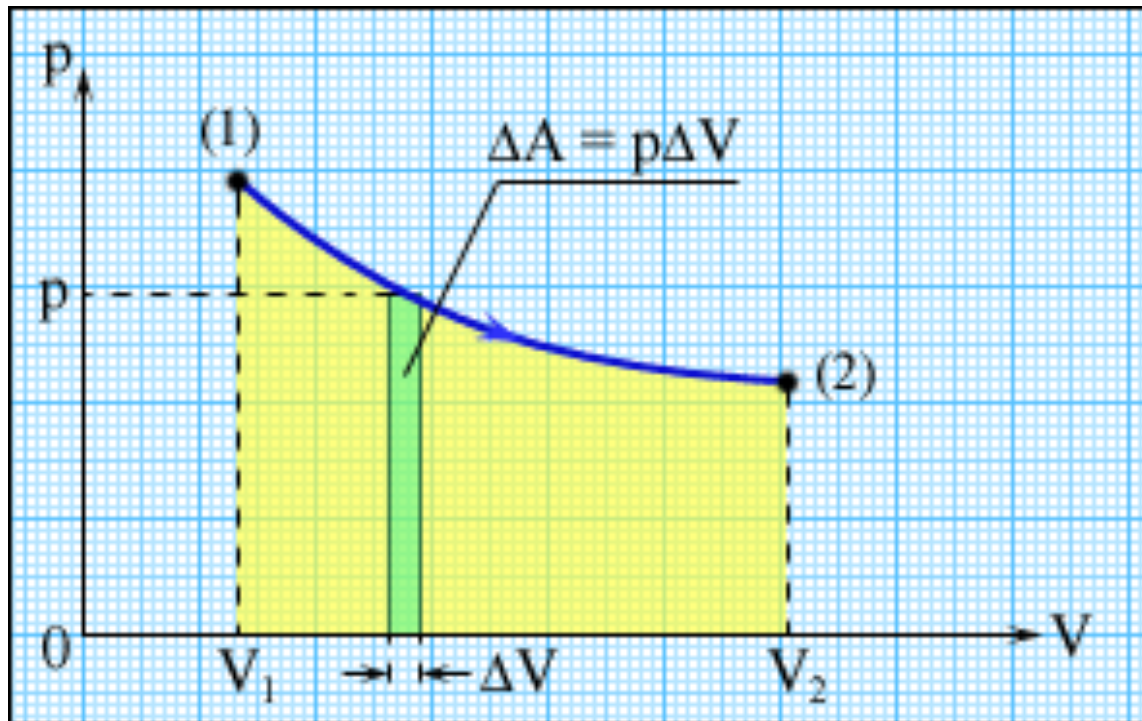
Работа (ид. газ)

Совершение работы - "**макро**физический" способ передачи энергии от СИСТЕМЫ К СИСТЕМЕ.

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

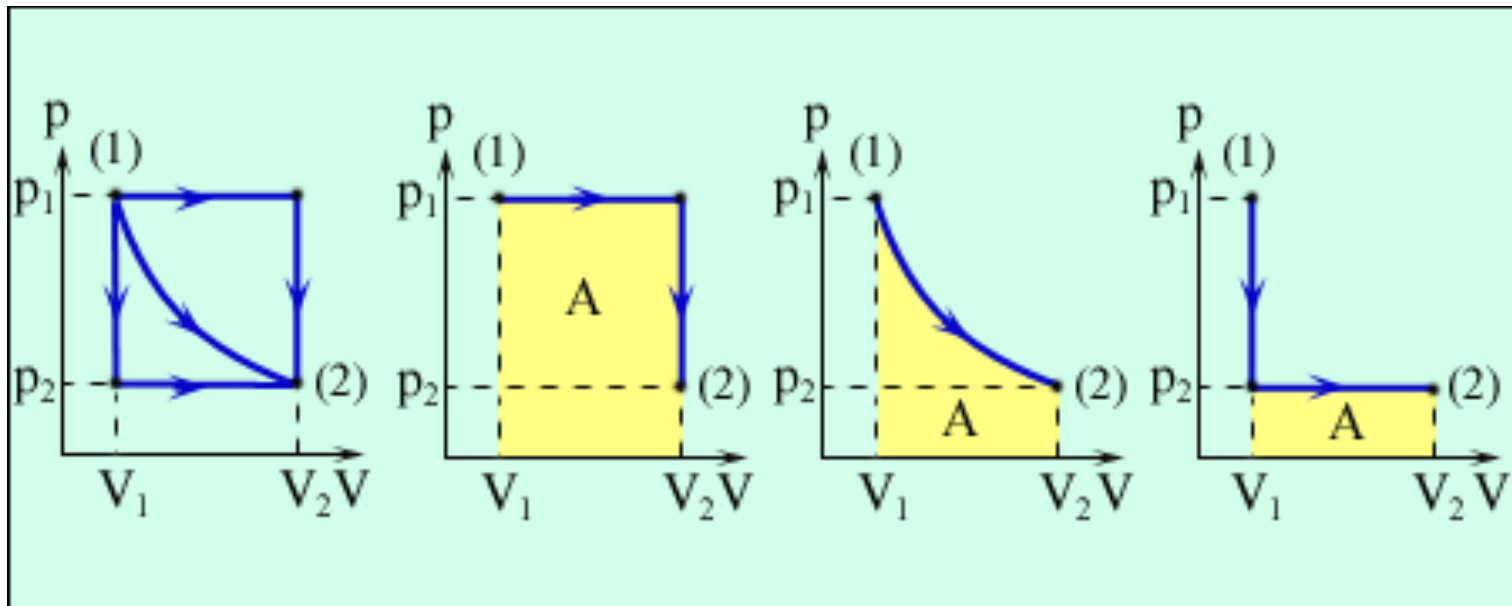
Газ совершает работу $A = -A' = pS\Delta l = p\Delta V$. При расширении работа, совершаемая газом, положительна, при сжатии – отрицательна.

