

**Система** - это совокупность  
находящихся во взаимодействии  
веществ, мысленно или  
фактически обособленная от  
окружающей среды.

## Виды систем:

**изолированная** - не обменивается ни веществом, ни энергией (в природе такие системы не существуют);

**закрытая** — обменивается только энергией (запаянная ампула с каким-либо веществом);

**открытая** - обменивается и веществом и энергией (открытая пробирка с веществом).

**Компоненты** - химические вещества, входящие в состав системы.

Число независимых компонентов в системе:

$$n \text{ компонентов} = n_{\text{веществ}} - n_{\text{реакций}}$$

Хранящийся на воздухе CaO.

Число возможных реакций в системе 2:



Значит число веществ в системе 5:



Тогда число компонентов:  $5 - 2 = 3$

**Гомогенная система** одинакова по составу, структуре и свойствам во всех своих микроучастках.

**Гетерогенная система** состоит из нескольких фаз, разграниченных поверхностями раздела.

**Фаза** - часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Состояние системы характеризуется экстенсивными и интенсивными параметрами.

Экстенсивные параметры зависят от количества вещества, находящегося в системе. Это - масса, объем, энергия, теплоемкость.

Интенсивные параметры не зависят от количества вещества в системе. Это - температура, давление, плотность, концентрация.

Термодинамическое состояние системы **равновесно**, если его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы, и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени.

Состояние задаётся набором значений **термодинамических параметров:** температура, давление, массовый состав системы, плотности, концентрации и т.п.

Уравнения, связывающие значения  $V$ ,  $p$ ,  $T$  для изучаемой системы называются **уравнениями состояния**.

Некоторые параметры могут  
остаться без изменения.

$P = \text{const}$  - процесс изобарный

$V = \text{const}$  - процесс изохорный

$T = \text{const}$  - процесс изотермический

$P = \text{const}, T = \text{const}$  - процесс  
изобарно-изотермический и т.д.

## Характеристические функции.

Не зависят от способа (пути) достижения данного состояния системы, а определяются состоянием системы.

К ним относятся:

- 1) внутренняя энергия  $U$ ,
- 2) энтальпия  $H$ ,
- 3) изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия или энергия Гемгольца)  $F$ ,
- 4) изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)  $G$ ,
- 5) энтропия  $S$ .

**1) Внутренняя энергия (U) системы** - её полная энергия, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий молекул, атомов, атомных ядер, электронов, ионов и др. частиц, составляющих систему.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$U_1$  и  $U_2$  - внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях,

$\Delta U$  - изменение внутренней энергии в ходе химического процесса.

$\Delta U > 0$  - происходит поглощение энергии из внешней среды (эндотермические реакции).

$\Delta U < 0$  – происходит выделение энергии (экзотермические реакции).

Внутренняя энергия - способность системы к совершению работы или передаче теплоты.

Теплота  $Q$  (Дж) - количественная мера хаотического движения частиц данной системы или тела.

Работа  $A$  (Дж) - количественная мера направленного движения частиц, мера энергии, передаваемая от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил.

## I -ый закон термодинамики

Теплота  $Q$ , подведённая к системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение системой работы  $A$  над внешней средой.

$$Q = \Delta U + A$$

$$A = p \cdot \Delta V$$

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

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

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

$\Delta H$ -изменение энтальпии, кДж/моль.

# Энтальпия.

**Тепловой эффект или энтальпия реакции**

*это изменение энергии системы при протекании в ней химических реакций при условии, что система не совершает никакой другой работы кроме работы расширения.*

**Изменение энтальпии ( $\Delta H$ )** - является мерой энергии, переданной от одного тела к другому, за счёт разницы температур этих тел.

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

## Тепловой эффект химической реакции -

это количество энергии (тепла), которое должно быть получено продуктами реакции (или отведено от них), чтобы они имели такую же температуру, как исходные вещества.

$\Delta H > 0, \Delta U > 0$  - теплота подводится к системе, реакция – эндотермическая.

$\Delta H < 0, \Delta U < 0$  - теплота выделяется при реакции, реакция - экзотермическая.

