

Цифровое моделирование физико-химических систем

Раздел 1. Химическая термодинамика

Лекция 1.1. Основные понятия термодинамики. Первый закон термодинамики

Лектор: доцент кафедры
информационных компьютерных технологий, к.т.н.

Митричев Иван Игоревич

Москва

2024

Физическая химия

Физическая химия (ФХ) - раздел химии, где используются физические методы исследований химических явлений.

Разделы ФХ:

- химическая термодинамика
- химия растворов
- химическая кинетика и катализ
- теория реакционной способности (механизмы реакций)
- физико-химический анализ (фазовые диаграммы)
- квантовая химия
- химия поверхности (surface science)
- электрохимия
- химия высоких энергий, фотохимия

...

Структура курса

Раздел 1. Химическая термодинамика. Свойства веществ

- 1.1. Основные понятия термодинамики. Первый закон термодинамики.
- 1.2. Второй и третий законы термодинамики.
- 1.3. Предсказательное моделирование в физической химии

Раздел 2. Растворы

- 2.1. Термодинамика растворов.

4.5. Катализ.

4.6. Кинетическое моделирование.

Раздел 3. Химическое и фазовое равновесие.

- 3.1. Химическое равновесие.
- 3.2. Фазовое равновесие.

Раздел 5. Квантовохимическое моделирование

5.1. Теория функционала электронной плотности.

5.2. Оптимизация геометрии.

5.3. Поиск переходных состояний химической реакции.

Раздел 4. Кинетика и катализ

- 4.1. Кинетика простых реакций.
- 4.2. Кинетика сложных многостадийных реакций.
- 4.3. Константа скорости химической реакции.
- 4.4. Теория активированного комплекса.

Литература к курсу (основная)

1. Вишняков А.В. Начальный курс физической химии. Химическая термодинамика. Конспект лекций. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 154 с. (кол-во экземпляров в ИБЦ – 202 шт.). Электронная копия: https://lib.muctr.ru/digital_library_book/848
2. Вишняков А.В. Начальный курс физической химии. Термодинамические свойства однокомпонентных систем. Конспект лекций. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. 125 с. (кол-во экземпляров в ИБЦ – 299 шт.). Электронная копия: https://lib.muctr.ru/digital_library_book/263
3. Вишняков А.В. Начальный курс физической химии. Свойства бинарных и многокомпонентных гомогенных систем: термодинамика растворов. Конспект лекций. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. 156 с. (кол-во экземпляров в ИБЦ – 226 шт.). Электронная копия: https://lib.muctr.ru/digital_library_book/264
- 4. Физическая химия. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. Учеб. для вузов. 3-е изд., испр./К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. М.: Высш. шк., 2001. 512 с.**
- 5. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учеб. для вузов. 3-е изд., испр./К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. М.: Высш. шк., 2001. 319 с.**
- 6. Кольцова Э.М., Митричев И.И. Многомасштабное компьютерное моделирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. 260 с. (получите PDF от автора)**

Используйте также конспекты лекций.

Литература к курсу (доп.)

Дополнительная

1. Конюхов В.Ю., Попов К.И. Физическая и коллоидная химия. Часть 1. Физическая химия. М.: Изд-во МГУПП, 2007. 281 с. (более простая, частично может заменить 1-3 и 4,6 основного списка)

2. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.

3. Вишняков, А. В. Физическая химия [Текст]: учебник / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. – М. : Химия, 2012. - 839 с. (кол-во экземпляров в ИБЦ – 210 шт.).

4. Воронцов А.В., Окунев А.Г. Основные понятия и формулы химической кинетики. Методическое пособие. Новосибирск: НГУ, 2009. 118 с. URL: http://fen.nsu.ru/posob/phys_ch/kinet_2009.pdf

5. Сборник задач по физической химии. Электрохимия, химическая кинетика: учебное пособие / В. Ю. Конюхов, А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков, О. И. Воробьева. –М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 224 с.

