

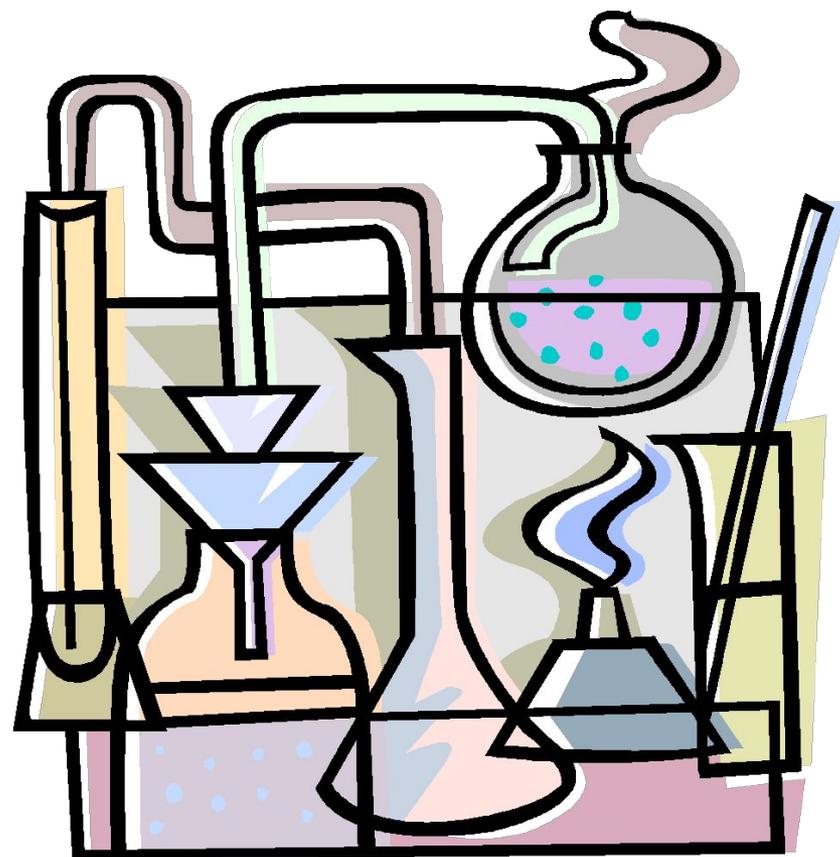
# Термохимия

Типы энтальпии

Теплоемкость

Закон Кирхгофа

Закон Гесса

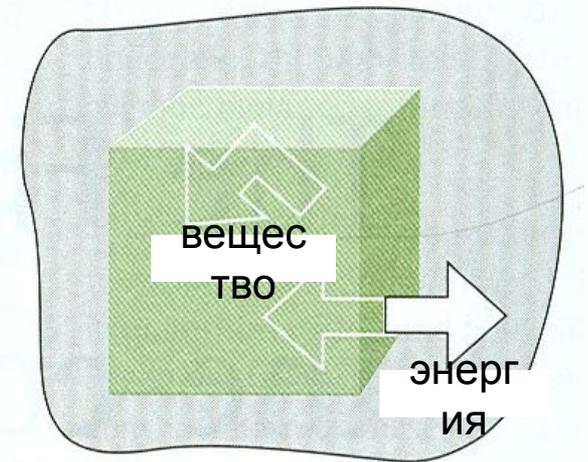
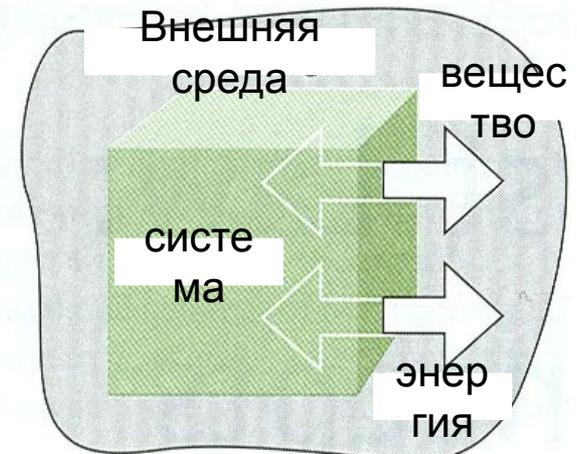


# Термохимия

**Термохимия** - это раздел термодинамики.

**Термохимия** изучает тепловые эффекты химических реакций.

Реакционный сосуд и его содержание образуют термодинамическую систему. Химическая реакция, которая протекает в системе, приводит к обмену энергией между системой и окружающей средой.

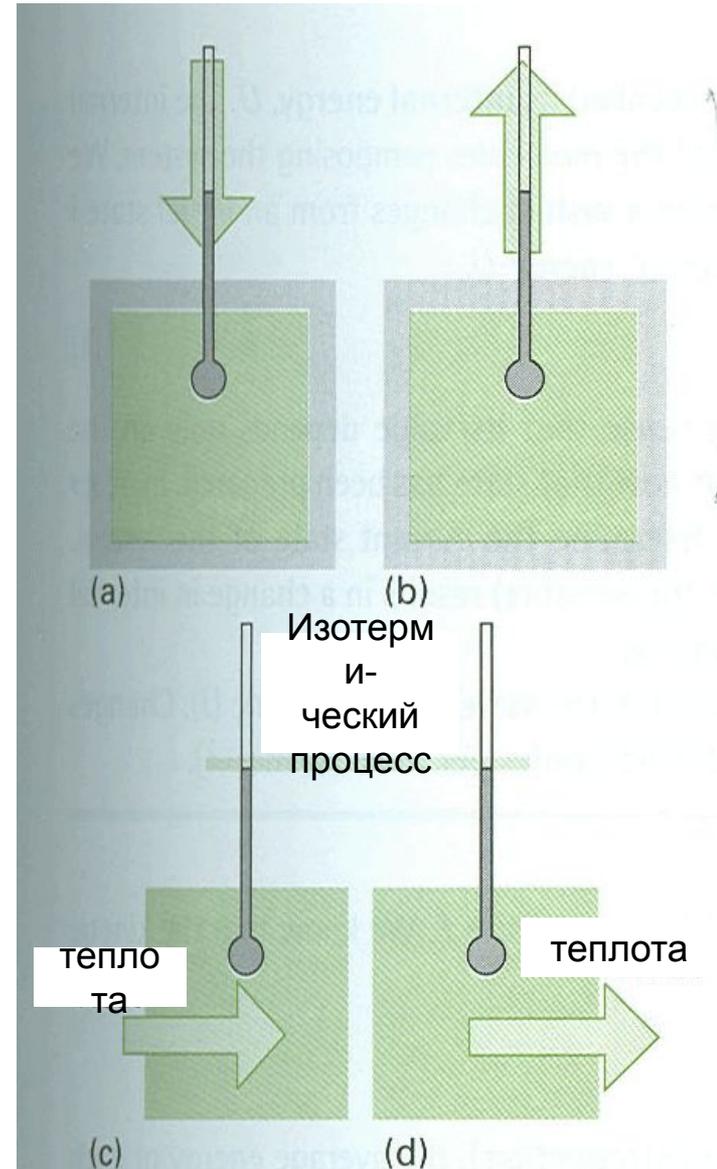


# Типы процессов

## Процессы:

- Экзотермические
- Эндотермические
- Изотермические

*Что происходит с энтальпией в экзотермических, эндотермических и изотермических процессах?*