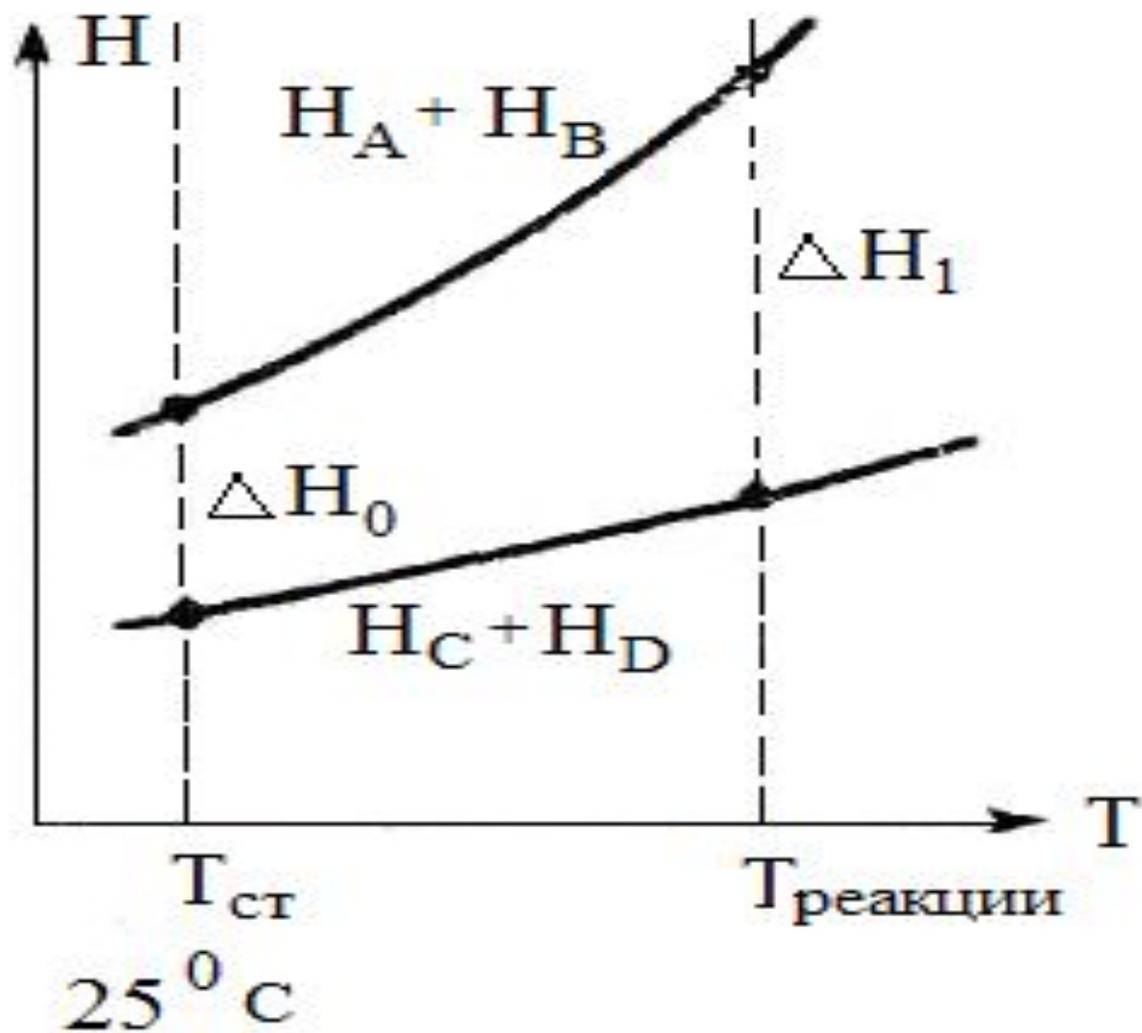
# Теплоемкость

Теплоёмкость - количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на 1 К.

ИЛИ

Теплоёмкость - это отношение количества теплоты, полученное телом (веществом) при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному им приращению температуры.

Теплоемкость зависит от температуры.



# Закон Кирхгоффа

*Увеличение теплового эффекта при повышении температуры на 1<sup>0</sup>С равняется разности между теплоемкостью исходных веществ (C<sub>1</sub>) и теплоемкостью продуктов реакции (C<sub>2</sub>).*

$$\Delta Q / \Delta T = C_1 - C_2$$

$\Delta Q$  - тепловой эффект реакции, кДж/моль;

$\Delta T$  - изменение температуры, <sup>0</sup>С.

# Расчет теплоемкости

При постоянном объеме:

$$C_V = dQ_V/dT$$

$C_V$  - теплоемкость при постоянном объеме, кДж/моль·град;  
 $dQ_V$  - первая производная теплоты при постоянном объеме;  
 $dT$  - производная температуры.

При постоянном давлении:

$$C_P = dQ_P/dT$$

$C_P$  - теплоемкость при постоянном давлении, кДж/моль·град;  
 $dQ_P$  - первая производная теплоты при постоянном давлении;  
 $dT$  - производная температуры.

# Энтальпия образования

*Тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых веществ называется*  
**энтальпией образования**  
 **$\Delta H_{обр}$**  *данного вещества.*

1) Энтальпия образования соединений из элементов одного и того же периода периодической системы уменьшается по мере увеличения порядкового номера:

$$\Delta H^0(\text{NaCl}) = -411,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{MgCl}_2) = -641,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{AlCl}_3) = -704,2 \text{ кДж/моль}$$

2) Кристаллическому состоянию вещества соответствует большая энтальпия образования, нежели аморфному.

3) Энтальпия образования соединений одного и того же металла с металлоидами одной и той же группы периодической системы растет с ростом атомного веса металлоида:

$$\Delta H^0(\text{KF}) = -567,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{KCl}) = -435,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{KBr}) = -392,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{KI}) = -327,6 \text{ кДж/моль}$$

# Правило термохимической логарифмики:

Энтальпия образования неорганических соединений элементов одного ряда или одной подгруппы периодической системы, отнесенная к одному грамм-эквиваленту, находится в линейной зависимости от логарифма порядкового номера этих элементов.

4) Энтальпия присоединения каждого следующего атома к металлу меньше, чем предыдущего:

$$\Delta H^0(\text{FeCl}_2) = -341,45 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{FeCl}_3) = -390,4 \text{ кДж/моль}$$

5) Элементы, объединяемые общностью химических свойств, соединяясь с другими элементами, дают мало различающиеся тепловые эффекты, например, для семейства железа:

$$\Delta H^0(\text{FeO}) = -268,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{CoO}) = -239,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{NiO}) = -239,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{FeS}) = -100,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{CoS}) = -84,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{NiS}) = -79 \text{ кДж/моль}$$

**Стандартное состояние** - реальное, состояние вещества при данной температуре и давлении 101,3 кПа (1 атм) в термодинамически устойчивых при данной температуре фазах и модификациях.

**Стандартная энтальпия (теплота) образования химического соединения  $\Delta H^{\circ}_T$**  - изменение энтальпии в процессе получения одного моля этого соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, стандартных при данной температуре (это величина справочная).

Стандартная температура 25<sup>0</sup>С (298 К).

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

Энтальпия образования молекулы из свободных атомов - это сумма термохимических энергий связей в этой молекуле.

Термохимическое уравнение - уравнение химической реакции, в котором указан его тепловой эффект.

