

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, для реакции (1)

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

Для твердых и жидких веществ - участников реакции речь идет о давлении на поверхность вещества. Если  $p=1$  бар, то изменение внутренней энергии называется *стандартным*. Стандартные величины снабжаются значком «ноль в верхнем регистре». Они могут быть определены при любой температуре. Например,

$$\Delta U_{1000}^0(1) = \Delta U(1, T = 1000K, p = 1\text{бар})$$

это стандартное изменение внутренней энергии в реакции (1) при 1000 К.

(Внимание! Во все необязательно, чтобы реакция *протекала* при  $p=1$  бар и  $T = 1000K$ . Необходимо лишь, чтобы реагенты в начале и продукты в конце находились в этих условиях!)

Если температура  $T = 0$  или  $298.15K$ , а  $p=1$  бар, то такие  $\Delta U_0^0(1)$ ;  $\Delta U_{298}^0(1)$  соответствует *стандартным условиям*. Такие же определения используются и для энтальпии реакции.

$\Delta H_{298K}^0$  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  $\Delta H$  и  $\Delta U$  реакции.

### Закон Гесса.

*Теплоты реакции при постоянном давлении или постоянном объеме не зависят от пути реакции.*

$$dU = \delta Q_V \text{ при } V = \text{const}, \quad \int_{\text{реагенты}}^{\text{продукты}} dU = \Delta U = \int_{\text{реагенты}}^{\text{продукты}} \delta Q_V = Q_V \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dU + p_{\text{внеш}} dV; \quad Q_p = \Delta U_{p\text{-циии}} + p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) \text{ при } p_{\text{внеш}} = \text{const}; \\ \Delta H_{p\text{-циии}} &= \Delta U_{p\text{-циии}} + p_{\text{внут, продукты}} V_2 - p_{\text{внут, реагенты}} V_1 \end{aligned} \quad (5)$$

Если  $p_{\text{внеш}} = \text{const} = p_{\text{внут, продукты}} = p_{\text{внут, реагенты}}$ , то

$$\Delta H_{p\text{-циии}} = Q_p \quad (6)$$

Теплота реакции совпадает с  $\Delta U_{p\text{-циии}}$ , если реакция от начала до конца проходила в сосуде постоянного объема (см. уравнение (4)).

Теплота реакции совпадает с  $\Delta H_{p\text{-циии}}$ , 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  $Q_V$  и  $Q_p$  называются тепловыми эффектами при постоянном объеме и постоянном давлении, соответственно.

Теплоты эффекты – измеримые величины. Уравнения (4) и (5,6) служат для измерения  $\Delta U$  и  $\Delta H$  химических реакций.

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

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты для различных стадий реакции.

Рассмотрим превращение одного моля азота и двух молей кислорода в два моля диоксида азота. Эта реакция может проходить как в одну стадию



так и в две



Согласно закону Гесса

$$Q_p(7) = Q_p(8) + Q_p(9); \quad Q_V(7) = Q_V(8) + Q_V(9)$$

Связь  $\Delta H$  и  $\Delta U$  для реакций в общем случае и в случае идеальных газов:

По определению

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (10);$$

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

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (11)$$

Если в реакции участвуют только идеальные газы, получаем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n(RT) \quad (12)$$

$\Delta n$  – количество молей продуктов минус количество молей реагентов.

Для реакции (1) при 298К получим

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

$$(pV)(C_{me}) = 0.54 \text{ Дж}$$

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

Калориметрия - лучший способ измерить  $\Delta U$  и  $\Delta H$  химических реакций.

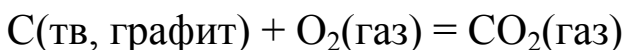
### Энтальпии образования химических веществ.

Абсолютные значения внутренних энергий и 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.

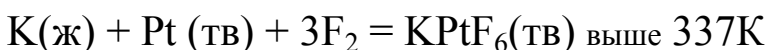
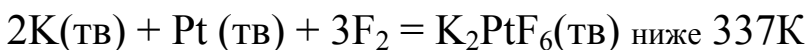
Энтальпия образования простого вещества равна нулю. Выбор простых веществ оговорен конвенцией.

Например, стандартная энтальпия образования  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta H_{f,T}^0$  - это стандартная энтальпия реакции



при температуре T.

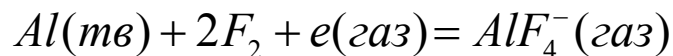
Стандартная энтальпия образования гексафторплатината калия,  $\Delta H_{f,T}^0$  - это стандартная энтальпия реакций



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  $\text{F}_2$  не равна нулю!