# Изменение энтальпии в экзотермических и эндотермических процессах

Выделение теплоты приводит к уменьшению энтальпии системы (при  $P = \text{const}$ ). Поэтому для **экзотермического** процесса:

$$\Delta H < 0.$$

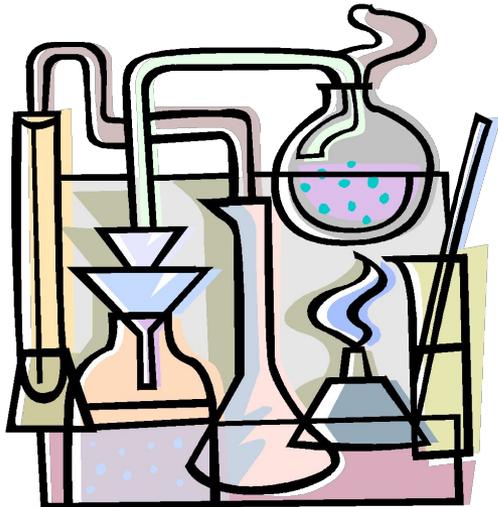
Поглощение теплоты приводит к увеличению энтальпии системы (при  $P = \text{const}$ ). Поэтому для **эндотермического** процесса:

$$\Delta H > 0.$$

# Измерение теплоты химической реакции

$$H = U + PV$$

Если для реакции известно  $\Delta U$  или  $\Delta H$  то можно предсказать сколько теплоты выделяется или поглощается в реакции.



**Калориметрия** - это метод, который используется для измерения теплоты, которая поглощается или выделяется в ходе химической реакции.

При постоянном объеме количество теплоты будет равно изменению внутренней энергии.

$$U = Q_v (V=\text{const})$$

При постоянном давлении количество теплоты будет равно изменению энтальпии

$$H = Q_p (P=\text{const})$$

# Стандартная энтальпия и стандартное состояние

**Стандартное изменение энтальпии,  $\Delta H^\circ$ ,** - это изменение энтальпии для процесса, в котором исходные вещества и продукты находятся в **стандартном состоянии.**

**Стандартное состояние вещества** при определенной температуре - это его состояние при стандартном давлении.

*(1 атм, или  $1.01325 \cdot 10^5$  Па).*

## Примеры:

стандартное состояние жидкого этанола - это жидкий этанол при 298 К и 1 атм;

стандартное состояние твердого железа – это железо при 500 К и 1 атм.

# Энтальпия физических превращений

**Стандартная энтальпия образования** вещества  $\Delta_f H^\circ$  - это стандартная энтальпия химической реакции образования вещества из элементов.

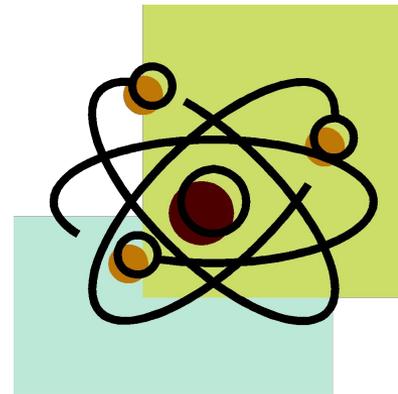
**Стандартная энтальпия сгорания** вещества  $\Delta_c H^\circ$  - это стандартная энтальпия полного окисления органического вещества до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

# Энтальпия физических превращений

Стандартная энтальпия фазового перехода  $\Delta_{\text{trs}} H^\circ$  – это изменение стандартной энтальпии при изменении физического состояния вещества.

Примеры изменения физического состояния вещества:

испарение  
конденсация  
плавление  
кристаллизация  
возгонка  
сублимация

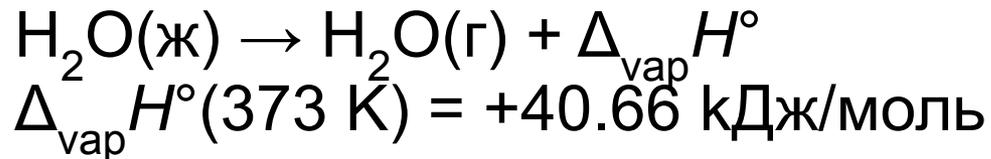


Что происходит с веществом в этих процессах?

# Энтальпия физических превращений

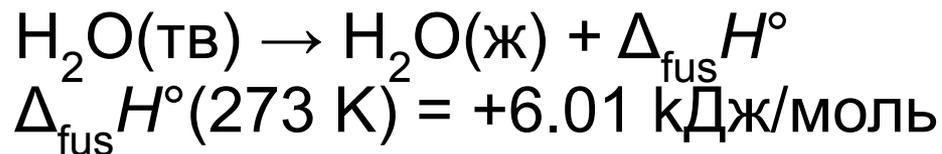
**Стандартная энтальпия испарения,  $\Delta_{\text{var}} H^\circ$ , это изменение энтальпии при испарении 1 моль чистой жидкости при 1 атм**

**Пример :**

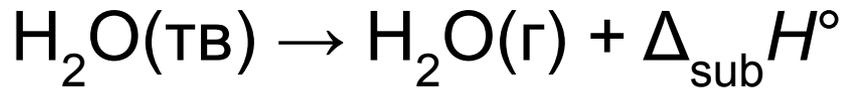


**Стандартная энтальпия плавления  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ , это изменение энтальпии при переходе 1 моль твердого вещества в жидкость.**

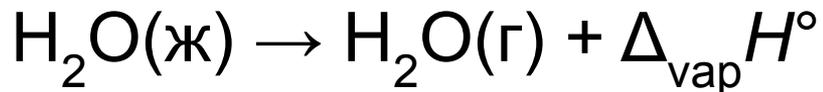
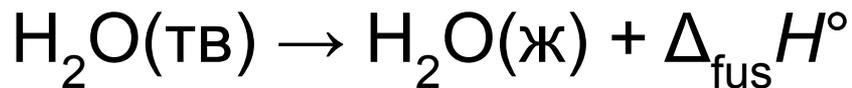
**Пример:**