Признаки термохимического уравнения:

- 1) Указываются агрегатные состояния вещества: (г) или (п) - газообразное, (ж) - жидкое, (т) или (кр) - твердое состояния воды.
- 2) Описывает реакцию между молями веществ, а не отдельными молекулами, поэтому в уравнениях допускаются дробные коэффициенты.
- 3) В уравнении указывается тепловой эффект реакции.



# Первый закон термодинамики

## закон Лавуазье - Лапласа

*Количество тепла, поглощающегося (выделяющегося) при разложении какого-либо сложного вещества на простые вещества, равно количеству тепла, выделяющегося (поглощающегося) при образовании этого же сложного вещества из простых веществ*

ИЛИ

*Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с обратным знаком.*

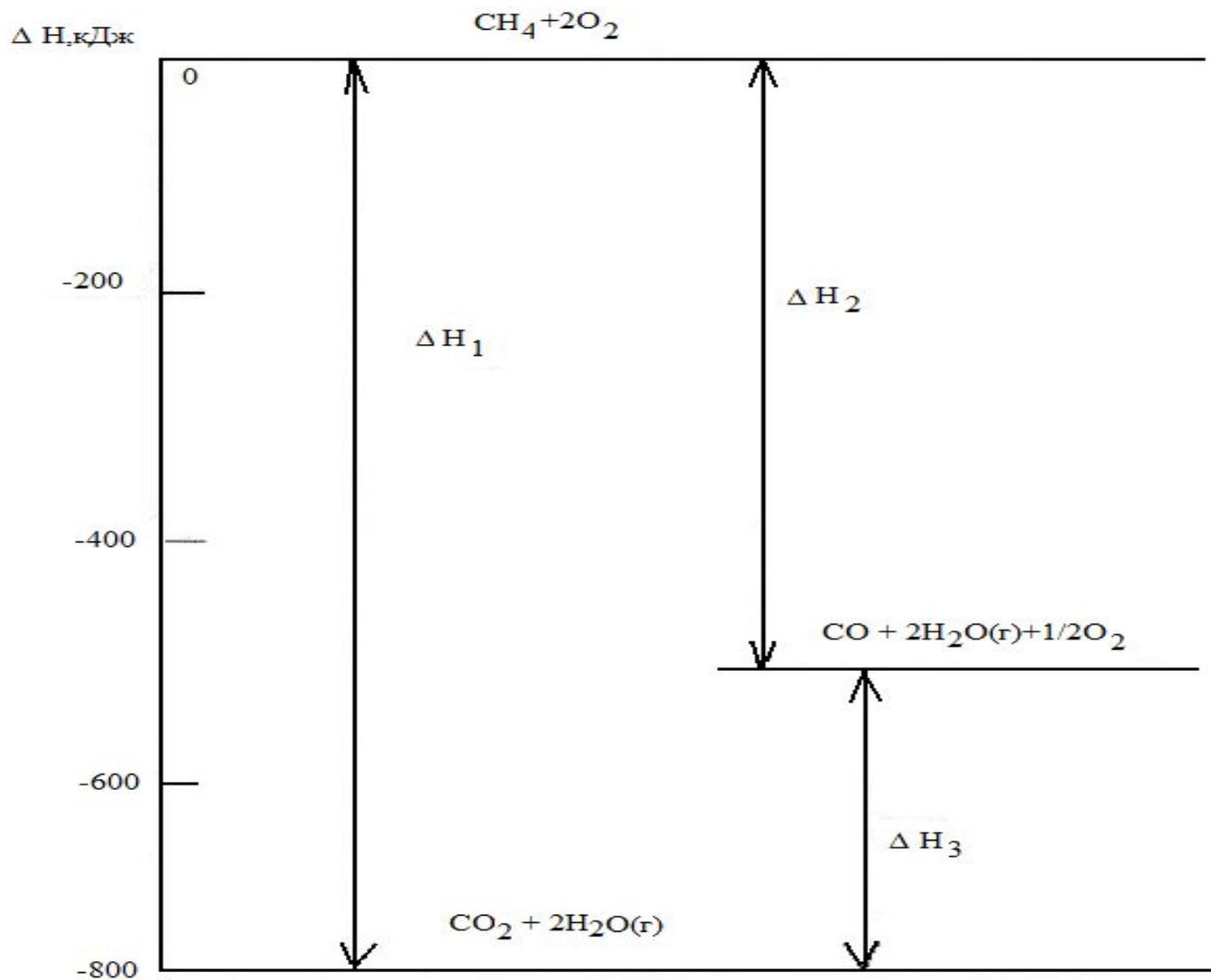
# Второй закон термохимии (закон Гесса)

*Тепловой эффект ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций, если исходные вещества и конечные продукты в обоих случаях одни и те же и находятся в одинаковых состояниях и условиях.*

ИЛИ

*Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.*

# Энтальпийные диаграммы



## Следствия из закона Гесса

1) тепловой эффект химической реакции ( $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ ) равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции ( $\Delta H^0_{\text{обр.прод.}}$ ) минус сумма теплот (энтальпий) образования исходных веществ ( $\Delta H^0_{\text{обр.исх.}}$ ) с учётом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{обр.прод.}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{обр.исх.}}$$

2) Значение энтальпии прямой и обратной реакций численно равны, но противоположны по знаку.

$$\Delta H^0_{\text{(прямого процесса)}} = -\Delta H^0_{\text{(обратного процесса)}}$$

3) Если реагенты превращаются в продукты по многостадийному механизму, то всегда верно соотношение:

$$\Delta H^0_{\text{(реакции)}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{(стадий)}}$$

# Теплота сгорания

**Теплота сгорания** органического соединения - это количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 моля вещества.

Теплота образования органического соединения равна разности между теплотой сгорания элементов, входящих в его состав, и теплотой сгорания данного соединения.

