

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,

ΔU - 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 ΔU и на совершение системой работы A над внешней средой.

$$Q = \Delta U + A$$

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

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

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

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

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

ΔH -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 (ΔH) - 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.

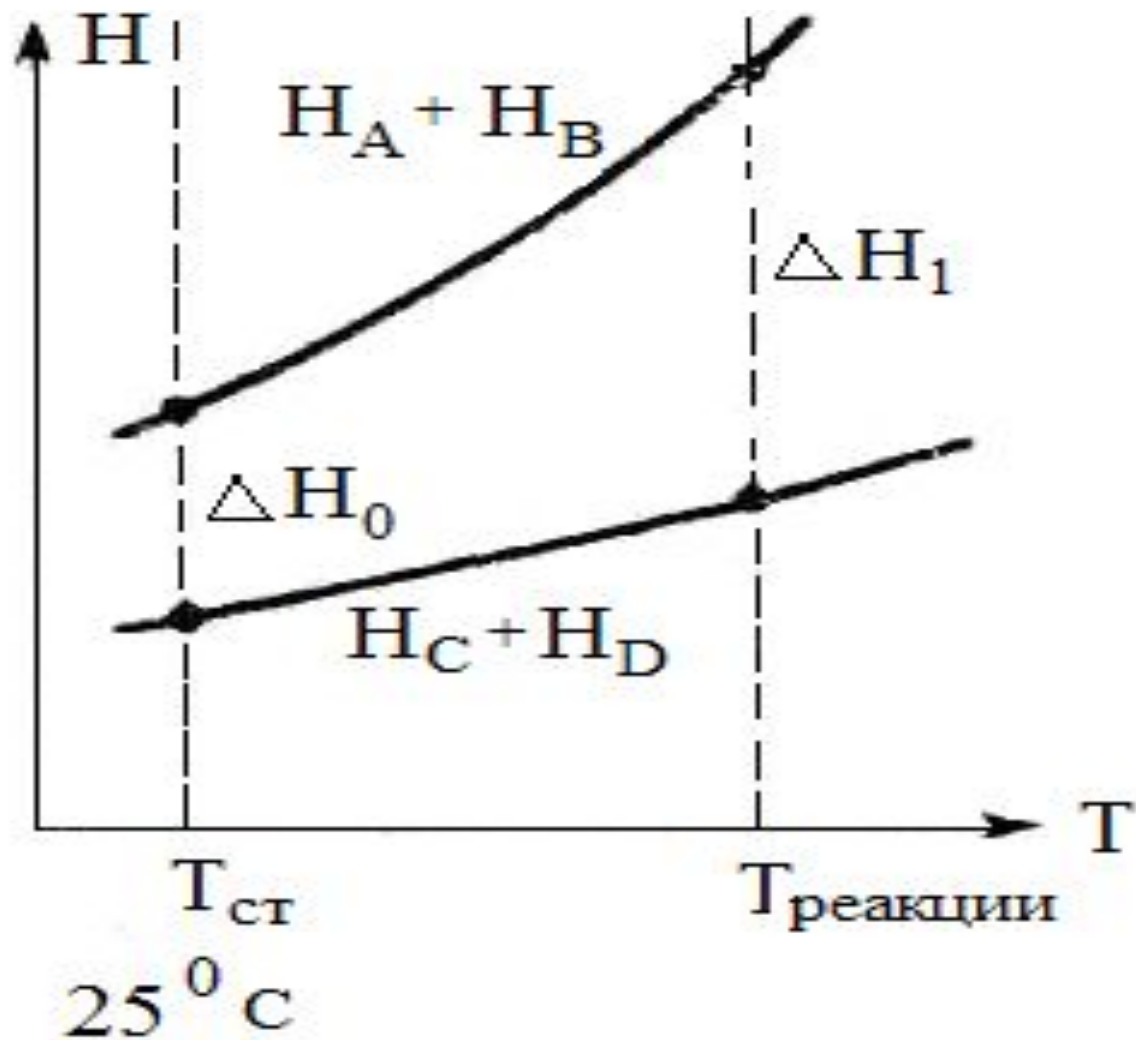
Теплоемкость

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 1⁰С равняется разности между теплоемкостью исходных веществ (C₁) и теплоемкостью продуктов реакции (C₂).