Энтальпия образования  $\text{AlF}_4^-(\text{газ})$  - 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.

$$dH = \delta Q_p; p = const$$

$$\left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right) = c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

$$H_T^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T c_p dT \quad (14)$$

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

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

$$\Delta H(T, p=1 \text{ бар}) = \Delta H(T=0, p=1 \text{ бар}) + \int_{T=0}^T \Delta c_p dT \quad (15)$$

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 (15) – это закон Кирхгоффа.

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

Из уравнения (15) следует, что энтальпия реакции с температурой может расти, падать, проходить через экстремумы:

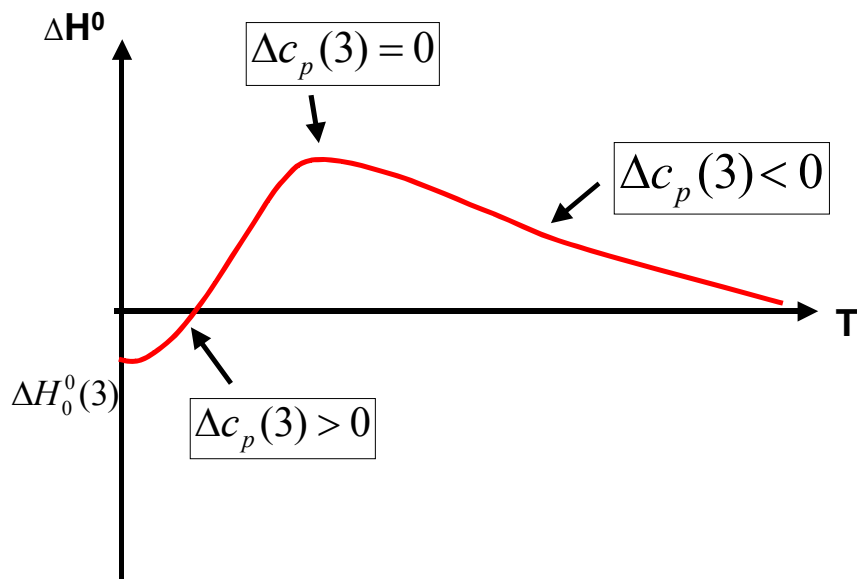
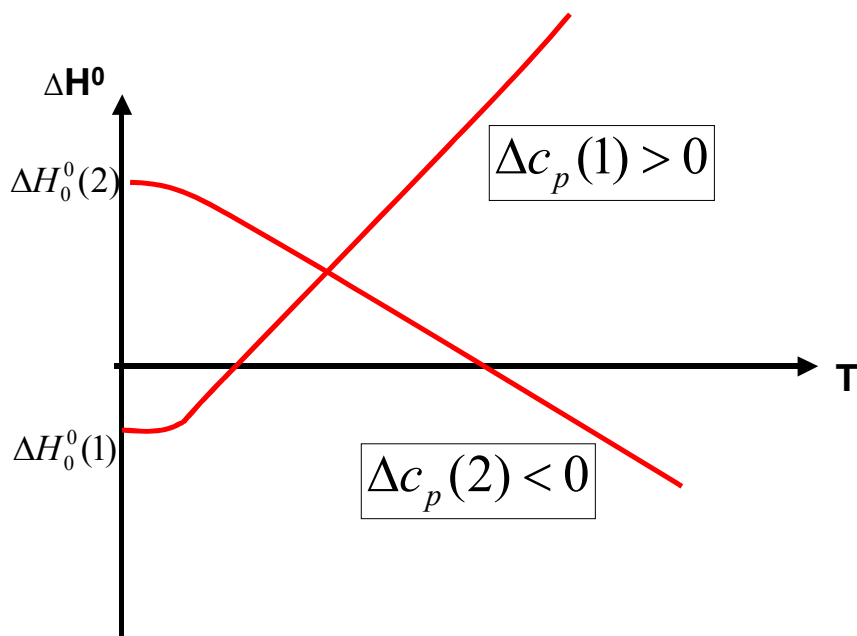


Рис.1. Энтальпия реакции (1) растет с температурой, реакции (2) – падает. Энтальпия реакции (3) с ростом температуры проходит через максимум.

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:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(\Delta p V)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial p}\right)_T + \Delta V + p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T \quad (16)$$

$\Delta V$  – разность мольных объемов продуктов и реагентов. Для реакции (1) – это

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

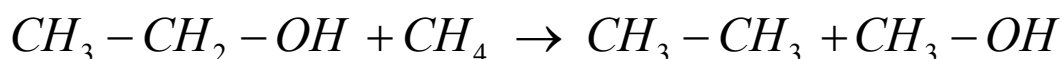
Для идеальных газов

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

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 4. 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 С, N, O, H, S, В. Наилучшие результаты получаются для *изодесмических реакций*. Это реакции, в которых сохраняется количество связей данного типа. Например,



Справа и слева: одна С-С связь, девять С-Н связей, одна С-О и одна О-Н связь.