Удельная теплота сгорания  $Q_T$  равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества или 1 м<sup>3</sup> газообразного вещества до образования высших оксидов:

$$Q_T = - \Delta H^0_{\text{сгор}} \cdot 1000/M$$

M –молярная масса

ИЛИ

$$Q_T = \Delta H^0_{\text{сгор}} \cdot 1000/22,4$$

22,4 – объём моля газа.

# Связь внутренней энергии и энтальпии.

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta U^0$  - изменение внутренней энергии системы, кДж/моль;

$\Delta H^0$  - изменение энтальпии системы, кДж/моль;

T - температура, К.

R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

$\Delta n$  - изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции:

$$\Delta n = \sum n_{\text{продуктов}} - \sum n_{\text{исх. в-в}}$$

$$\Delta U^0 = (\Delta H^0 - \Delta n \cdot R \cdot T) \cdot n$$

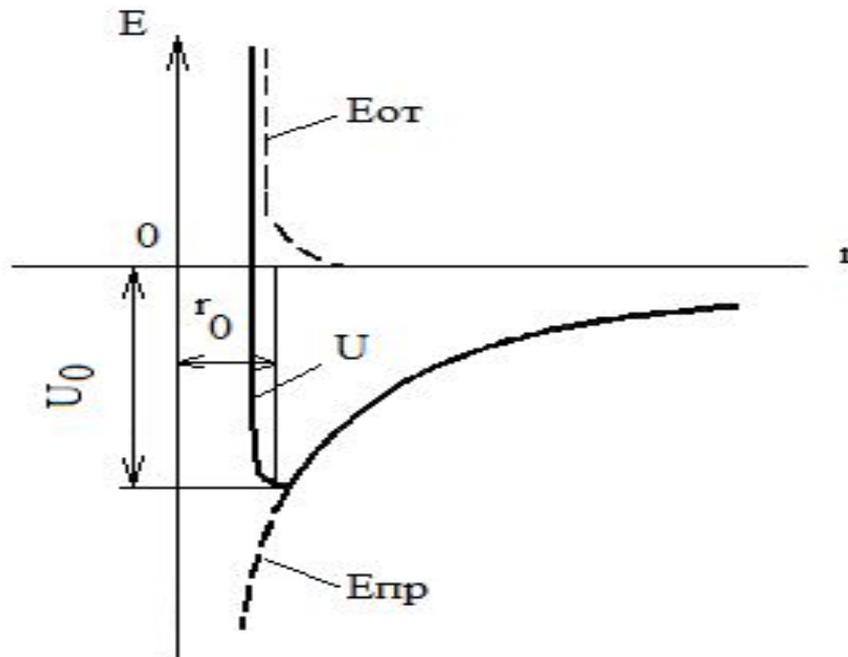
**Энтальпия нейтрализации** -  
количество теплоты,  
выделяющееся при  
взаимодействии одного моля-  
эквивалента кислоты с  
одним молем - эквивалента  
щелочи.

**Энергия атомизации** - энергия, необходимая для разрыва связей в 1 моле простого вещества и превращения его в свободные атомы.

Энергия возгонки (энергия сублимации) - энергия, требующаяся для возгонки (перехода из твердого состояния в газообразное) одного грамм-атома вещества, при этом вещество должно испаряться с образованием одноатомных молекул.

*Энергия кристаллической решетки* - энергия, необходимая для разрушения 1 моля кристаллического вещества и удаления образовавшихся атомов за пределы их взаимодействия.

Энергия ионной кристаллической решетки - работа, которую необходимо затратить для разрушения одного моля кристаллического вещества на ионы и удаление газообразных ионов на бесконечно большое расстояние друг от друга.



Зависимость энергии взаимодействия ионов от расстояния между ними

# Уравнение Борна

$$U = -(Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2) / r + (b \cdot e^2 / r \cdot n)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  - величины зарядов катиона и аниона (т.е. формальные валентности);

$e$  - заряд электрона в электростатических единицах заряда,

$r$  - равновесное расстояние между ионами;

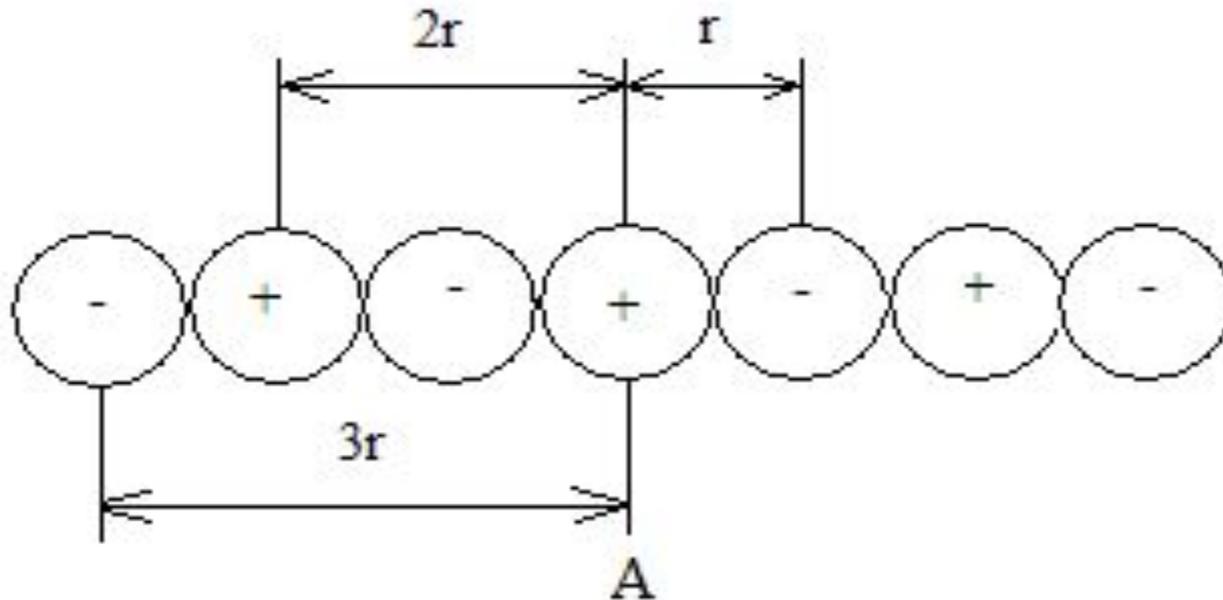
$b$  и  $n$  - некоторые постоянные величины (параметры).