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

ΔQ - тепловой эффект реакции, кДж/моль;

ΔT - изменение температуры, ⁰С.

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 ΔH°_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 25⁰С (298 К).

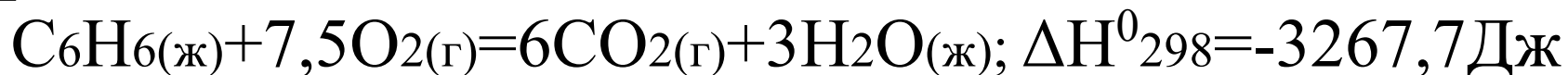
Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

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 термодимии

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.

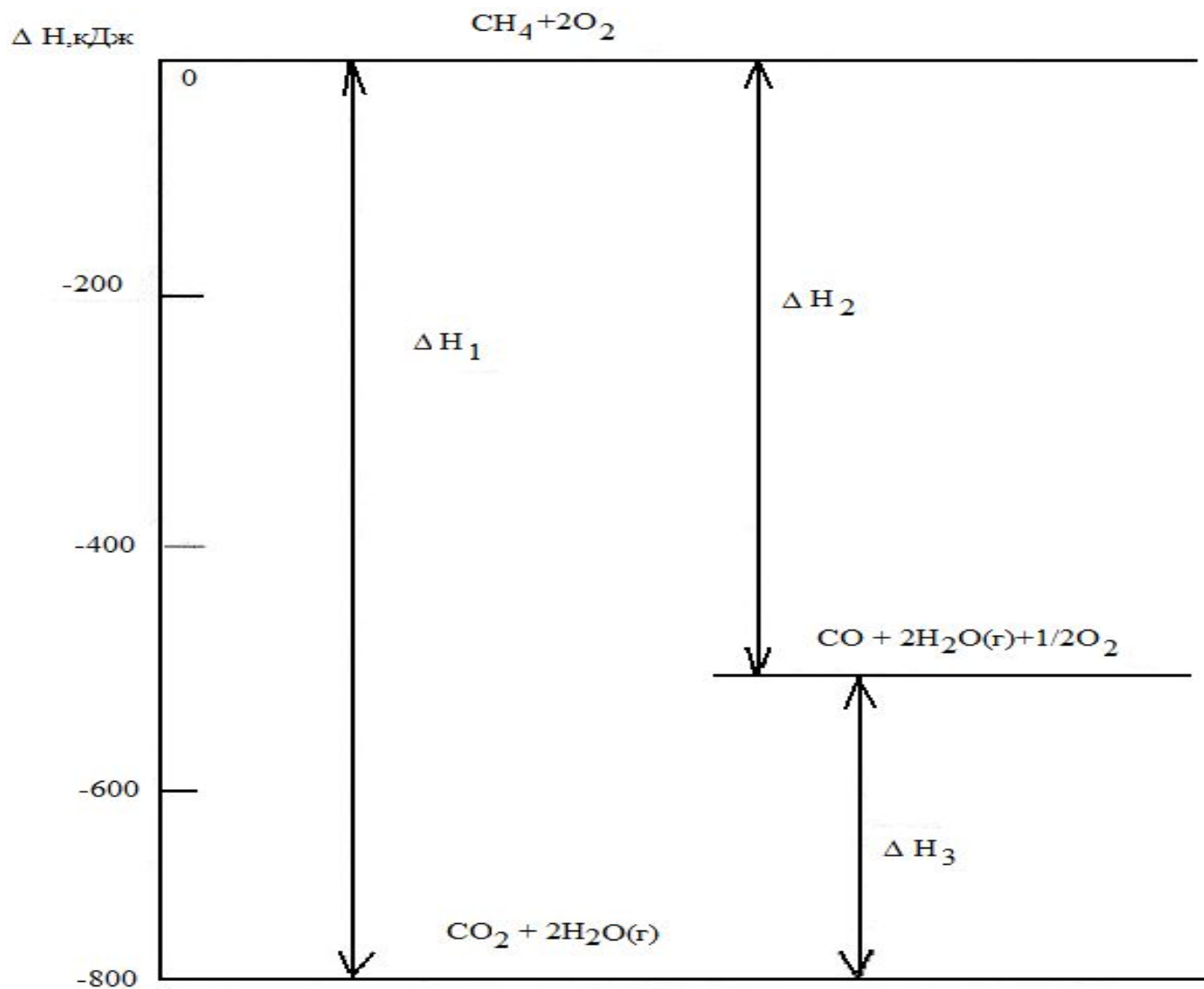
Второй закон термохимии (закон Гесса)

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 м³ 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.

