

Е. стр. 42-55, Э. стр. 101-113, П. стр. 29-35

Первый закон термодинамики в химии.

Химическая реакция - это процесс, в котором система переходит от начального состояния “реагенты” к конечному состоянию “продукты”. Рассмотрим реакцию



Для реакции (1) можно записать:

$$\Delta U(1) = U(\text{продукты}) - U(\text{реагенты}) \quad (2)$$

$$\Delta H(2) = H(\text{продукты}) - H(\text{реагенты}) \quad (3)$$

Нужно точно указать термодинамические параметры начального и конечного состояния. В качестве параметров обычно используют температуру и давление. Например,

$$\Delta U (1, T, p) = U(CO_2; T, p) - U(O_2, T, p) - U(C_{\text{ТВ}}, T, p)$$

Для твердых и жидких веществ - участников реакции речь идет о давлении на поверхность вещества. Если $p=1$ бар, то изменение внутренней энергии называется *стандартным*. Оно может быть определено при любой температуре. Если температура $T = 0$ или 298.15K , а $p=1$ бар, то такое ΔU соответствует *стандартным условиям*. Такие же определения используются и для энтальпии реакции.

$\Delta H^0_{298\text{K}}$ реакции (1) – это разность между энтальпией одного моля CO_2 при температуре 298K и давлении 1 бар и суммой энтальпий одного моля кислорода при температуре 298K и давлении 1 бар и одного моля графита при температуре 298K под внешним давлением 1 бар. Эта энтальпия соответствует стандартным условиям.

Температура реакционной смеси в ходе реакции, давление в сосуде в ходе реакции, скорость реакции, использование катализатора – не влияют на величины ΔH и ΔU реакции.

Закон Гесса.

Теплоты реакции при постоянном давлении и постоянном объеме не зависят от пути реакции.

$$dU = \delta Q_v \text{ при } V = \text{const}, \Delta U = Q_v \quad (4)$$

$$\delta Q_p = dU + p_{\text{внеш}} dV ; Q_p = \Delta U + p_{\text{внеш}}(V_2 - V_1) = \Delta H, \quad (5)$$

при

$$p_{\text{внеш}} = \text{const} = p_{\text{внут}} (\text{прод}) = p_{\text{внут}} (\text{реакт}) \quad (6)$$

Теплота реакции совпадает с ΔU , если реакция от начала до конца проходила в сосуде постоянного объема (см. уравнение (4)).

Теплота реакции совпадает с ΔH , если внешнее давление остается постоянным в ходе всего процесса, а давление продуктов и реагентов (т.е. внутреннее давление в начале и в конце опыта) равно внешнему давлению. В ходе всего процесса внутреннее давление не обязано быть равным внешнему! (См. уравнения (5) и (6)).

Теплоты реакций – измеримые величины. Уравнения (4) и (5) служат для измерения ΔU и ΔH химических реакций.

Существуют калориметры для измерения Q_v (адиабатический калориметр) и Q_p (калориметр ДСК).

ΔU и ΔH не зависят от механизма реакций. Закон Гесса позволяет рассчитывать теплоты различных стадий реакции.

Связь ΔH и ΔU для реакций в общем случае и в случае идеальных газов:

По определению

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (7);$$

Величинами (PV) для жидких и твердых веществ можно пренебречь, поэтому, если в реакции не участвуют газы

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (8)$$

Если в реакции участвуют только идеальные газы, получаем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n(RT) \quad (9)$$

Δn – количество молей продуктов минус количество молей реагентов.

Для реакции (1) при 298К получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + pV(CO_2) - pV(O_2) - pV(C) = \Delta U + \Delta nRT - (pV)(C_{me}), \Delta n = 0$$

$$(pV)(C_{me}) = 0.54J$$

$$\Delta H_{298K}^0 = -393510 \text{ Дж} \approx \Delta U_{298K}^0,$$

Калориметрия - лучший способ измерить ΔU и ΔH химических реакций.

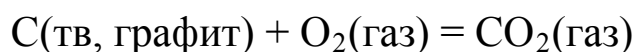
Энтальпии образования химических веществ.

Абсолютные значения энтальпий химических соединений определить нельзя. В качестве термодимической характеристики соединений используют энтальпии образования.

Энтальпии образования – это энтальпии реакций образования химических соединений из *простых веществ* в их естественных состояниях.