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



Работа и путь перехода

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

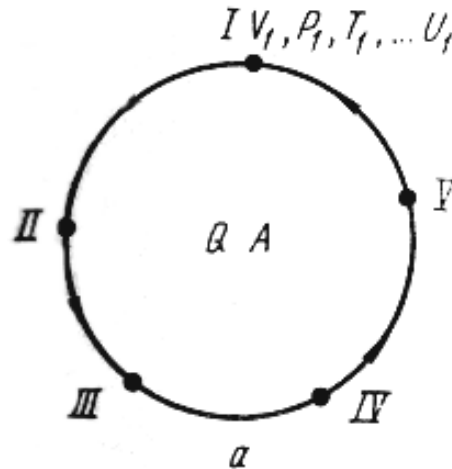


Работа - не свойство системы
Система не "содержит" определенный запас работы

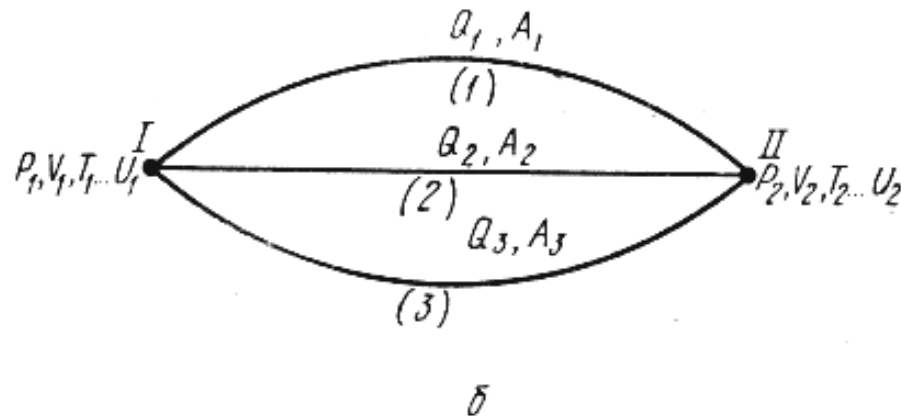
Теплота (Q) — мера энергии, переходящей от одного тела к другому в процессе теплопередачи.

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

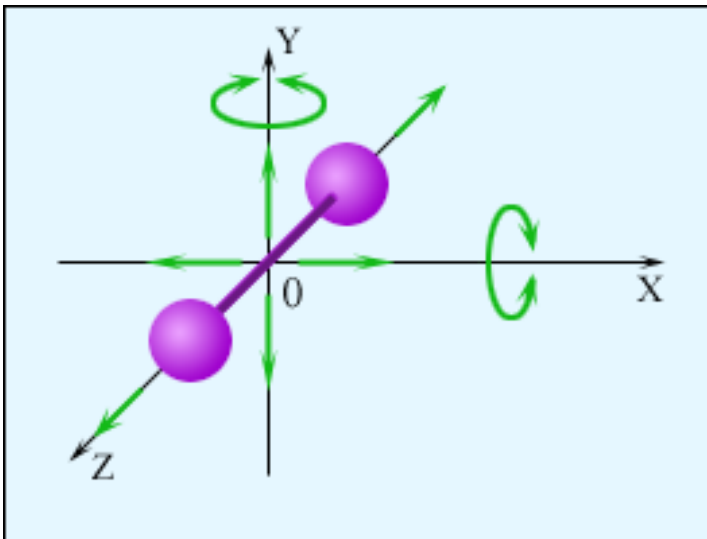
Внутренняя энергия



$Q = A$ ("ничего не изменилось")