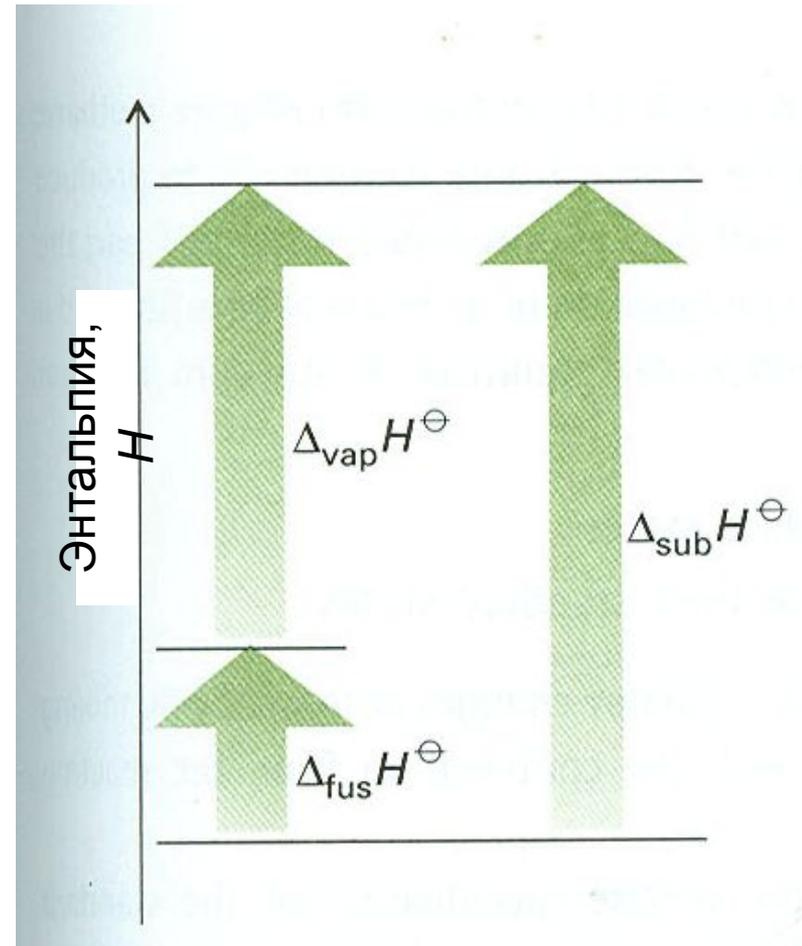
# Стандартная энтальпия возгонки



*Два этапа:*

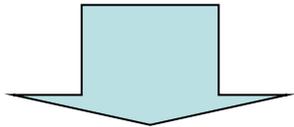


$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus + \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$$



# Энтальпия прямого и обратного процесса

Энтальпия – это функция состояния

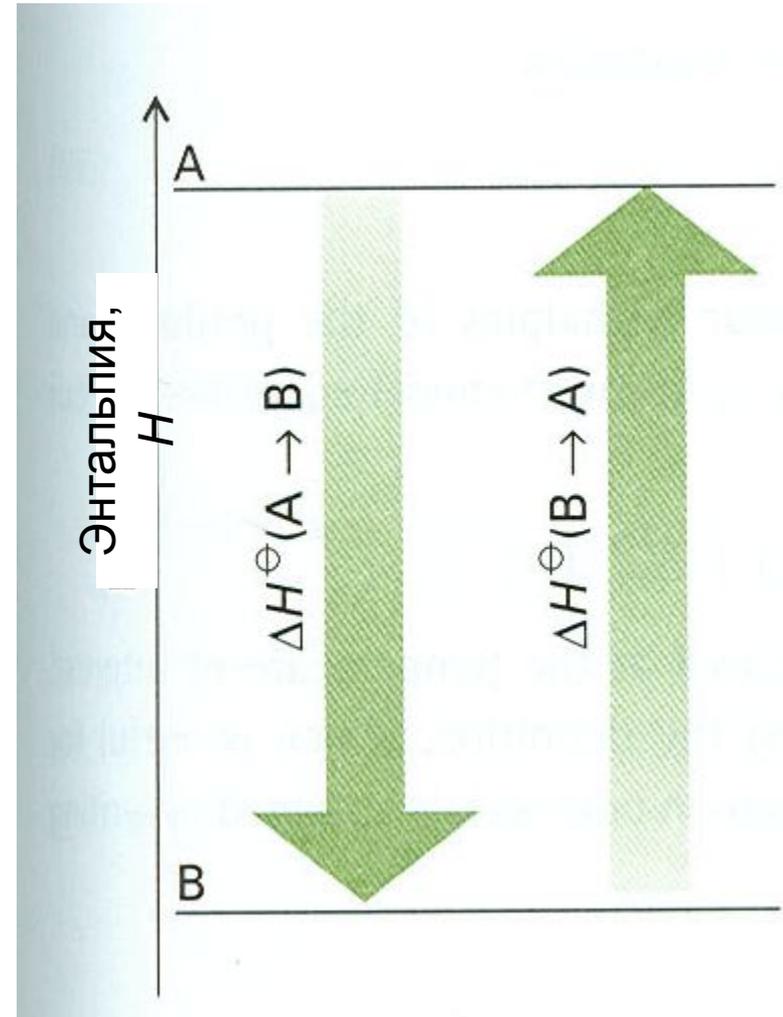


$$\Delta H^\circ (A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ (B \leftarrow A)$$

**Пример:**

Энтальпия испарения воды равна +44кДж/моль.

Чему равна энтальпия конденсации воды?

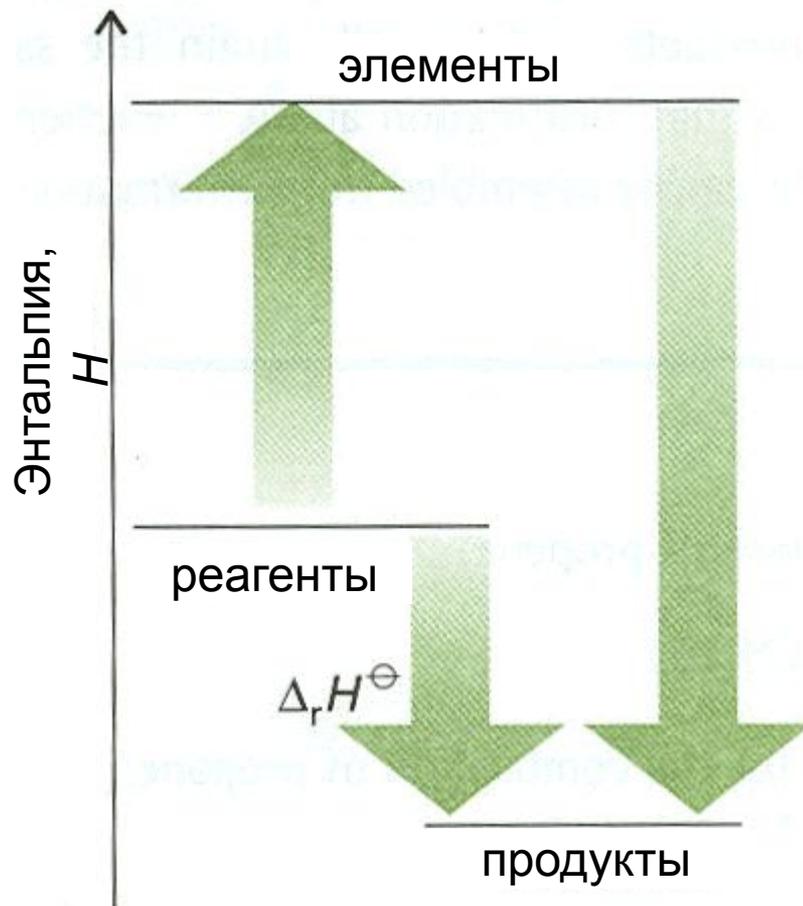


# Типы энтальпии

Фазовый переход	процесс	обозначение
Фазовый переход	фаз а $\alpha \rightarrow$ фаз а $\beta$	$\Delta_{\text{trs}}H$
плавление	твердое $\rightarrow$ жидкое	$\Delta_{\text{fus}}H$
испарение	жидкое $\rightarrow$ газ	$\Delta_{\text{vap}}H$
возгонка	твердое $\rightarrow$ газ	$\Delta_{\text{sub}}H$
смешение	вещества а $\rightarrow$ смесь б	$\Delta_{\text{mix}}H$
растворение	вещество о $\rightarrow$ раствор	$\Delta_{\text{sol}}H$
гидратация	$X^{\pm} \text{ г} \rightarrow X^{\pm} \text{ ж}$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
атомизация	вещества $\rightarrow$ атомы	$\Delta_{\text{at}}H$
ионизация	$X \text{ г} \rightarrow X^+ \text{ г} + e^- \text{ г}$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Присоединение e	$X \text{ г} + e^- \text{ г} \rightarrow X^- \text{ г}$	$\Delta_{\text{eg}}H$
реакция	реагенты $\rightarrow$ продукты	$\Delta_r H$
сгорание	вещества $\rightarrow$ оксиды	$\Delta_c H$
образование	элементы $\rightarrow$ соединение	$\Delta_f H$