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

ΔU^0 - изменение внутренней энергии системы, кДж/моль;

ΔH^0 - изменение энтальпии системы, кДж/моль;

T - температура, К.

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

Δn - изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции:

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

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

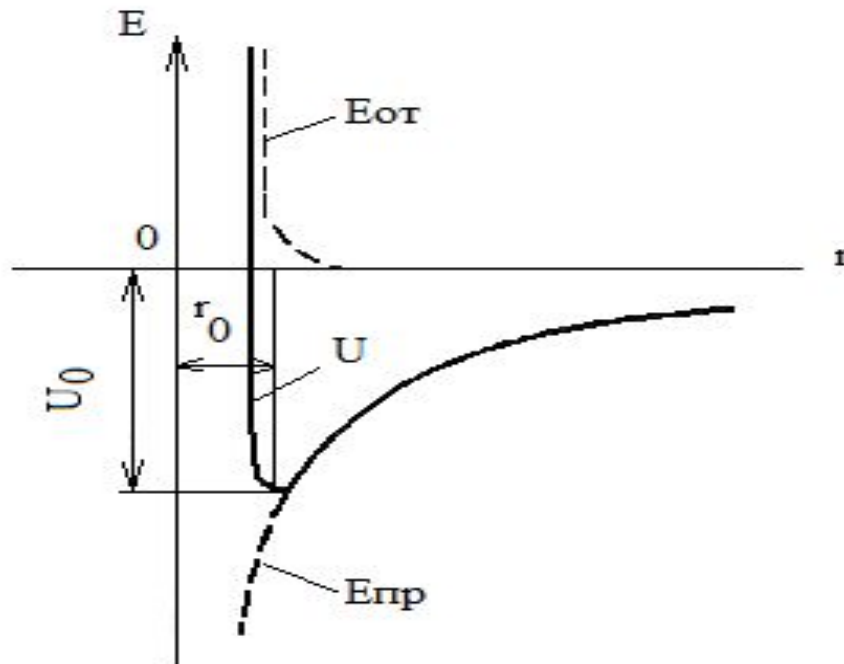
Энтальпия нейтрализации -
количество теплоты,
выделяющееся при
взаимодействии одного моля-
эквивалента кислоты с
одним молем - эквивалента
щелочи.

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;

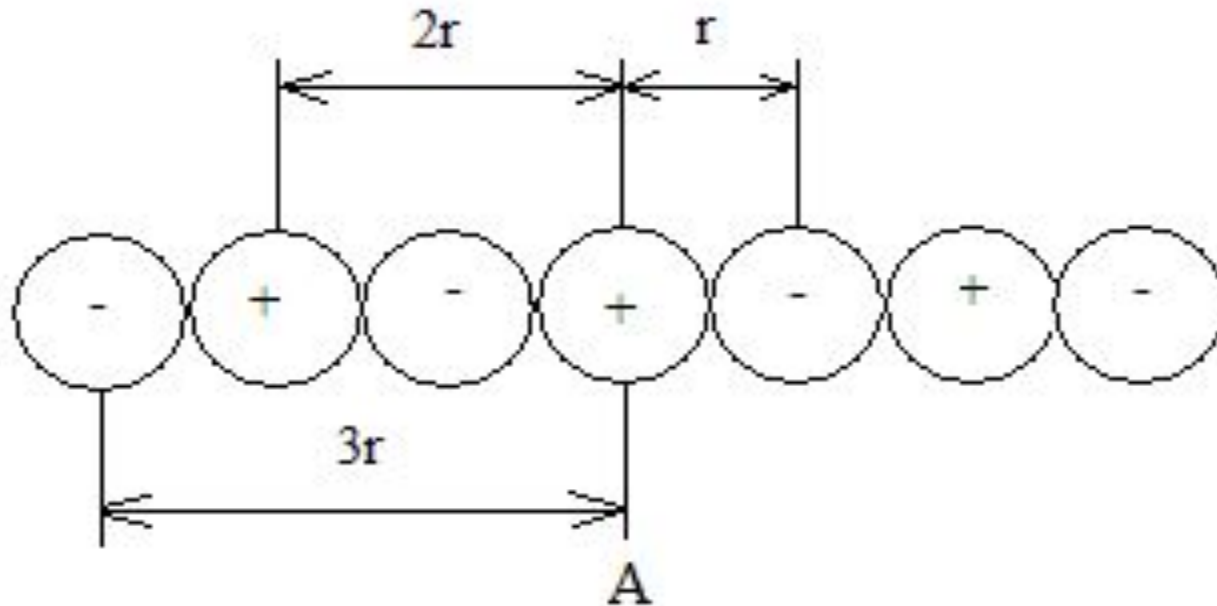
b и n - некоторые постоянные величины (параметры).