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



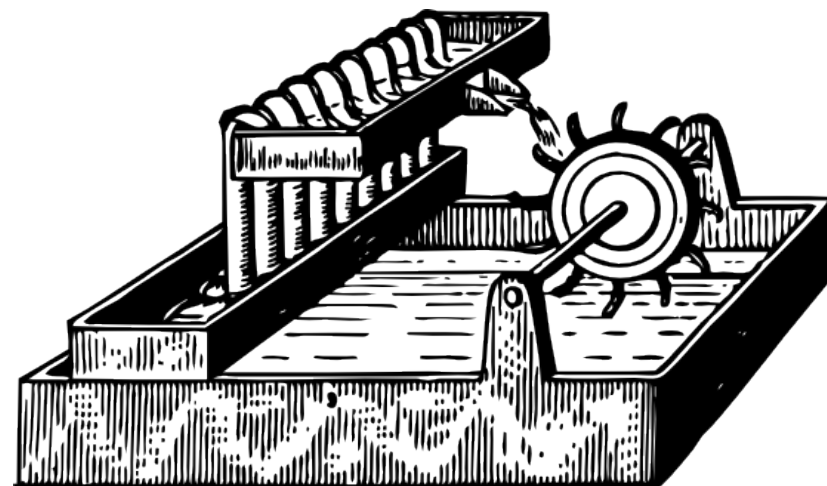
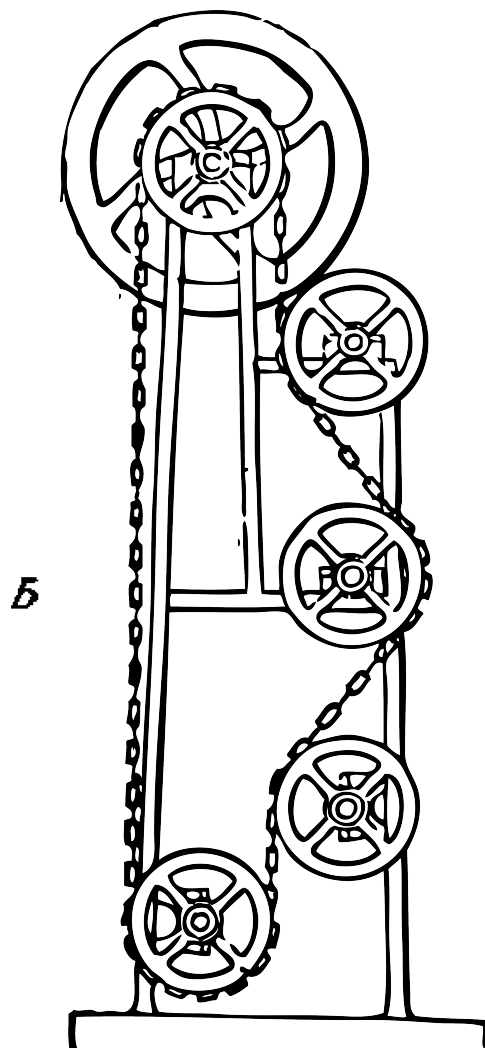
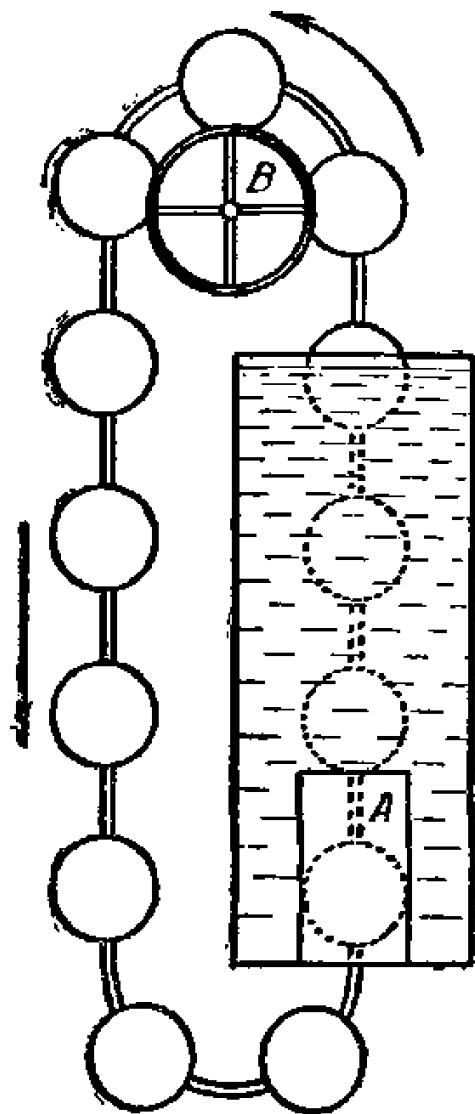
Энергия межмолекулярного взаимодействия
Молекулярно-кинетическая энергия молекул
Энергия химической связи
Энергия взаимодействия электронов и ядер
Внутриядерная энергия, mc^2
,,, ????