На 1 моль:

$$U = N \cdot (-(Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2) / r + (b \cdot e^2 / r \cdot n))$$

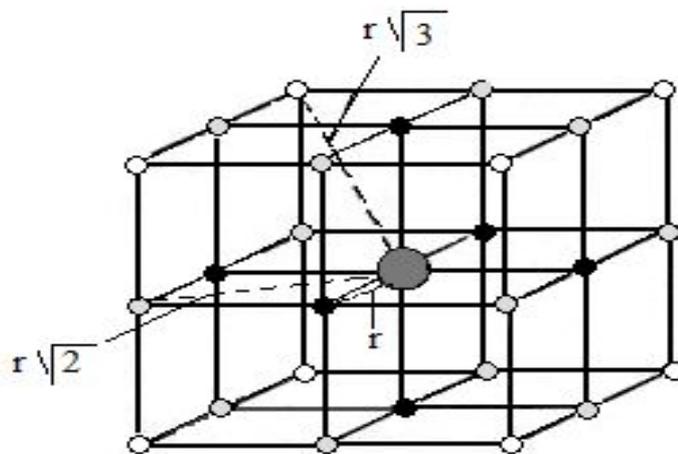
$N$  - число Авогадро

# Энергия в ионном кристалле



*Цепочка ионов с чередующимися по знаку зарядами.  
Расстояние между ближайшими ионами равно  $r$ .*

# Трехмерная кристаллическая решетка хлорида натрия



- исследуемый атом
- ионы хлора, находящиеся на расстоянии  $r$
- ионы натрия, находящиеся на расстоянии  $r\sqrt{2}$
- ионы хлора, находящиеся на расстоянии  $r\sqrt{3}$

*Одинаково обозначены ионы, находящиеся на равных расстояниях от центрального иона.*

Энергия притяжения иона с другими ионами в кристалле

$$E_{\text{пр}} = -2 \cdot \ln 2 \cdot e^2 / r$$

Притяжение одного моля ионов в кристалле:

$$E_{\text{пр}} = N \cdot (e^2 / r) \cdot (6/\sqrt{1} - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} + 24/\sqrt{5} - \dots)$$

Сумма в скобках является постоянной величиной и называется **постоянной**

**Маделунга или структурной константой  $\alpha_{\text{М}}$**

# Уравнение Борна для кристалла

$$U = (-\alpha_M \cdot N \cdot e^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 / r) + (\beta \cdot e^2 / r \cdot n)$$

$\beta = N \cdot b$  - структурная постоянная,  
учитывающая степень отталкивания  
инертноподобных электронных оболочек  
ионов.

# Термодинамические свойства плеяд

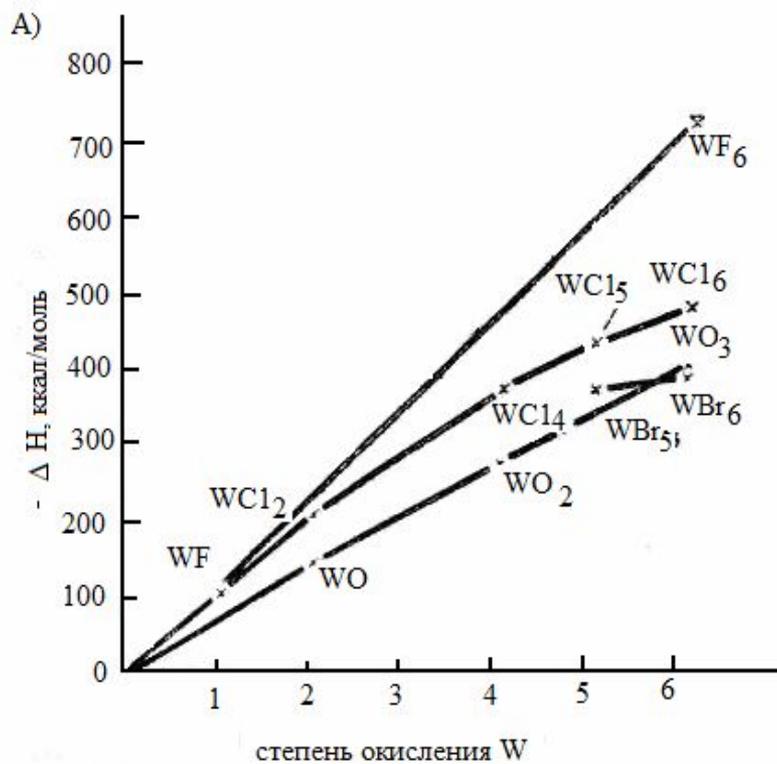
Ряд соединений, образуемых одной парой элементов, один из которых имеет переменную валентность, называется плеядой.

Эндоэффект координации: по мере увеличения числа атомов  $B$ , окружающих атом  $A$  (координированных вокруг атома  $A$ ) в  $\Delta H$  процесса присоединения каждого нового атома  $B$  к энергетическому балансу добавляется некая эндотермическая составляющая.