6. Зуев А. Ю. Химическая термодинамика: учебник. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2020. 183 с.

7. Физическая и коллоидная химия. Конспект лекций по физической химии. Воронеж: Воронежская государственная технологическая академия, 2010. 97 с.

8. Практикум по физической химии /Под ред. И. В. Кудряшова, 4-е изд. М.: Высшая школа. 1986. 495с.

Термодинамика

Термодинамика – раздел физической химии, рассматривающий передачу и превращение энергии в термодинамических системах.

Равновесная термодинамика – рассматривает равновесные состояния и как переходит система из одного состояния в другое.

Неравновесная термодинамика – рассматривает систему вне состояния равновесия при наличии потоков и движущих сил (см. монографии Кольцовой Э.М., в т.ч. <https://ikt.muctr.ru/html>)

В этом курсе – равновесная термодинамика.

С неравновесной термодинамикой знакомимся в курсе Э.М. Кольцовой.

Что мы сможем сделать?

- Моделировать каталитические реакции



catalysts



Order Article Repri

Open Access Article

Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts

by Karla Herrera Delgado ¹, Lubow Maier ², Steffen Tischer ² , Alexander Zellner ¹,
 Henning Stotz ¹ and Olaf Deutschmann ^{1,2,*}

¹ Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76128 Karlsruhe, Germany

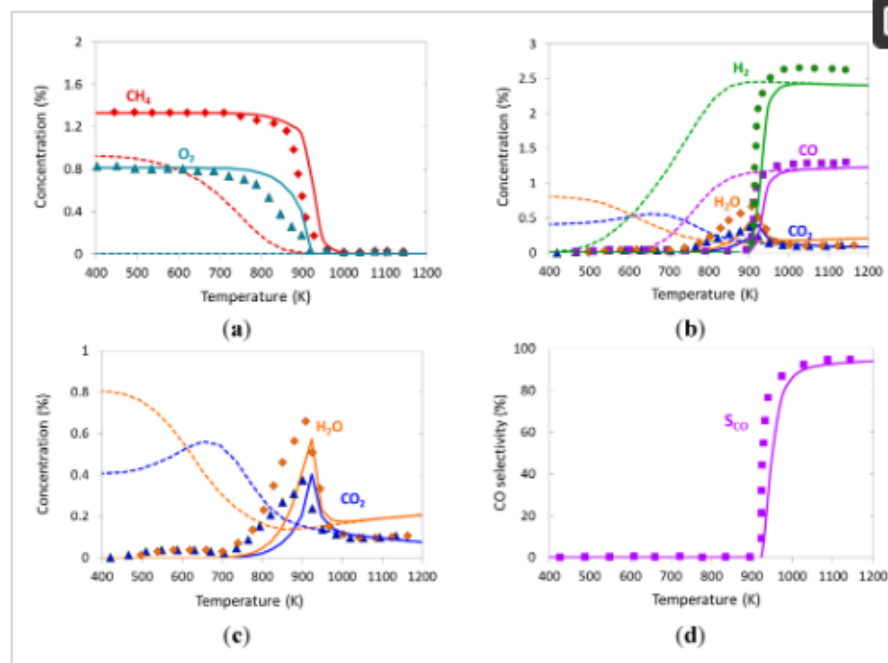


Figure 3. Comparison of experimentally determined (symbols) and numerically predicted concentrations as a function of temperature for catalytic partial oxidation of methane in a fixed bed reactor; (b) products; (c) zoom-in of CO₂ and H₂O formation; (d) selectivity of CO; inlet gas composition: CH₄/O₂ = 1.6 in N₂; 1 bar; T_{inlet} = 373 K; total flow rate of 4 slpm; dashed lines = equilibrium

<https://doi.org/10.3390/catal5020871>

Что мы сможем сделать?