# Энтальпия химической реакции (Тепловой эффект)

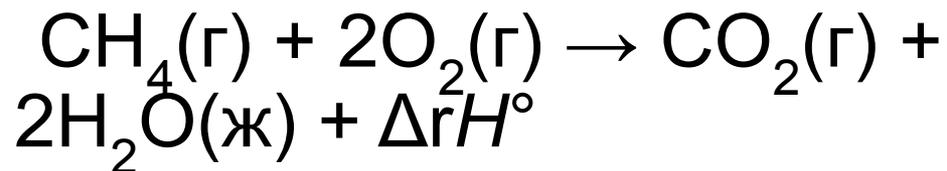
**Стандартная энтальпия химической реакции,  $\Delta_r H^\ominus$**  - это изменение энтальпии когда продукты реакции в стандартном состоянии переходят в реагенты в стандартном состоянии.



# Энтальпия химической реакции

Расчет энтальпии химической реакции с использованием стандартных энтальпий образования веществ:

**Пример :**



$$\Delta_r H = \underbrace{\sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i}_{\text{Ы}} - \underbrace{\sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i}_{\text{Ы}}$$

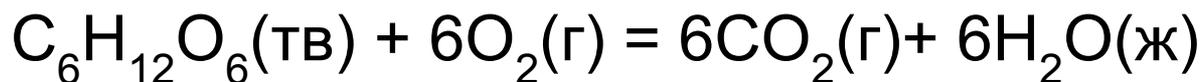
$$\Delta_r H = - 890 \text{ кДж/моль}$$



# Энтальпия химической реакции

Расчет энтальпии химической реакции с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ:

**Пример :**



$$\Delta_{\text{Г}}H = \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_{\text{с}}H_i - \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_{\text{с}}H_i$$

$$\Delta_{\text{Г}}H = -2808 \text{ кДж/моль}$$



# Закон Гесса

Теловой эффект химической реакции можно определить если известны энтальпии других реакций, из которых можно получить суммарную реакцию.

## **Закон Гесса:**

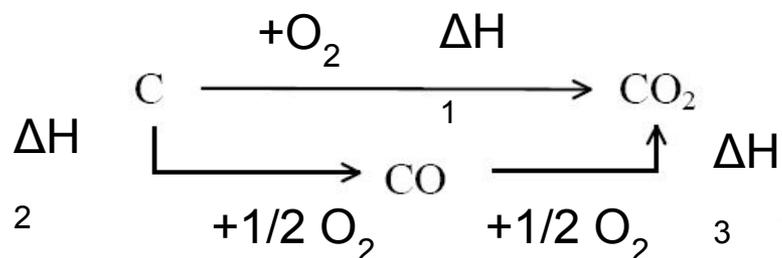
Стандартная энтальпия реакции может быть определена как сумма стандартных энтальпий реакций, из которых можно получить данную реакцию.

*Термодинамическая основа закона Гесса – это независимость пути получения энтальпии реакции.*

# Применение закона Гесса

#	Метод	Пример
1	Метод термохимических схем	$\begin{array}{ccc} \text{C} & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & \text{CO}_2 \\ & \searrow & \uparrow \\ & \text{CO} & \end{array}$
2	Метод термохимических уравнений	$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_1 \\ \text{C} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO} + \Delta H_2 \\ \text{CO} + 1/2\text{O}_2 &= \text{CO}_2 + \Delta H_3 \\ \Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 \end{aligned}$

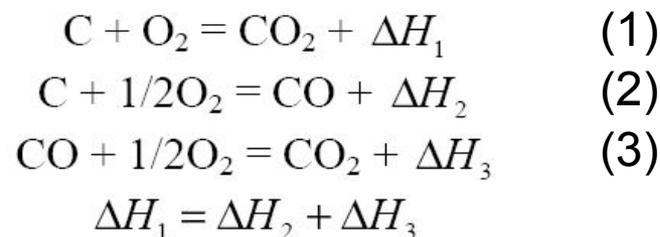
## Метод термохимических схем



$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 &= -110,53 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_3 &= -282,98 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 + \Delta H_3 &= -393,51 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_1 &= -393,51 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

## Метод термохимических уравнений



Сложение уравнений (2) и (3)  
дает уравнение (1).

Поэтому:  
 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

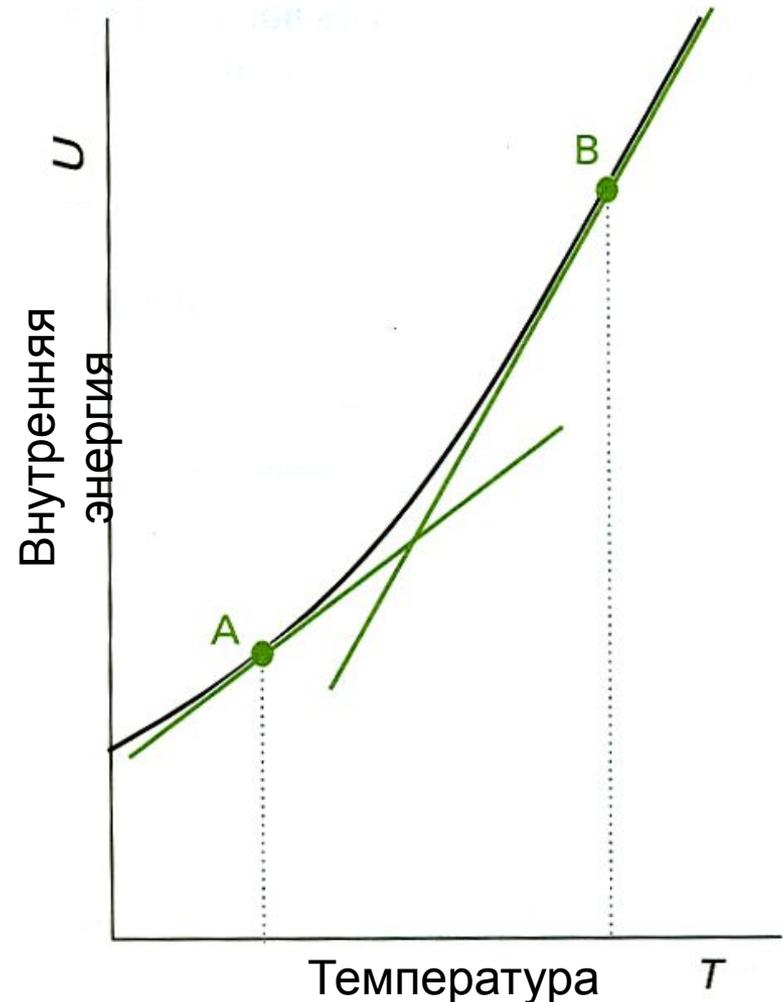
# Применение закона Гесса

#	Метод	Пример
1	Метод термохимических схем	
2	Метод термохимических уравнений	$C + O_2 = CO_2 + \Delta H_1$ $C + 1/2O_2 = CO + \Delta H_2$ $CO + 1/2O_2 = CO_2 + \Delta H_3$ $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$
3	Использование стандартных энтальпий образования	$\Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i$
4	Использование стандартных энтальпий сгорания	$\Delta_r H = \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_c H_i - \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_c H_i$
5	Приближенные методы	<p>Расчет по энергиям связи</p> <p>Использование тепловых поправок</p> <p>Сравнительный расчет</p>