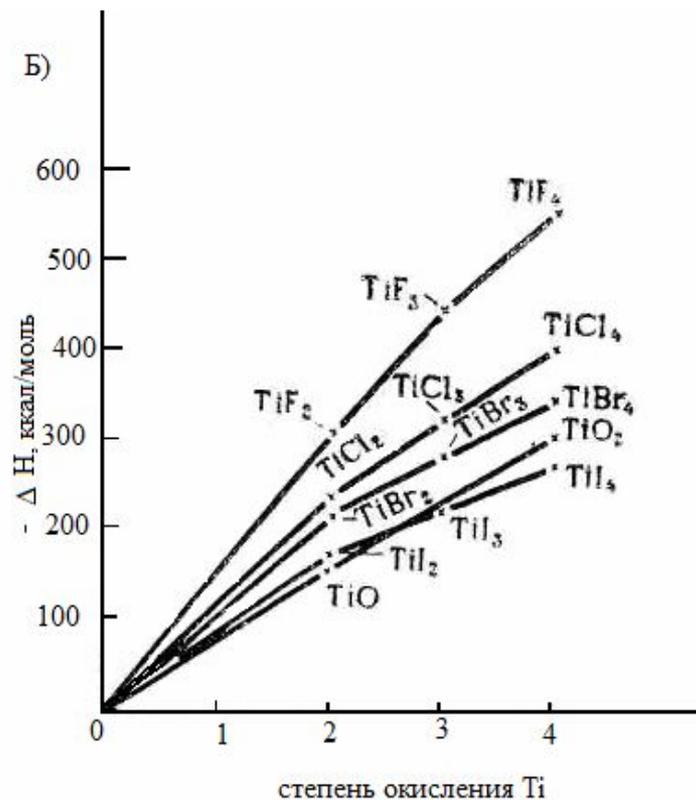
Эндоэффект координации зависит от валентности и размера присоединяемых частиц.

# Энтальпия образования газообразных оксидов и галогенидов из свободных атомов

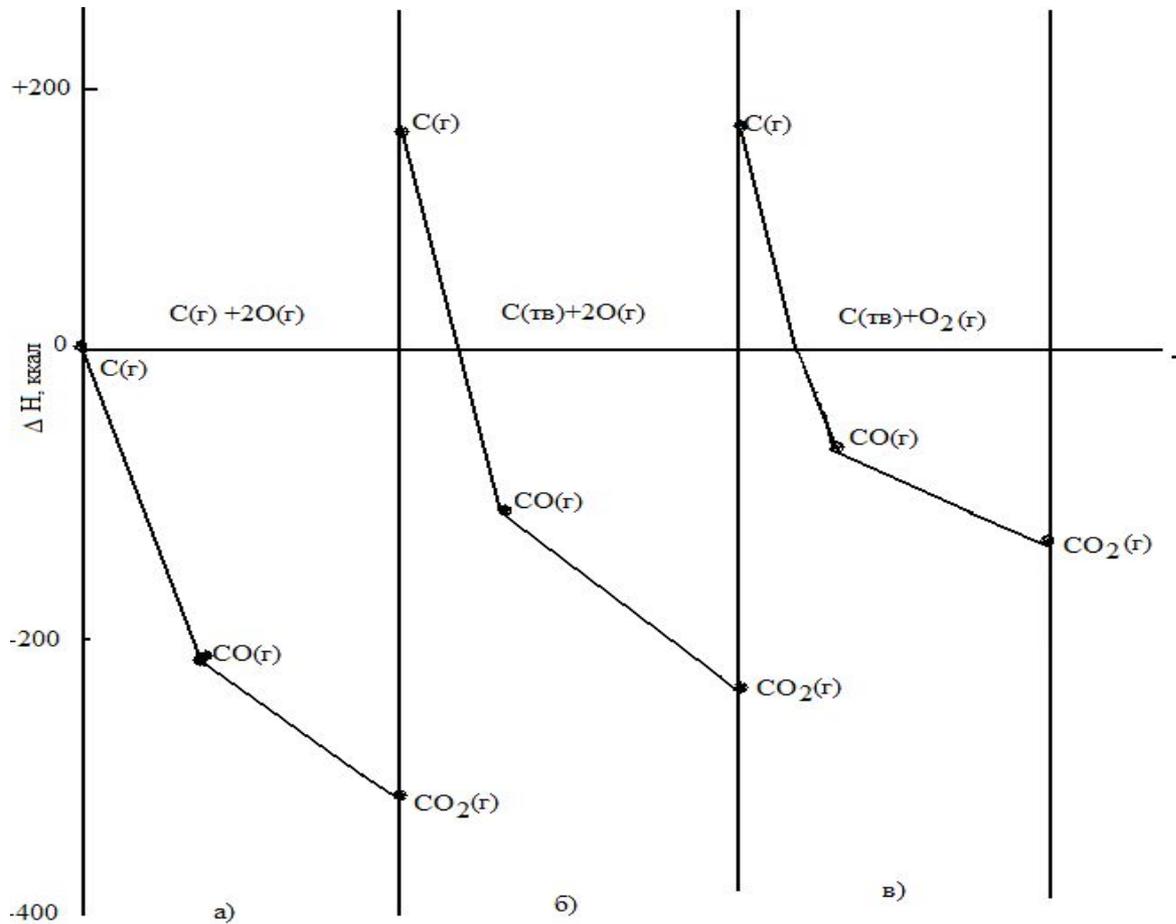
а) для вольфрама;



