

# Химическая термодинамика

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ



# Основные понятия и определения

- **Химическая термодинамика** – это раздел химии, изучающий взаимные превращения различных форм энергии при протекании химических процессов.
- **Термодинамическая система** (ТД система) – это тело или группа тел, отделённых от окружающей среды границей раздела.

**Открытая ТД система** – это система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

**Закрытая ТД система** – это система, которая обменивается с окружающей средой только энергией.

**Изолированная ТД система** – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

- **Фаза** – это часть ТД системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами
- **Химический компонент** – это химически индивидуальная часть ТД системы (например: Fe, O<sub>2</sub>, C ...).

Различают: **одно-, двух-, многокомпонентные системы.**

- **Гомогенная система** – система, состоящая из одной фазы (например: сахар растворённый в воде)
- **Гетерогенная система** – система, состоящая из нескольких фаз (песок + вода)

**Параметры состояния** ТД системы – это характеристики ТД системы, которые можно измерить ( $V, T, P, m \dots$ ). Интенсивные и экстенсивные (свойство аддитивности).

- ⑩ *Изотермические процессы:*  $T = \text{const}$
- ⑩ *Изобарные процессы:*  $P = \text{const}$
- ⑩ *Изохорные процессы:*  $V = \text{const}$

**Термодинамические функции** – это характеристики состояния ТД системы, которые зависят от простых параметров:

- ⑩  $U$  – внутренняя энергия;
- ⑩  $H$  – энтальпия;
- ⑩  $S$  – энтропия;
- ⑩  $G$  – энергия Гиббса.

$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$  – **функции состояния**, их изменение не зависит от пути протекания процесса.

# Внутренняя энергия

- **Внутренняя энергия  $U$**  - это общий запас энергии колебательного, вращательного, поступательного и т.д. движения частиц системы, кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии

Абсолютное значение  $U$  измерить невозможно

# Первый закон термодинамики

- Теплота ( $Q$ ), полученная ТД системой, расходуется на изменение её внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и совершение работы ( $A$ ).

$$Q = \Delta U + A$$

$A$  – суммарная работа, совершаемая системой.

# Энтальпия

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

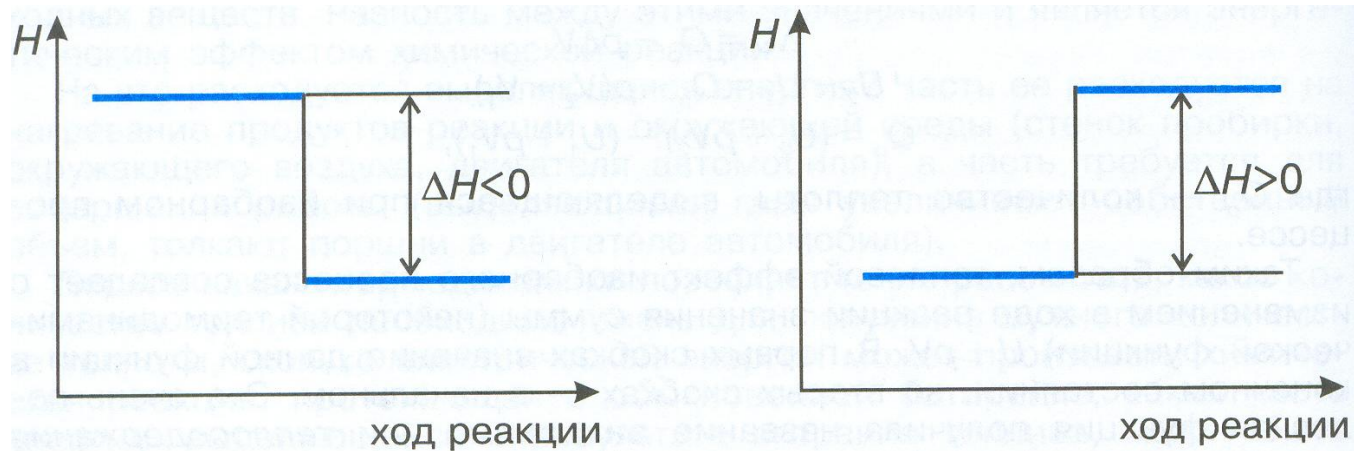
$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии ТД системы и совершению работы расширения.

$$Q_p = |\Delta H|$$

Тепловой эффект при постоянном давлении равен изменению энтальпии.