На 1 моль:

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

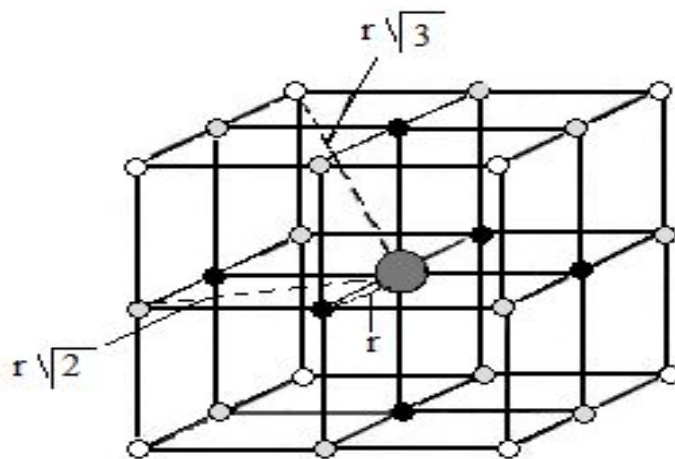
N - число Авогадро

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 α_M

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

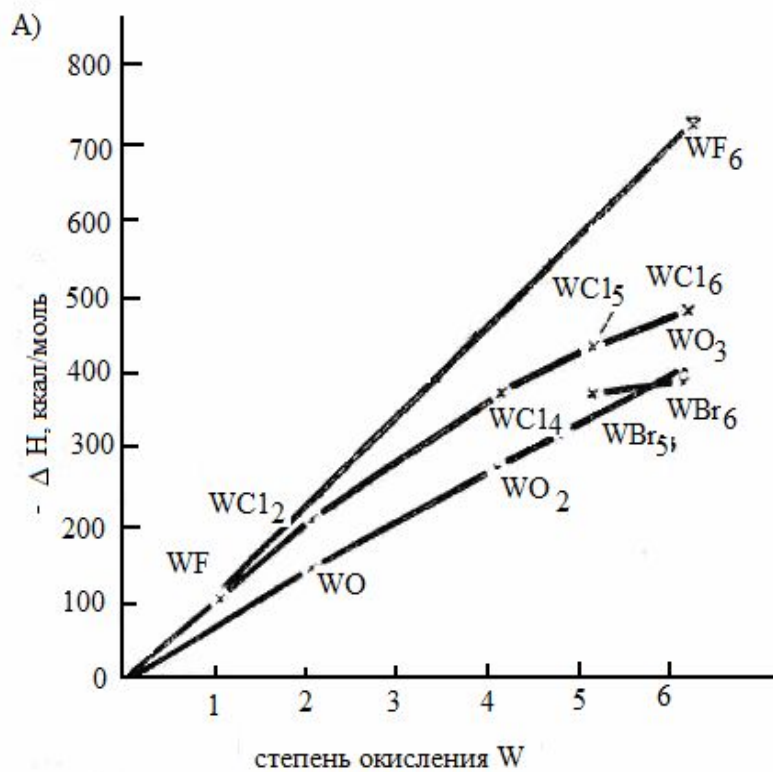
Ряд соединений, образуемых одной парой элементов, один из которых имеет переменную валентность, называется плеядой.