кинетическая энергия системы как целого
энергия положения системы в пространстве

Внутренняя энергия — функция состояния !

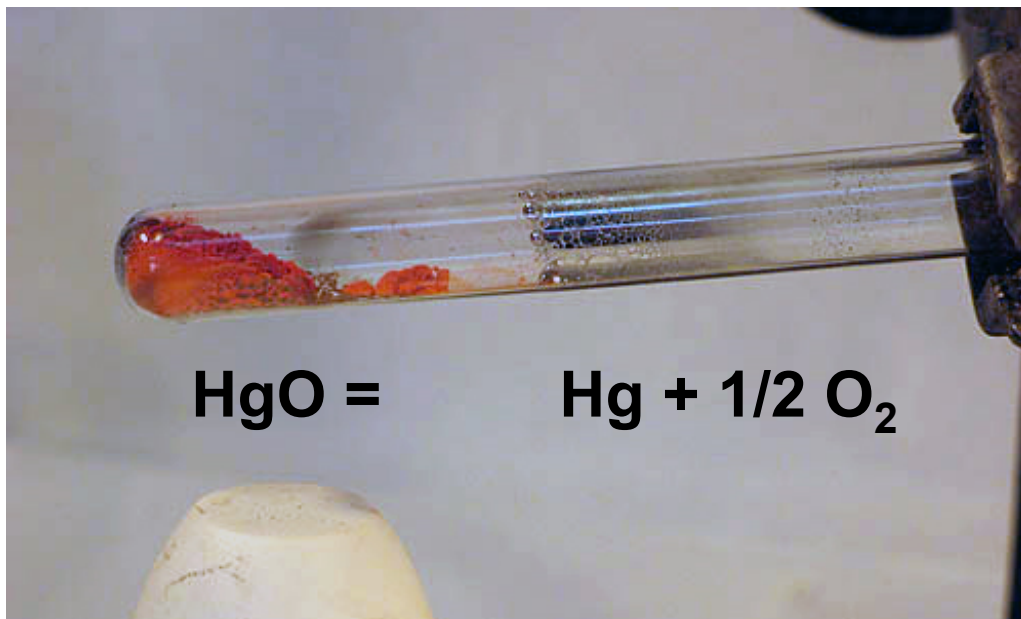
Абсолютное значение
внутренней энергии нельзя
ни измерить, ни рассчитать,
можно установить ее
изменение ΔU

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**

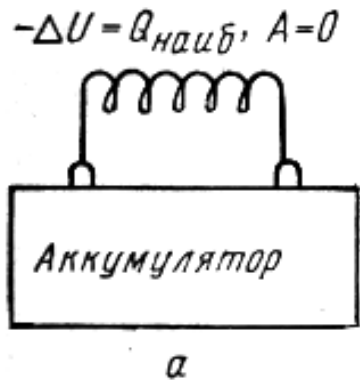
Никола Леонард Садик Карно (1796-1832 г.г.) *"Размышления о движущей силе огня"* (теплород)

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

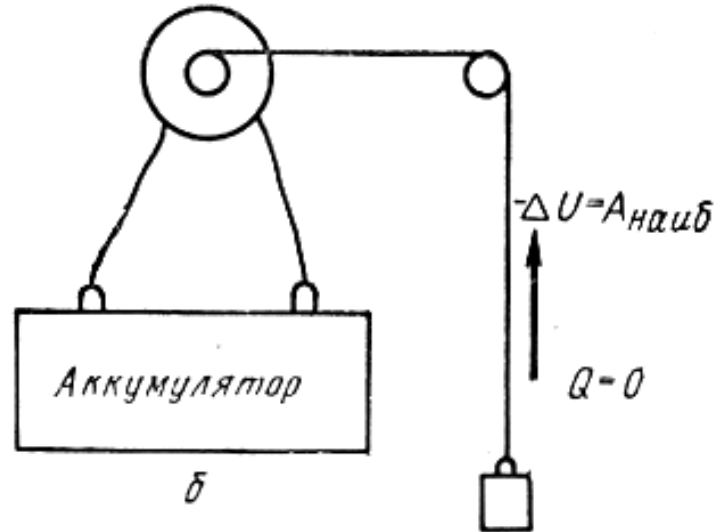
Германн Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894 г.г.) *"О сохранении силы"* (1847 г.),
Уильям Томпсон (лорд Кельвин) (1824-1907 г.г.) *"К динамической теории теплоты"* (1850 г.),
Рудольф Готтлиб (Клаузиус) (1822-1888 г.г.) *"О движущей силе теплоты"* (1850 г.).