# Энтальпийная диаграмма



$$Q = - \Delta H$$

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

Энтальпия – функция состояния ТД системы, характеризующая её теплосодержание



# Стандартная энтальпия

Стандартная энтальпия ( $\Delta H^\circ$ ) – изменение энтальпии реакции в стандартных условиях.

## Стандартные условия

- Давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па
- Температура 298 К

Различают

Стандартную энтальпию образования вещества



Стандартную энтальпию химической реакции



## Стандартная энтальпия образования вещества

$\Delta H_f^\circ$  – количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании **одного моля** сложного вещества **из простых веществ при стандартных условиях**.

$$[\Delta H_f^\circ] = \text{кДж/моль}$$

$\Delta H_f^\circ$  – справочная величина.

Энтальпии образования **простых веществ** в термодинамически устойчивом состоянии равны нулю.

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{C}_{\text{графит}}, \text{S}_{\text{ромбическая}}, \text{Sn}_{\text{белое}} \dots) = 0 \text{ кДж/моль}$$

# Термохимические уравнения



Особенности термохимических уравнений:

- указывается агрегатное состояние веществ (г, ж, к);
- указывается знак и значение  $\Delta\text{H}^\circ$  или Q;



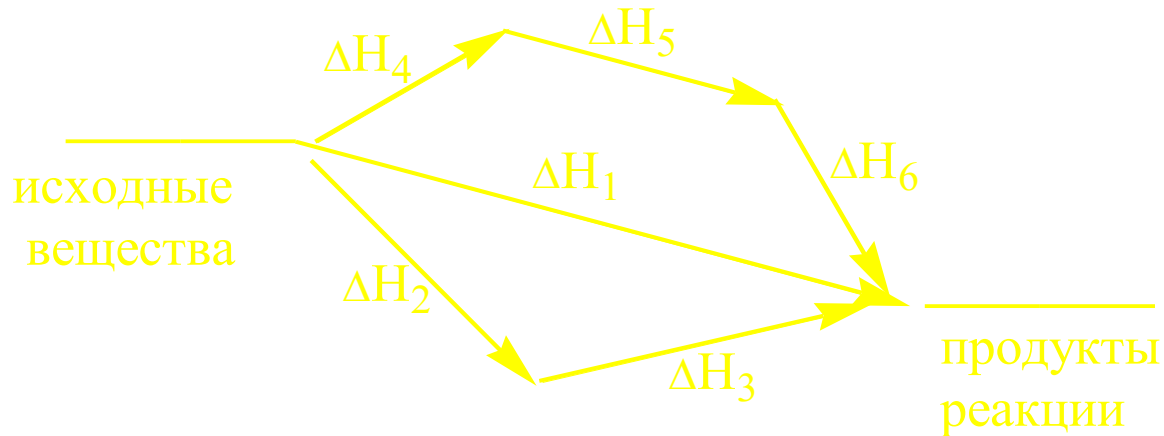
- возможны дробные коэффициенты.

# Закон Гесса.

## Энтальпия химической реакции.

•1840 г. Г.И. Гесс

Тепловой эффект химической реакции (энтальпия реакции) не зависит от пути её протекания, а определяется только начальным и конечным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

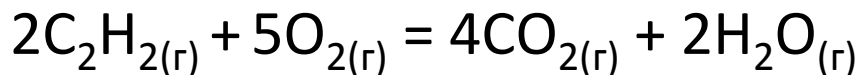
## Следствия из закона Гесса

1. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{прод.}) - \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{исх. веществ})$$

2. Энтальпия образования вещества равна, но противоположна по знаку энтальпии его разложения.

Пример расчета.



$$\Delta H^{\circ}_f \quad 266,7 \quad \quad 0 \quad -393,5 \quad \quad -241,8 \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_r = 2(-241,8) + 4(-393,5) - 2(266,7) = -2591 \text{ кДж}$$