# Теплоемкость

- Внутренняя энергия вещества возрастает если температура повышается. (Кривая на графике характеризует теплоемкость).
- Производная поглощенной теплоты, отнесенная к температуре называется **теплоемкостью**.

$$C = \frac{\partial Q}{dT}$$



# Молярная и удельная теплоемкость

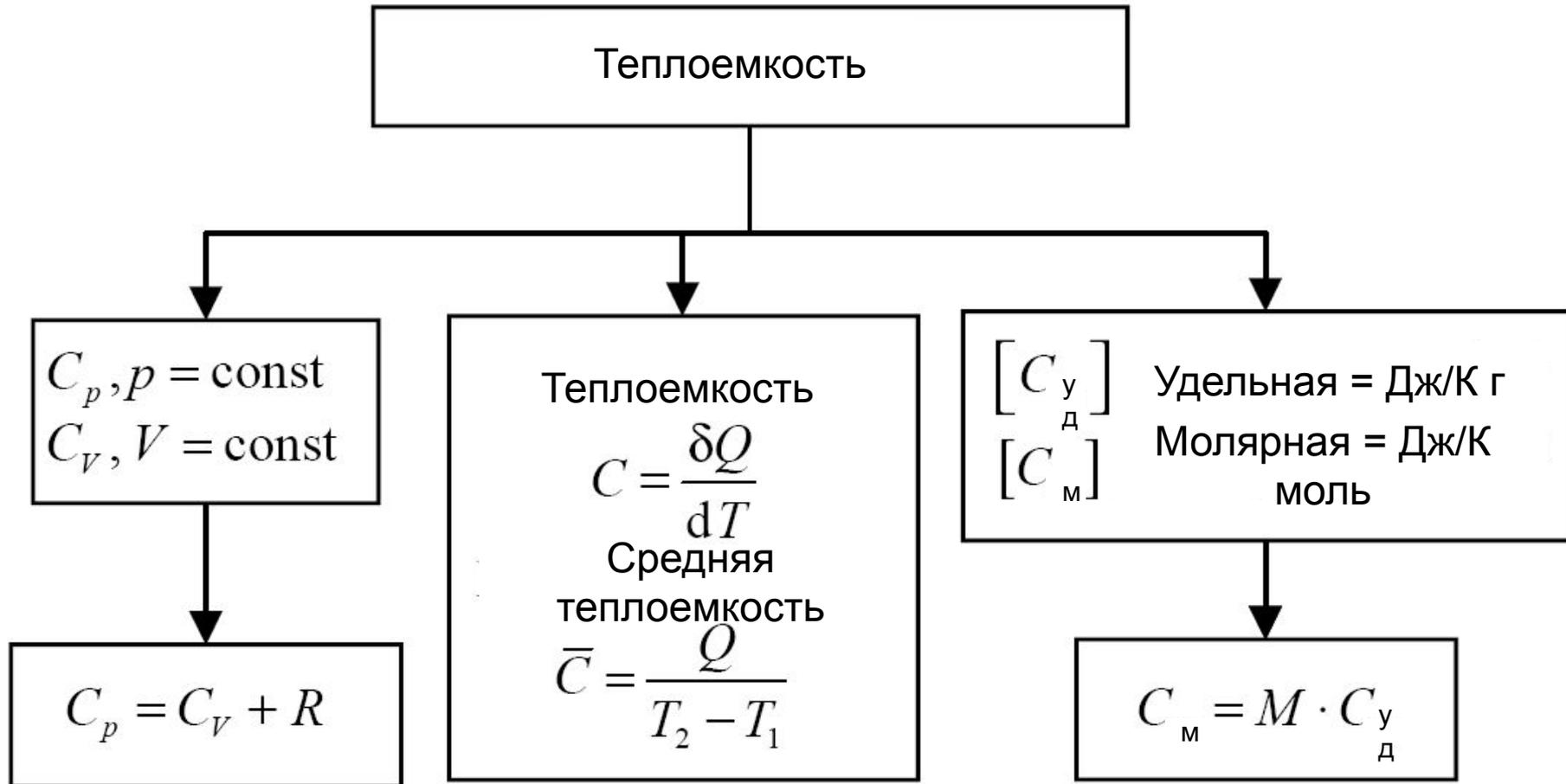
**Удельная теплоемкость вещества** – это теплоемкость, отнесенная к массе вещества

**Молярная теплоемкость** при постоянном объеме,  $C_{V,m}$ , - теплоемкость одного моля вещества.

Теплоемкость является *экстенсивным* термодинамическим параметром.

Но: **молярная теплоемкость** при постоянном объеме является *интенсивным* параметром. (все молярные величины являются интенсивными).

# Резюме



# Зависимость теплоемкости от температуры

В общем случае эмпирическая зависимость теплоемкости от температуры выражается полиномом:

$$C = a = \text{const}$$

---

$$C = a + bT$$

---

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}$$



# Определение $dU$ и $dH$

Теплоемкость при постоянном **объеме** используется для расчета изменения **внутренней энергии** при изменении температуры при постоянном объеме:

$$dU = C_v dT$$

Теплоемкость при постоянном **давлении** используется для расчета изменения **энтальпии** при изменении температуры при постоянном давлении:

$$dH = C_p dT$$

# Зависимость энтальпии от температуры

$$dH = C_p dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left( a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