Нернст (1906) – тепловая теорема

Работа и теплота



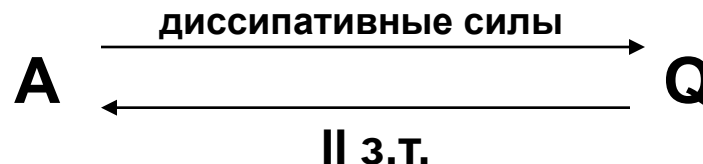
Термодинамика:
 + Q - поглощение
 - Q - выделение
 (термохимия:
 + Q - экзотерм.
 - Q - эндотермич.)



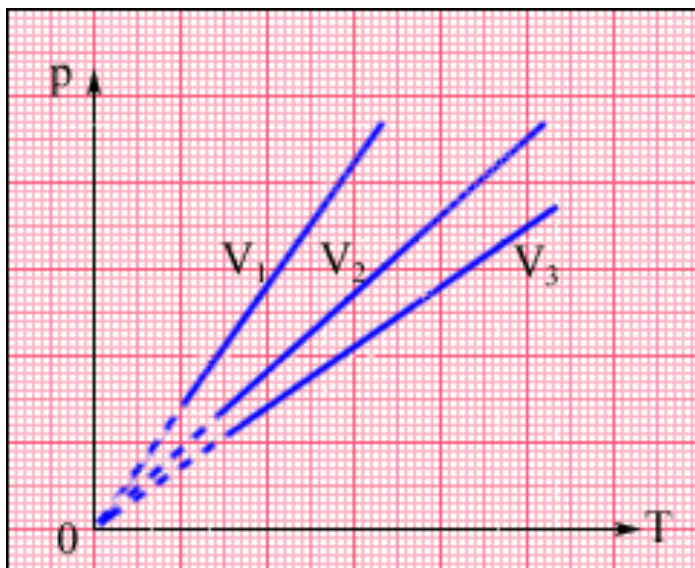
Термодинамика:
 + A - работа системы над внешними силами
 - A - работа внешних сил над системой

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
 $R=0$ (77K), $J^2Rt = 0$
 .. mgh

"Запас энергии" → макродействие + микроскопические изменения



Работа в изохорном процессе



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

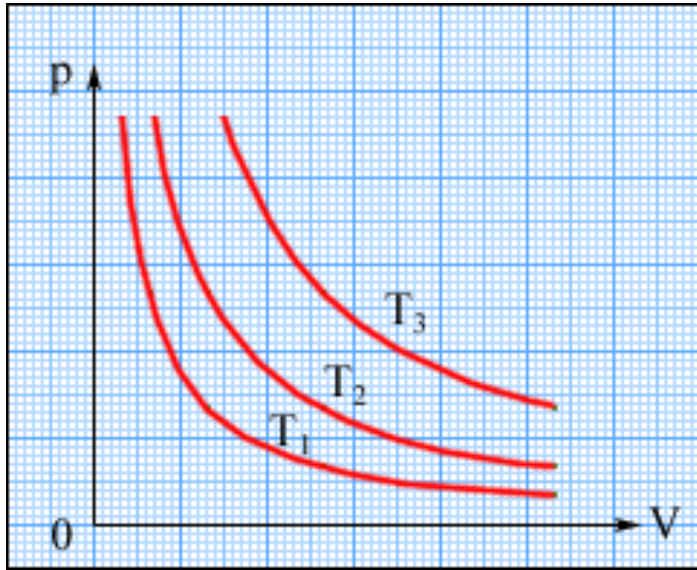
V=const,
p = const * T (линия p-T)