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

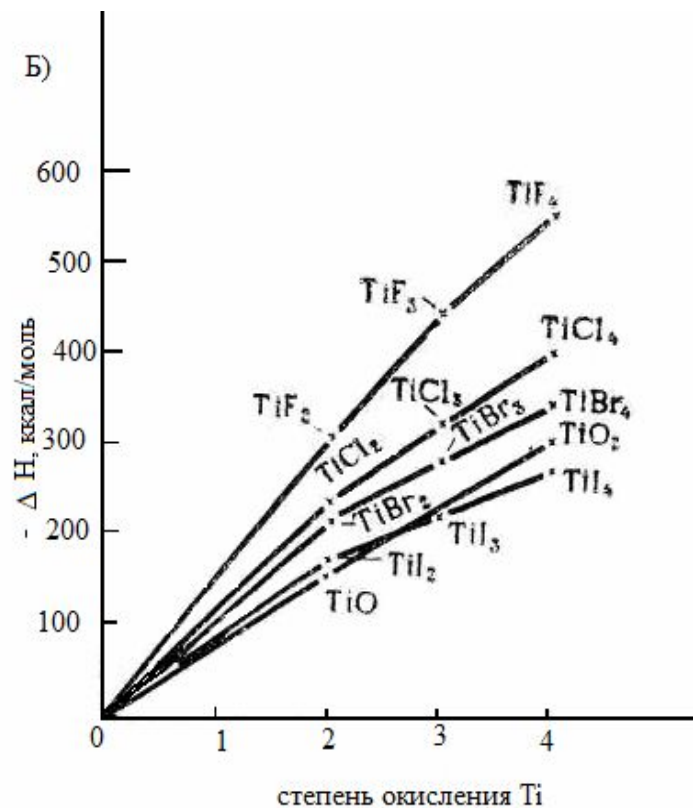
Эндоэффект координации зависит от валентности и размера присоединяемых частиц.

Энтальпия образования газообразных оксидов и галогенидов из свободных атомов

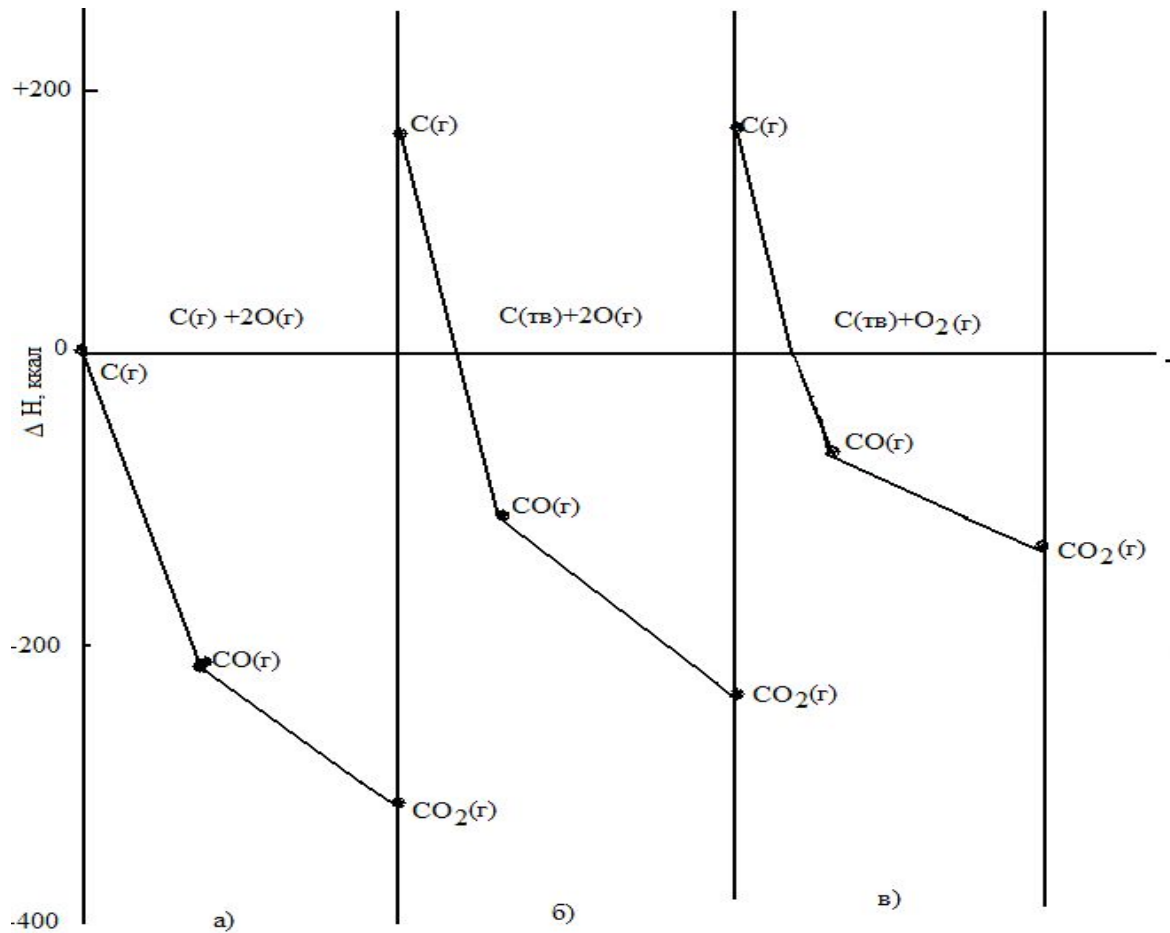
а) для вольфрама;