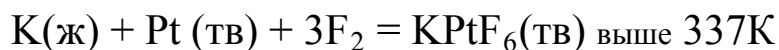
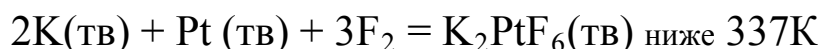
Энтальпия образования простого вещества равна нулю. Выбор простых веществ оговорен конвенцией.

Например, стандартная энтальпия образования CO_2 , $\Delta H_{f,T}^0$ - это стандартная энтальпия реакции



при температуре T .

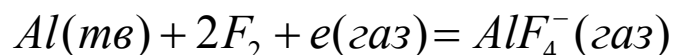
Стандартная энтальпия образования гексафторплатината калия, $\Delta H_{f,T}^0$ - это стандартная энтальпия реакций



Смена естественного состояния элемента происходит при плавлении, фазовом переходе в твердых телах и испарении. Простыми веществами для многих газов (кислород, водород, азот, галогены) служат вещества, состоящие из двухатомных молекул.

Все газы – простые вещества - идеальные. Следовательно, энтальпия образования, реального газа F_2 не равна нулю!

Энтальпия образования $AlF_4^-(\text{газ})$ - это энтальпия реакции



Энтальпия химической реакции равна разнице энтальпий образования продуктов и реагентов.

Например,

$$\Delta H_{298}^0(1) = \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C, графит})$$

Энтальпии образования могут быть положительными и отрицательными.

Зависимость энтальпий химических реакций от температуры. Закон Кирхгоффа.

$$dH = \delta Q_p; p = \text{const}$$

$$\left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right) = c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

$$H_T^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T c_p dT \quad (11)$$

В качестве T_1 можно выбрать ноль Кельвина. Для стандартной энтальпии химической реакции можем записать:

$$H(\text{продуктов, } T, p=1 \text{ бар}) - H(\text{реагентов, } T, p=1 \text{ бар}) =$$

$$\Delta H(T, p = 1 \text{ бар}) = \Delta H(T = 0, p = 1 \text{ бар}) + \int_{T=0}^T \Delta c_p dT \quad (12)$$

Для реакции (1)

$$\Delta c_p = c_p(\text{CO}_2, \text{ газ}) - c_p(\text{O}_2, \text{ газ}) - c_p(\text{C тв.})$$

Все теплоемкости зависят от температуры. Уравнение (12) – это закон Кирхгоффа.

Теплоемкости c_p - величины положительные, но Δc_p могут иметь любой знак. Δc_p зависят от давления и температуры.

Из уравнения (12) следует, что энтальпия реакции с температурой может расти и падать, проходить через максимум:

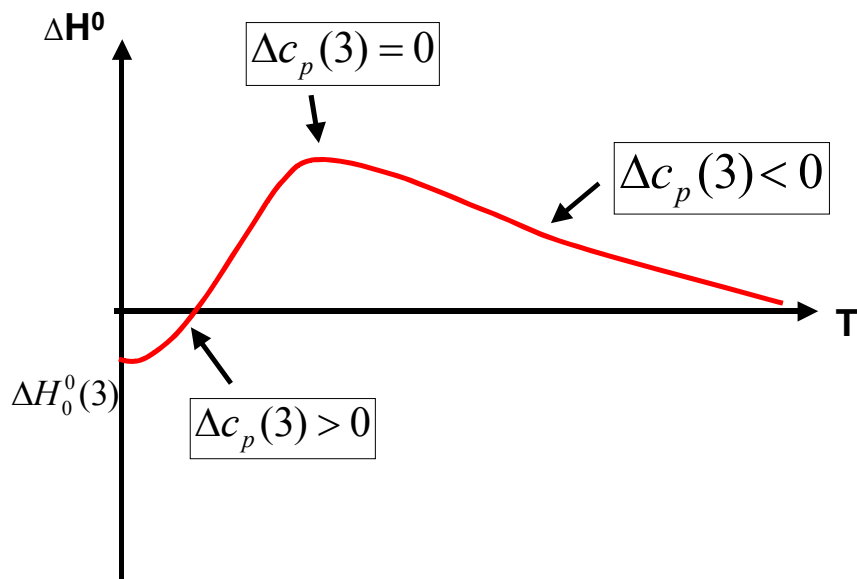
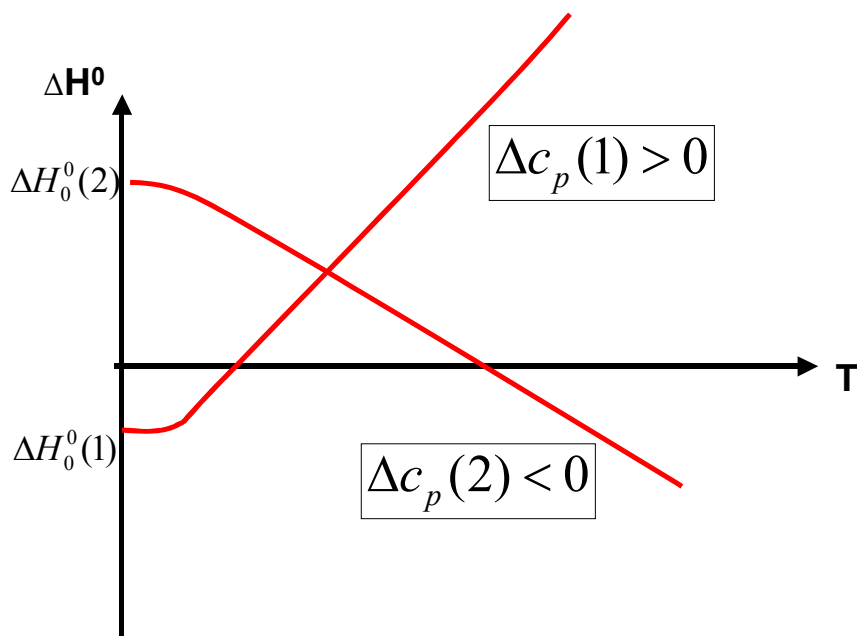


Рис.1. Энтальпия реакции (1) растет с температурой, реакции (2) – падает. Энтальпия реакции (3) с ростом температуры проходит через максимум.

Зависимость энтальпии химической реакции от давления.

Энтальпию реакции можно представить в виде

$$\Delta H(T, p) = H(\text{продуктов}, T, p) - H(\text{реагентов}, T, p)$$

Получим выражение для производной энтальпии реакции по давлению p при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(\Delta p V)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \Delta V + p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T \quad (13)$$

ΔV – разность мольных объемов продуктов и реагентов. Для реакции (1) – это

$$\Delta V = V(\text{CO}_2, \text{газ}) - V(\text{O}_2, \text{газ}) - V(\text{C тв.})$$

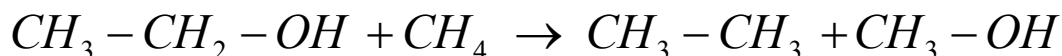
Для идеальных газов

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \Delta V - p \frac{\Delta V}{p} = 0, \text{ т.к. } \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{p}, \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Следовательно, энтальпии реакций с участием только идеальных газов не зависят от давления при постоянной температуре. Для твердых и жидких веществ зависимость должна быть незначительной при средних давлениях.

Возможности расчёта энтальпий химических реакций методами квантовой химии.

Ещё несколько лет назад экспериментальные измерения были единственным источником наших сведений об энтальпиях химических реакций и энтальпиях образования химических соединений. Квантовомеханические расчеты давали неудовлетворительные результаты. Их точность была несравнимо ниже. В самые последние годы ситуация изменилась. Теперь есть пакеты программ, которые позволяют предсказывать энтальпии реакций с высокой точностью. Движение вперед связано с развитием метода потенциалов плотности (приближение, позволяющее удовлетворительно решать уравнение Шредингера). Лучшие результаты дает сегодня пакет программ Гауссиан 3X. Он доступен и у нас на факультете. Конечно, возможности квантовомеханического метода ограничены. *Речь идет только о расчетах энтальпий газовых реакций. Расчеты для реакций с участием твердых и жидких компонент не проводятся.* Реагирующие соединения не должны включать многоэлектронных атомов. Практически все ограничивается соединениями, состоящими из C, N, O, H, S, V. Наилучшие результаты получаются для *изодесмических реакций*. Это реакции, в которых сохраняется количество связей данного типа. Например,



Справа и слева: одна C-C связь, девять C-H связей, одна C-O и одна O-H связь.