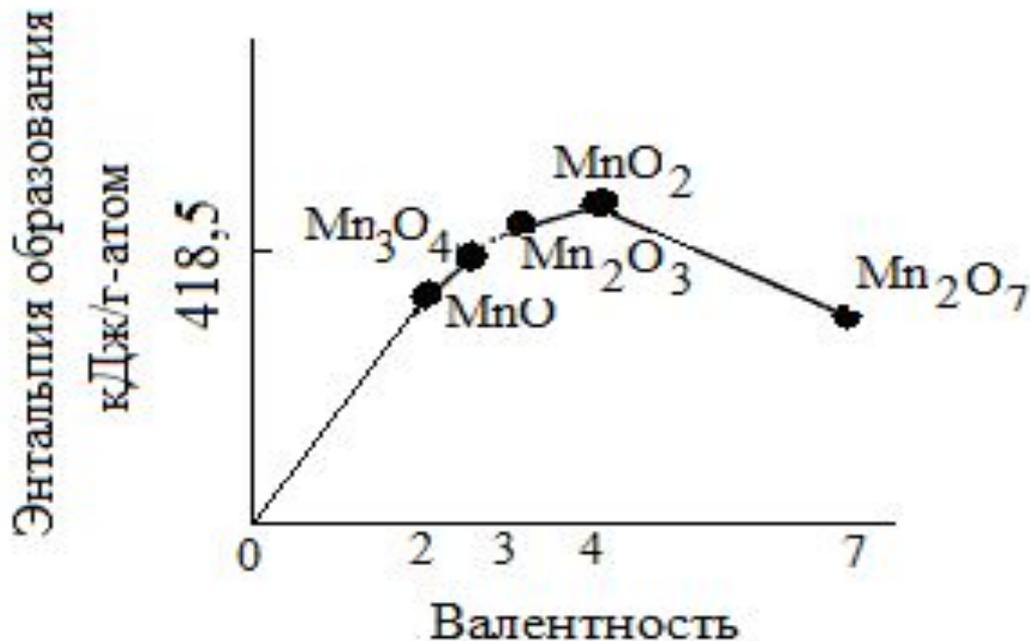
б) для титана



Энтальпия образования газообразных окислов углерода из свободных атомов (а)-из графита и свободных атомов кислорода (б), из графита и молекулярного кислорода (в).



# Энтальпии образования окислов марганца



$\Delta H_{\text{обр}},$	кДж/г-атом	$\Delta H_{\text{обр}},$	кДж/г-атом
MnO	-389,21	MnO <sub>2</sub>	-523,13
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-468,72	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-368,28
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-485,46		

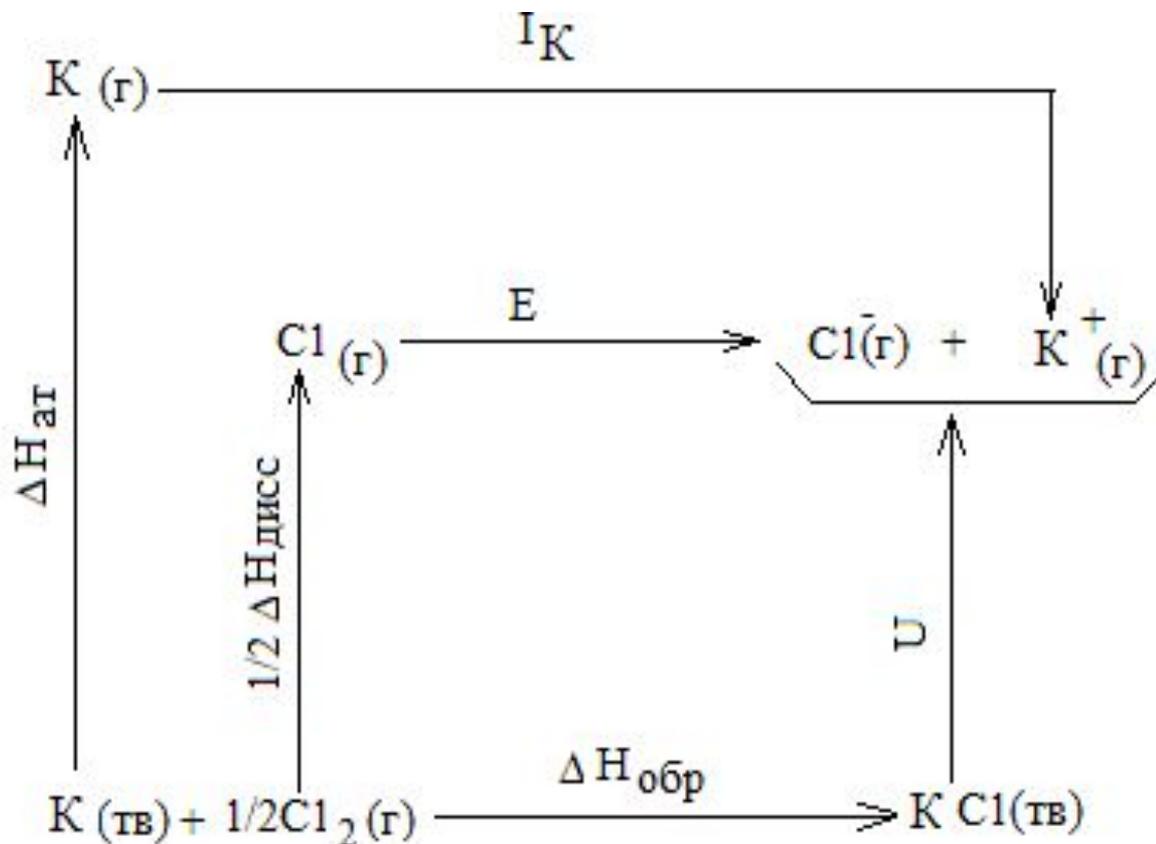
Если элемент А соединяется с элементом В, а энергия атомизации простого вещества А много больше, чем энергия атомизации простого вещества В, то маловероятно, чтобы соединения с невысоким содержанием элемента В были устойчивыми.

Эти соединения будут либо эндотермичными, а эндотермичные мало устойчивы, либо экзотермичными, но будут экзотермически диспропорционировать, например по схеме:  $2AB = A + AB_2$ .

Если какое-то соединение в плеяде очень экзотермично по сравнению с другими соединениями этой плеяды, то оно как бы «поглотит» своих менее экзотермичных соседей.