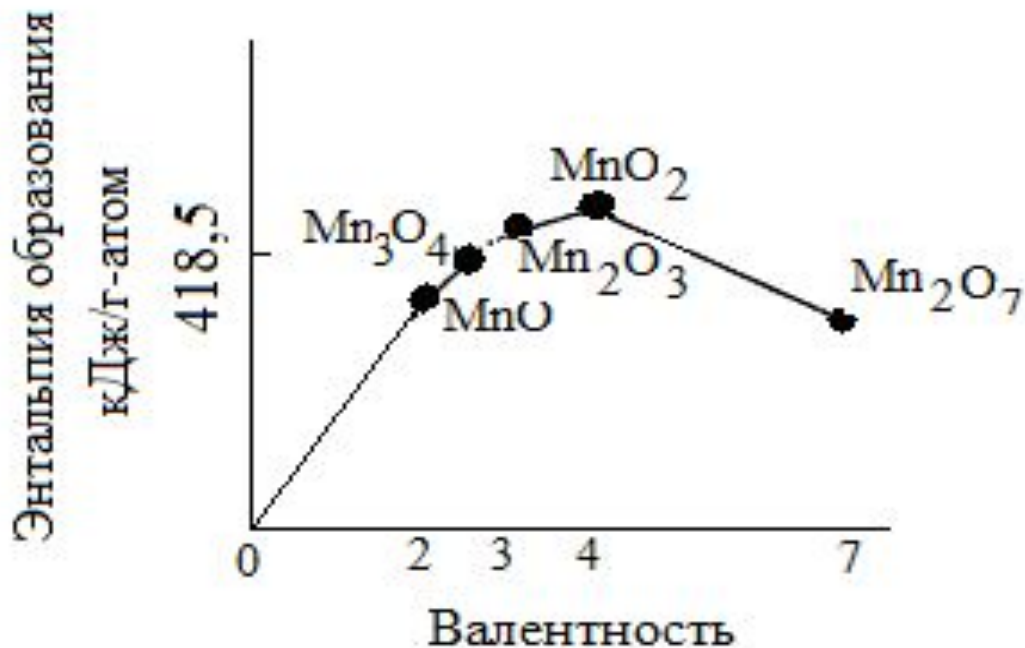
б) для титана



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 ₂	-523,13
Mn ₃ O ₄	-468,72	Mn ₂ O ₇	-368,28
Mn ₂ O ₃	-485,46		