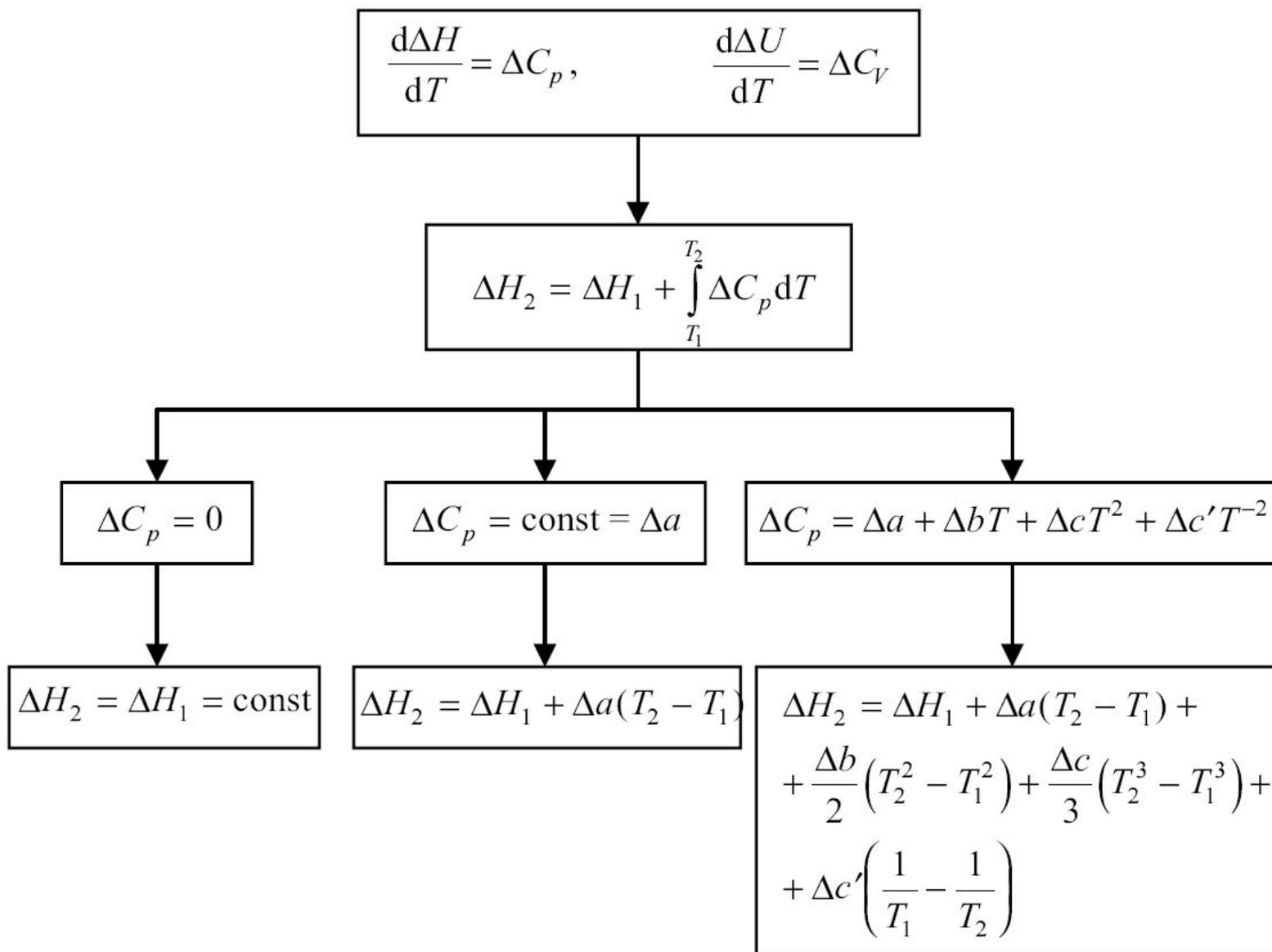
$$\int dx = x$$

$$\int x dx = \frac{1}{2} x^2$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

# Зависимость энтальпии от температуры



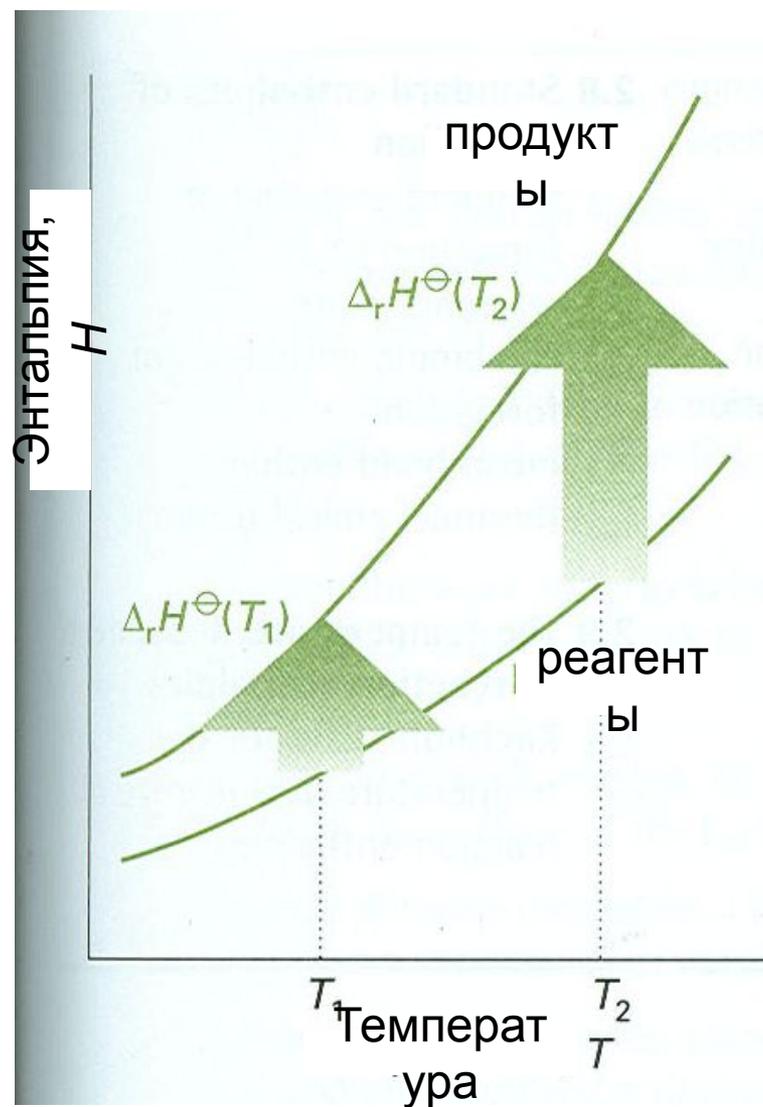
# Закон Кирхгофа для химической реакции

- Зависимость энтальпии химической реакции от температуры выражается законом Кирхгофа.
- Для химической реакции:

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Это выражение применяется для каждого вещества в реакции:

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

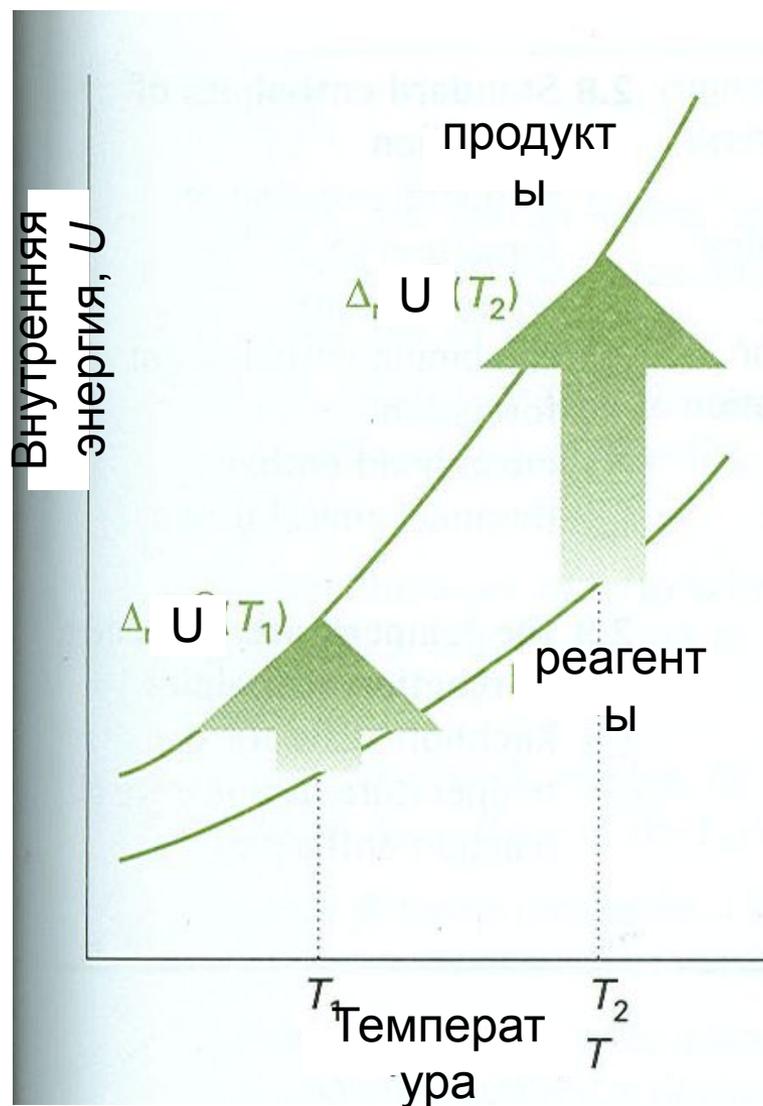


# Закон Кирхгофа для химической реакции

- Уравнение Кирхгофа можно записать для зависимости внутренней энергии химической реакции от температуры
- Для химической реакции:

$$\int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$$

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$



# Закон Кирхгофа для химической реакции

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

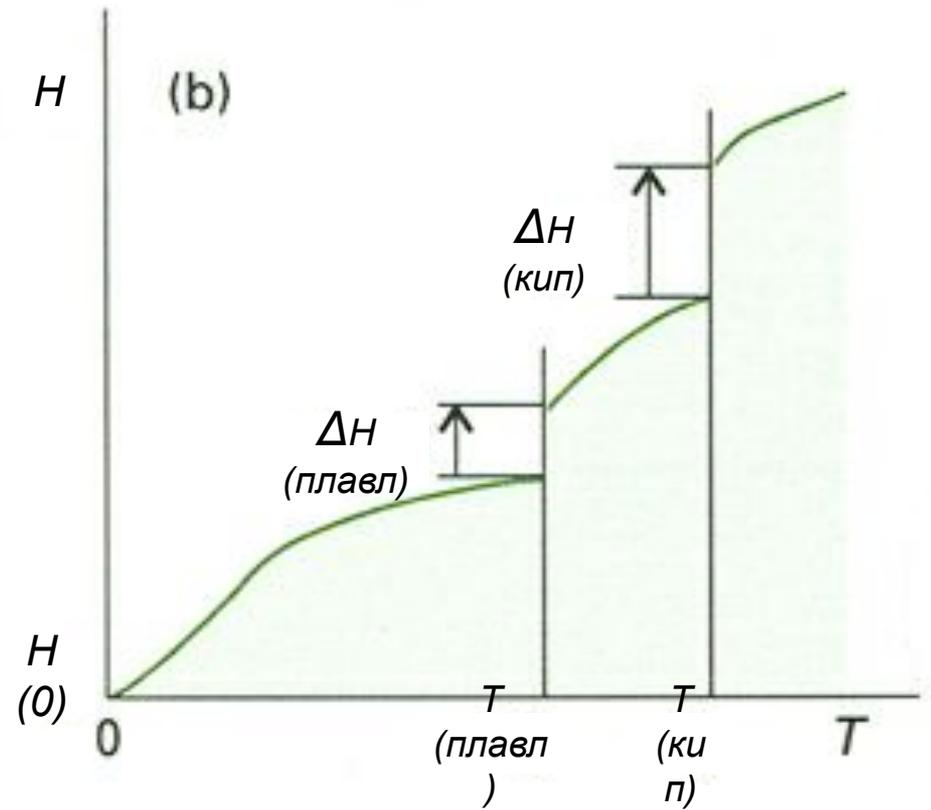
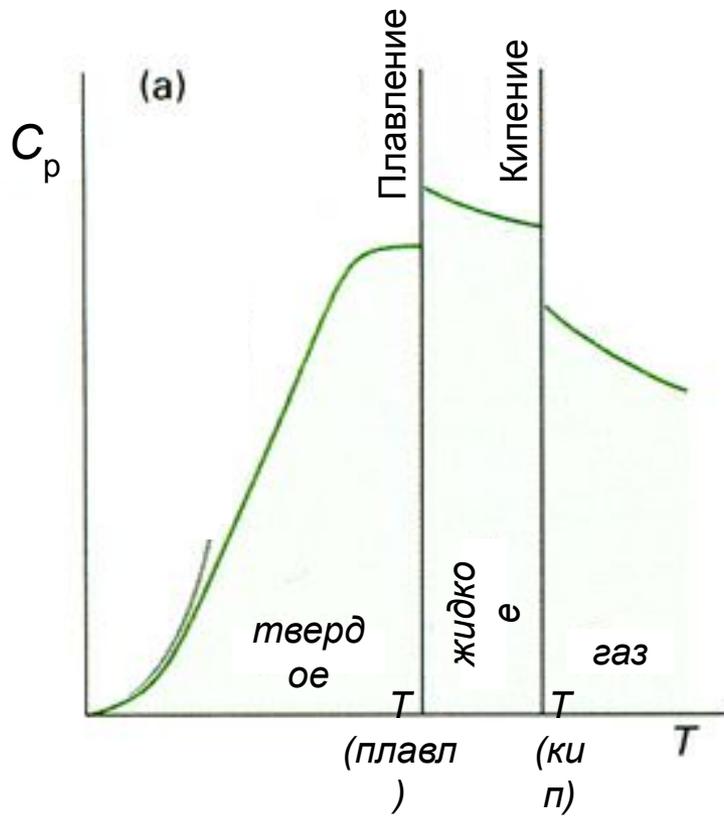
$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

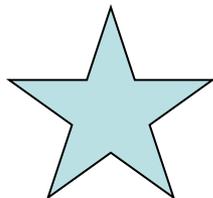
$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left( \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \right) dT$$

# Энтальпия фазового перехода

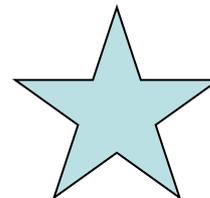


$$H(T) = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_{\text{плавл}}} C_{p(\text{тв})} dT + \Delta_{\text{плавл}} H + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} C_{p(\text{жид})} dT + \Delta_{\text{испар}} H + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} C_{p(\text{газ})} dT$$

# Важные соотношения в термодинамике



Применение первого закона термодинамики для химических процессов



$T$   $p, V = \text{const}$   
продуктов и реагентов одинакова

Расчет энтальпии химической реакции при любой температуре

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_V = \Delta U$$

$$\Delta_r H = \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_f H_i$$

$$\Delta_r H = \sum_{\text{реагенты}} v_i \Delta_c H_i - \sum_{\text{продукты}} v_i \Delta_c H_i$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta V = \Delta_r U + \Delta \nu RT$$

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum_{\text{продукты}} v_i C_{pi} - \sum_{\text{реагенты}} v_i C_{pi}$$

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \dots$$

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c'_i T^{-2} + \dots$$

**И**  
**Л**  
**И**

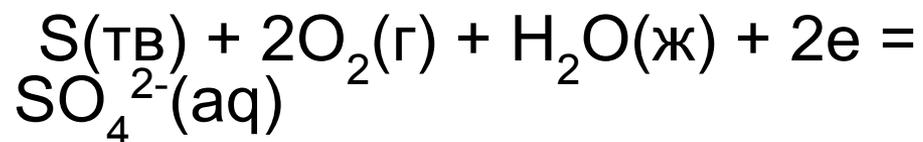
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \dots$$

# Энтальпия образования ионов в растворе

Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего на ионы, определяется по энтальпиям образования ионов в растворе.

## Пример:

Теплота образования иона  $\text{SO}_4^{2-}$  равна энтальпии реакции:



Теплота образования вещества в растворе равна сумме теплоты образования и теплоты растворения.