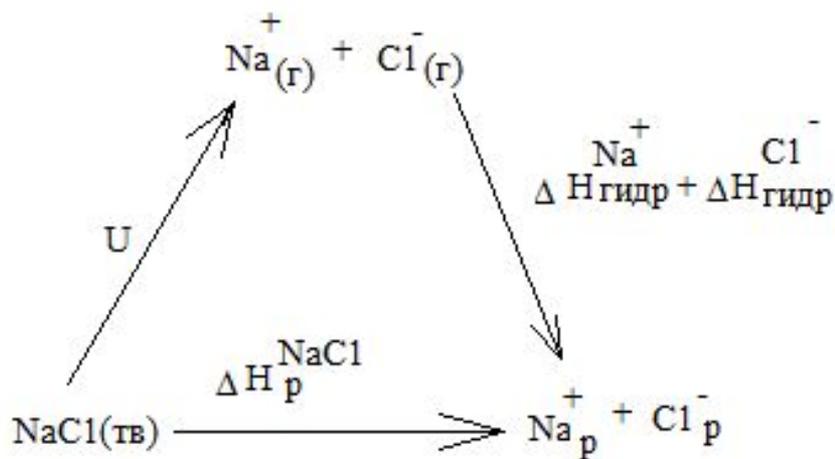
# Термодинамический цикл Борна - Габера

Если, осуществляя процесс, получается то же самое вещество, с которого начали, то процесс называется круговым или циклическим.



## Энтальпией растворения называют

количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в очень большом количестве растворителя, т.е. растворителя берут столько, чтобы при дальнейшем разбавлении раствора уже не наблюдалось добавочного теплового эффекта



# Принцип Бертоло-Томсена

*Химические процессы осуществляются в том случае, если они сопровождаются выделением энергии, т. е. являются экзотермическими.*

ИЛИ

*Химические процессы стремятся протекать в направлении достижения минимума энергии.*

**$\Delta H_{р.} < 0$**  – энтальпийный фактор реакции

# Закон Клаузиуса

*Теплота сама собой переходит лишь от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой и не может самопроизвольно переходить в обратном направлении.*

ИЛИ

*Невозможно построить вечный двигатель второго рода, работа которого производилась бы только за счет охлаждения теплоотдатчика.*

# Энтропия

Термодинамическая вероятность системы  $W$  -  
число микросостояний.

Энтропия ( $S$ ) - количественная мера  
беспорядка. (Дж/моль·К).

Уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W$$

Теорема Нернста: приращение энтропии при  
абсолютном нуле температуры стремится к  
конечному пределу, не зависящему от того, в каком  
равновесном состоянии находится система.

Энтропия обратной реакции численно равна и противоположна по знаку энтропии прямой реакции.

*Изменение энтропии системы ( $\Delta S^0_{x.p.}$ ) в результате химической реакции равно сумме энтропии продуктов реакции ( $\Sigma S^0_{\text{прод.}}$ ) за вычетом суммы энтропии исходных веществ ( $\Sigma S^0_{\text{исх.}}$ ). Суммирование проводят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.*

$$\Delta S^0_{x.p.} = \Sigma S^0_{\text{обр.прод.}} - \Sigma S^0_{\text{обр.исх}}$$

$\Delta S > 0$  - переход системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

$\Delta S < 0$  - переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное.

### **Третий закон термодинамики**

*При абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю*

# Второй закон термодинамики

*в изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии системы.*

$$T \cdot dS \geq dQ_e$$

Здесь знак равенства относится к обратимым процессам.

# Уравнение Клаузиуса

$$\Delta S = \Delta H \cdot 1000 / T$$

## Связь энтропии и теплоемкости

$$\Delta S = C \cdot 2,303 \lg T_2 / T_1$$

При фазовых переходах  $Q_p = \Delta H_{\text{ф.п.}}$

$$S_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} / T$$

# Энергия Гиббса

Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $\Delta G$  - максимальная работа, которую нужно совершить, чтобы остановить данную химическую реакцию.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G^0 < 0$  - реакция может идти самопроизвольно.

$\Delta G^0 > 0$  - реакция самопроизвольно не протекает.

$\Delta G^0 = 0$  - состояние термодинамического равновесия.

Процессы, протекающие с уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) и увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ), практически необратимы

$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta G^0$	Возможность реакции
$<0$	$>0$	$<0$	Идет при любых температурах
$>0$	$<0$	$>0$	Не идет ни при каких температурах
$<0$	$<0$	$<0$	При условии $T_p > T$ идет в прямом направлении При условии $T_p < T$ идет в обратном направлении
$>0$	$>0$	$<0$	При условии $T_p < T$ идет в прямом направлении При условии $T_p > T$ идет в обратном направлении

$$T_{\text{равновесн.}} = \Delta H^0 / \Delta S^0$$

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса образования вещества

$\Delta G$  реакции рассчитывают как сумму  $\Delta G$  образования продуктов реакции за вычетом суммы  $\Delta G$  образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{обр.прод.}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{обр.исх}}$$

**Изотерма Вант-Гоффа имеет вид:**

Для реакции:



$$\mathbf{\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln(C^l L \cdot C^m M / C^d D \cdot C^b B)}$$

где C - концентрация вещества

ИЛИ

$$\mathbf{\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln(p^l L \cdot p^m M / p^d D p^b B)}$$

где p- парциальные давления веществ

Если процесс проходит в изохорно-изотермических условиях (постоянные температура и объём системы), то он описывается энергией *Гельмгольца F*.

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = -19,14 \cdot T \cdot \lg K_c (V = \text{const})$$

$\Delta F$  и  $\Delta G$  связаны:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S = \Delta F + p \cdot \Delta V - \Delta F + \Delta n \cdot R \cdot T$$