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



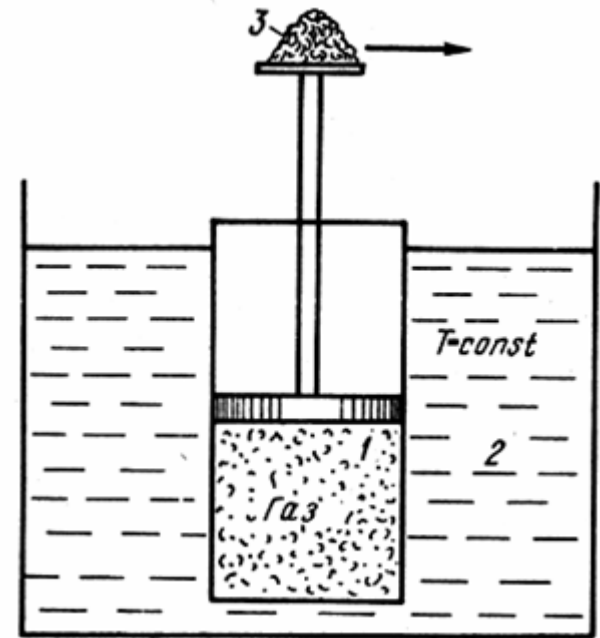
$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

T=const,
pV = const (гипербола p-V)

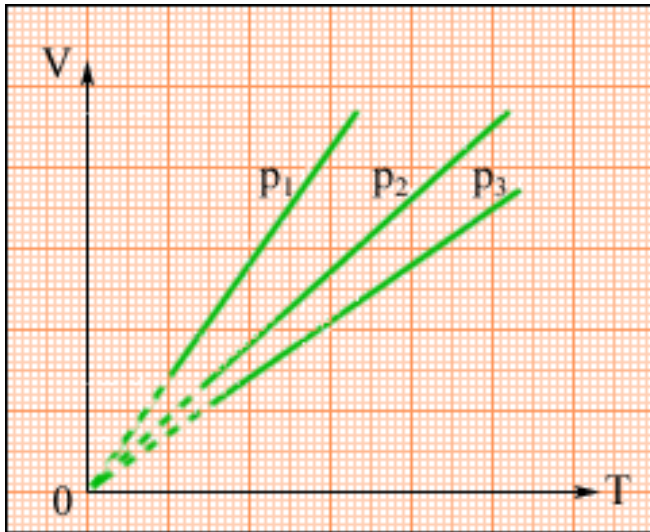
В изотермическом процессе температура газа не изменяется, $\Delta U=0$.

$$Q=A$$

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



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

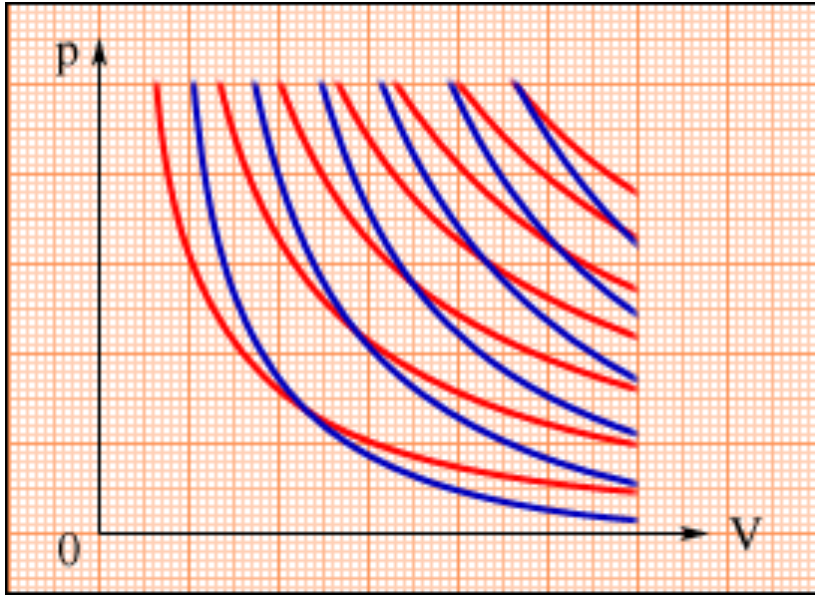
$p = \text{const},$
 $V = \text{const} * T$ (линия V-T)

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

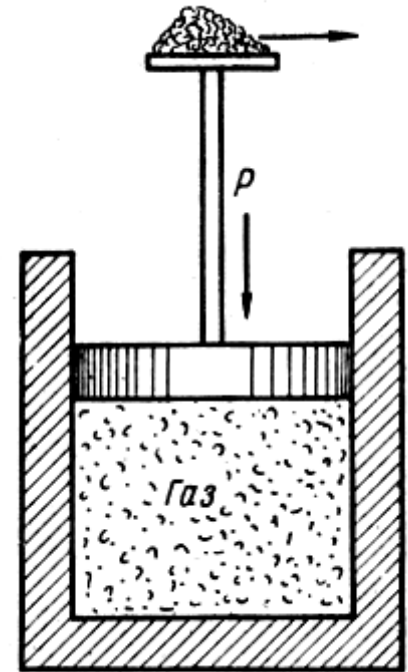


Семейства изотерм и адиабат идеального газа.