# Теплота растворения

- Теплота растворения зависит от концентрации химического соединения в растворе.
- Теплота, которая поглощается или выделяется при образовании раствора определенной концентрации (молярности) – **интегральная теплота растворения.**
- Теплота растворения зависит от:
  - Теплоты разрушения кристаллической решетки
  - Теплоты сольватации

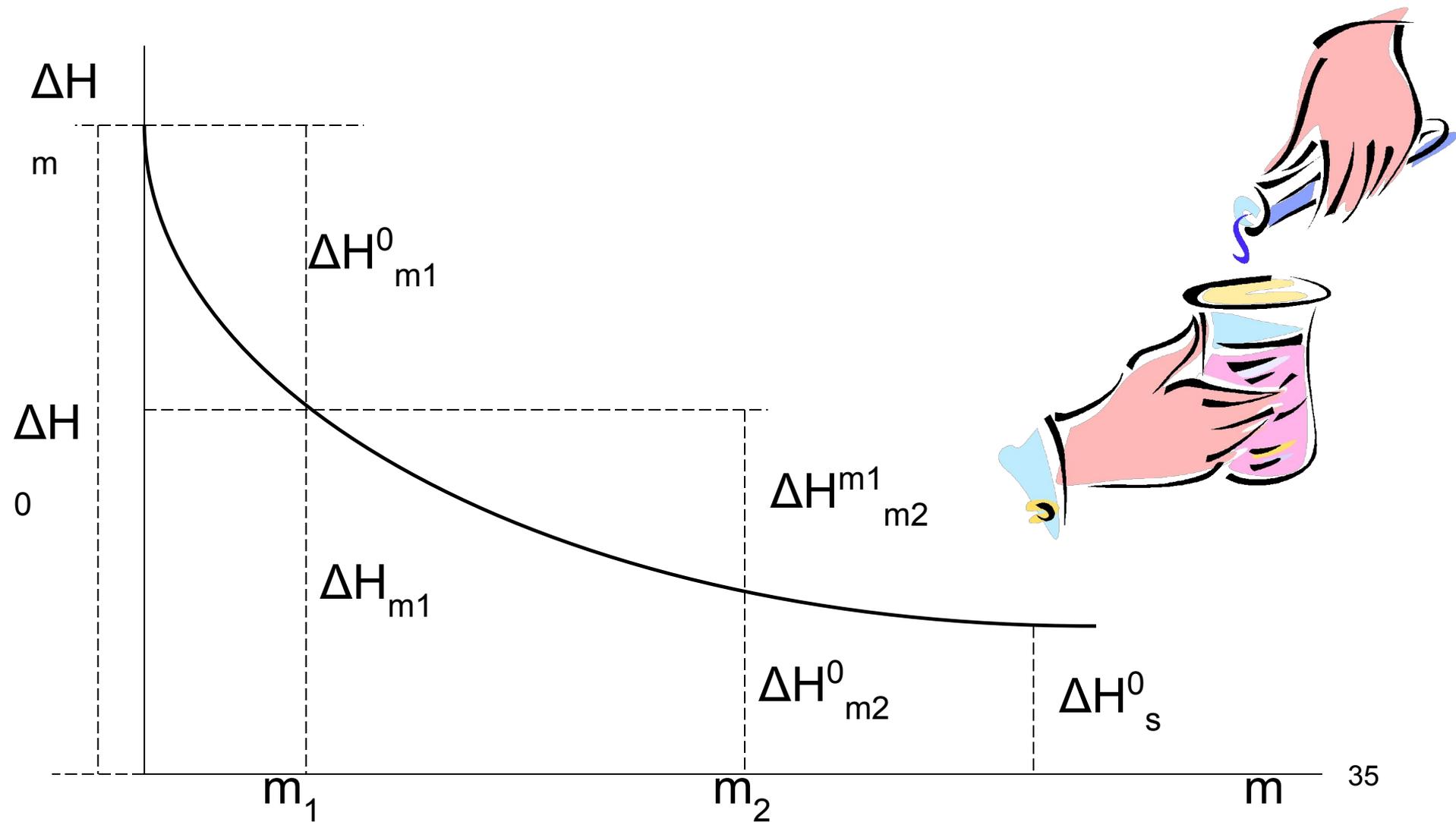


# Моляльность



- Моляльность – способ выражения концентрации раствора.
- Моляльность показывает количество молей растворенного вещества в 1000 г *растворителя*.

# Зависимость интегральной теплоты растворения от моляльности раствора



# Интегральная теплота растворения



- $\Delta H^0$  – первая интегральная теплота растворения. Это тепловой эффект при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.
- $\Delta H^s$  – полная интегральная теплота растворения. Это теплота растворения 1 моль вещества в таком объеме растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

# Тепловой эффект при разведении раствора

Прибавление воды к раствору сопровождается теплотой разведения.



**Интегральная теплота разведения** – это тепловой эффект при разбавлении раствора, который содержит 1 моль вещества, до бесконечного разведения.

$$\Delta H_{m1}^o = \Delta H_o - \Delta H_{m1}$$

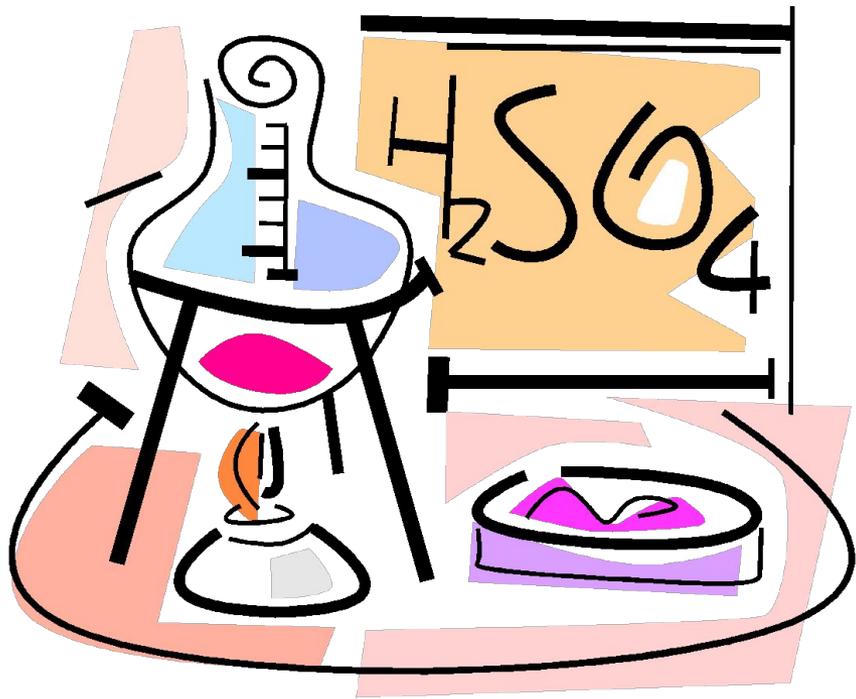
# Промежуточная теплота разведения

**Промежуточная теплота разведения** – это тепловой эффект разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества от концентрации  $m_2$  до меньшей концентрации  $m_1$ .



$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}$$

# Промежуточная теплота растворения



$$\Delta H_{m1}^{m2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1}$$

**Промежуточная теплота растворения** – это тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от концентрации  $m_1$  до большей концентрации  $m_2$ .