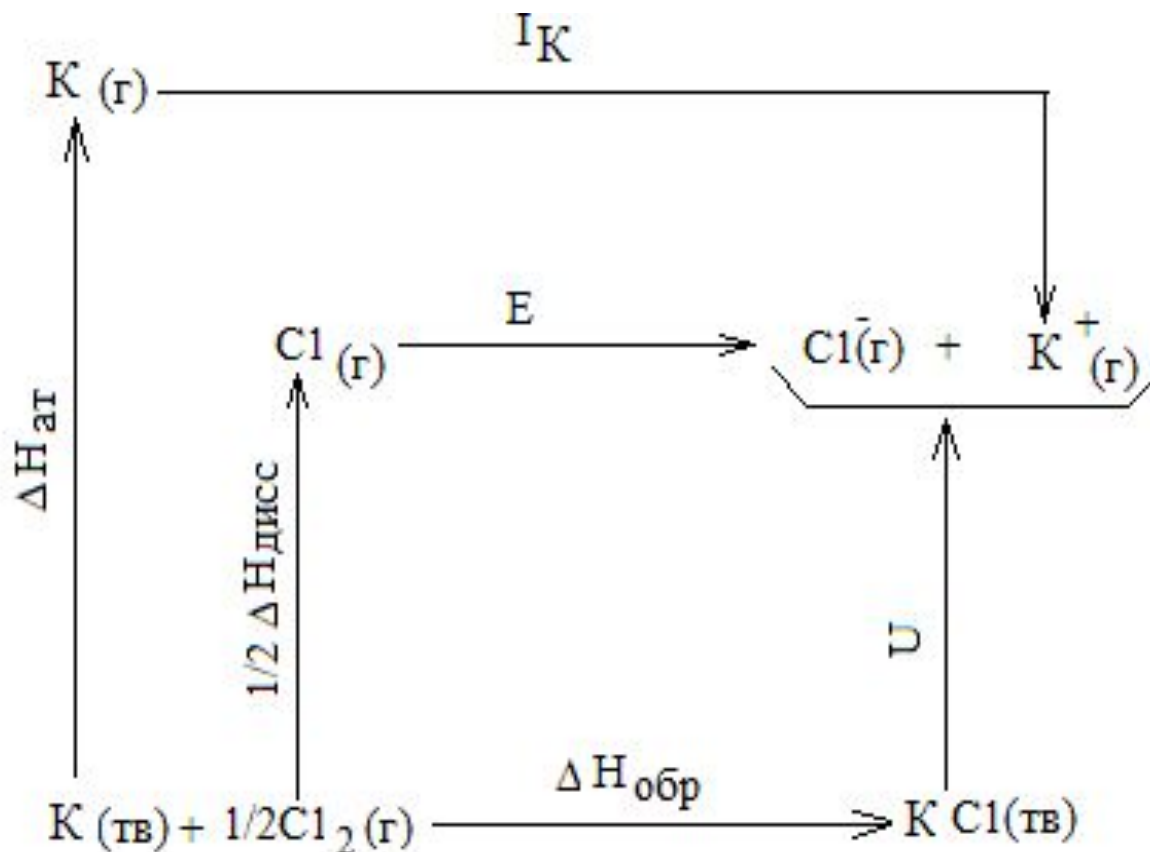
Если элемент А соединяется с элементом В, а энергия атомизации простого вещества А много больше, чем энергия атомизации простого вещества В, то маловероятно, чтобы соединения с невысоким содержанием элемента В были устойчивыми.

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.

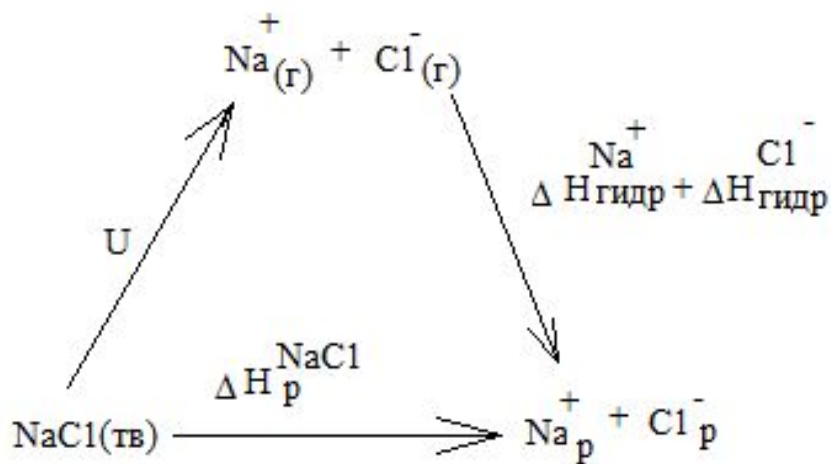
Термодинамический цикл Борна - Габера

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.

$\Delta H_{\text{р.}} < 0$ – 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) ΔG - 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

ΔH^0	ΔS^0	ΔG^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

ΔG реакции рассчитывают как сумму ΔG образования продуктов реакции за вычетом суммы ΔG 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*.

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

ΔF и ΔG связаны:

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