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.

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

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



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

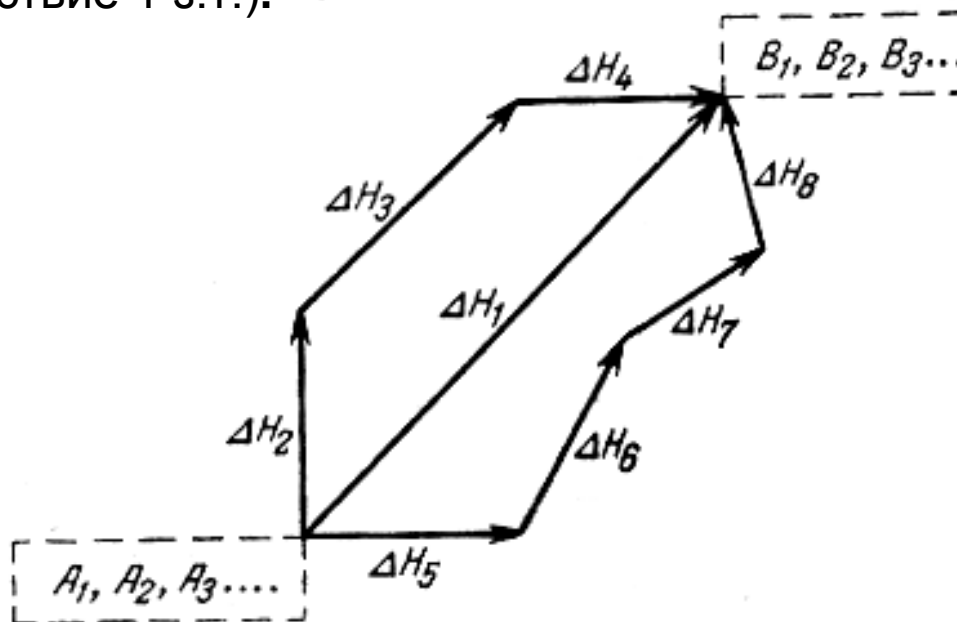


Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния **исходных веществ и конечных продуктов**, но не зависит от пути перехода (следствие 1 з.т.).

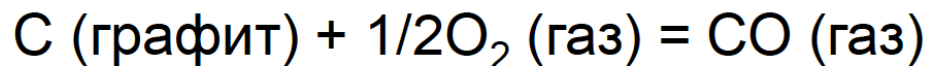
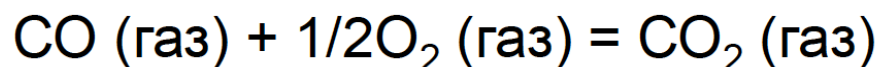
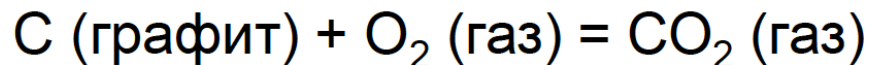
Г.И.Гесс (1836 г.) -

проф. Горного Института

(Петербург)



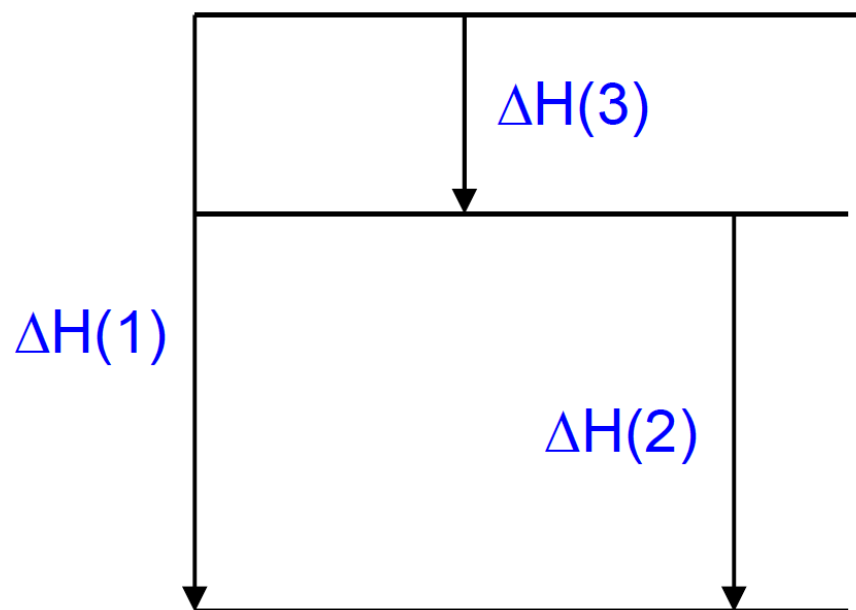
Следствие: тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (продуктами), и теплотами образования всех веществ в левой части (реагентами), взятых со стехиометрическими коэффициентами (для теплот сгорания - наоборот!).



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

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

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



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 298.15K)

Нормальные условия (не путать!):

1 атм. = 101325 Па

25°C = 298.15K

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.)

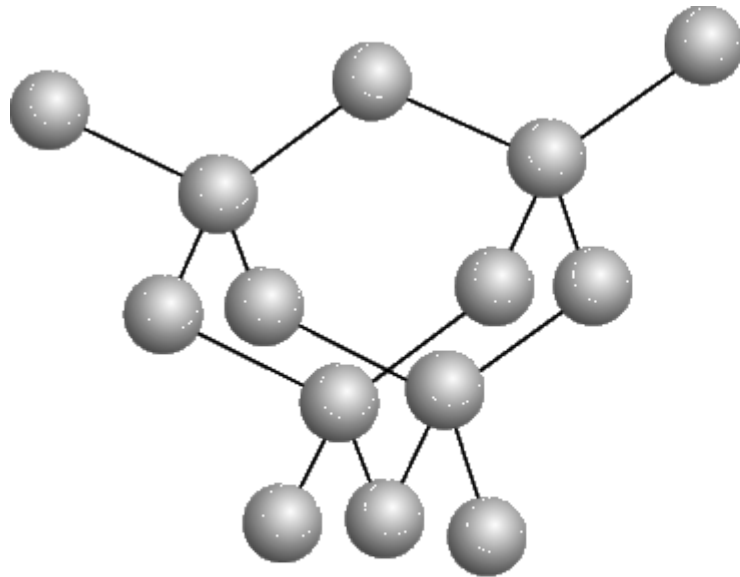
H₂O - жидкая (иногда - г.о., "ид. газ", хотя 0.0312 атм. при 300K)

(искл. - белый фосфор (а не красный))

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

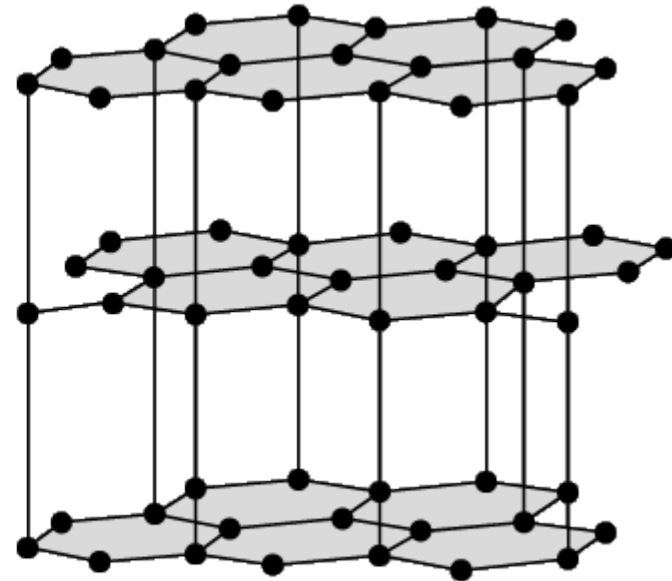
$\Delta H > 0$ - теплота поглощается (эндо)

Графит и алмаз



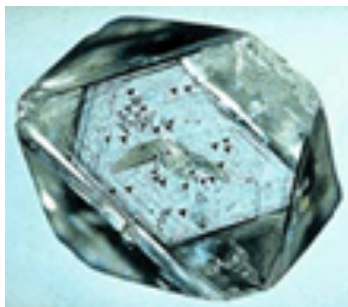
Алмаз

a



Графит

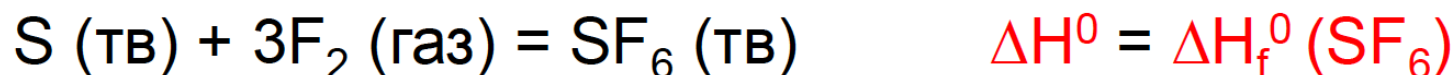
б



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>