- Строить фазовые диаграммы для многокомпонентных систем

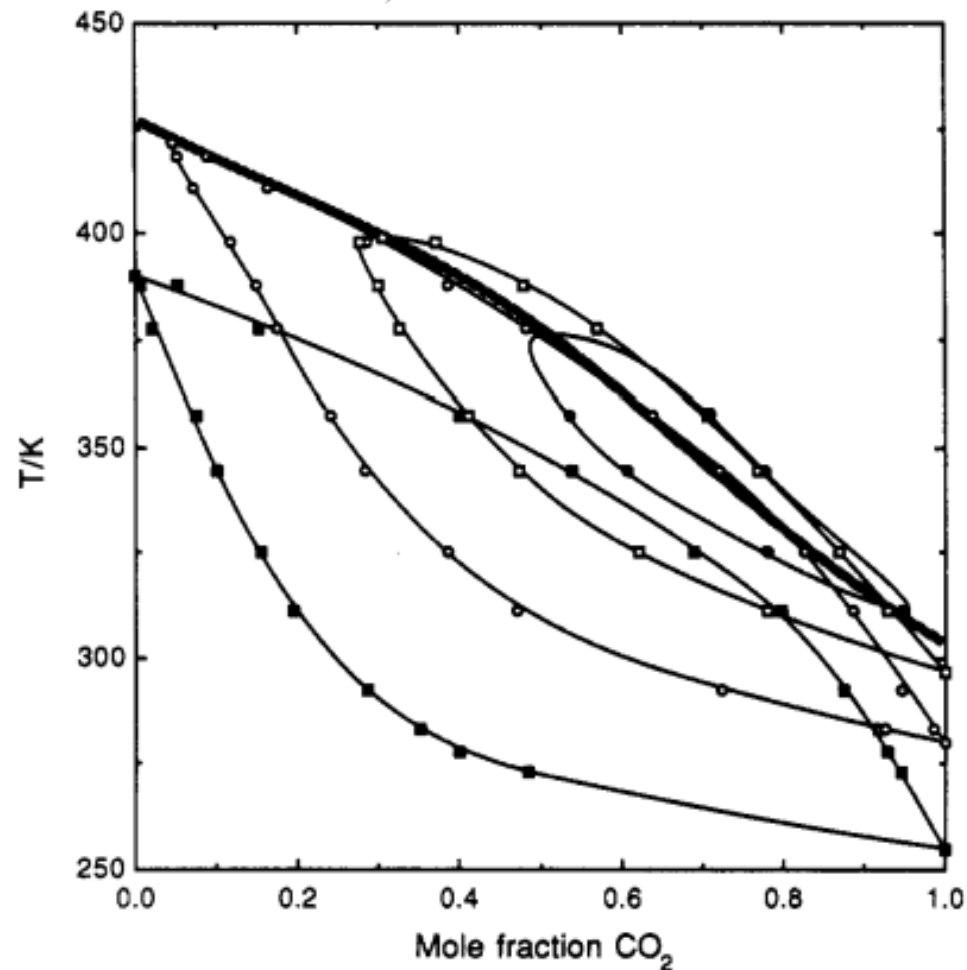


Figure 4. Temperature–mole fraction plot showing isobars. ■, $P = 2.068$ MPa; ○, $P = 4.137$ MPa; □, $P = 6.205$ MPa; ●, $P = 7.584$ MPa.

Фазовая диаграмма T-x-y для бинарной системы «CO₂ - н-бутан»

Что мы сможем сделать?

- Находить переходные состояния химических реакций. Рассчитывать изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции



[RETURN TO ISSUE](#) | [< PREV](#) [ARTICLE](#) [NEXT >](#)

The Metal–Ligand Bifunctional Catalysis: A Theoretical Study on the Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds

Masashi Yamakawa, Hisashi Ito, and Ryoji Noyori

[View Author Information](#) ▾

✓ **Cite this:** *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7, 1466–1478

Publication Date: February 4, 2000 ▾

<https://doi.org/10.1021/ja991638h>

Copyright © 2000 American Chemical Society

[Request reuse permissions](#)

Article Views

9445

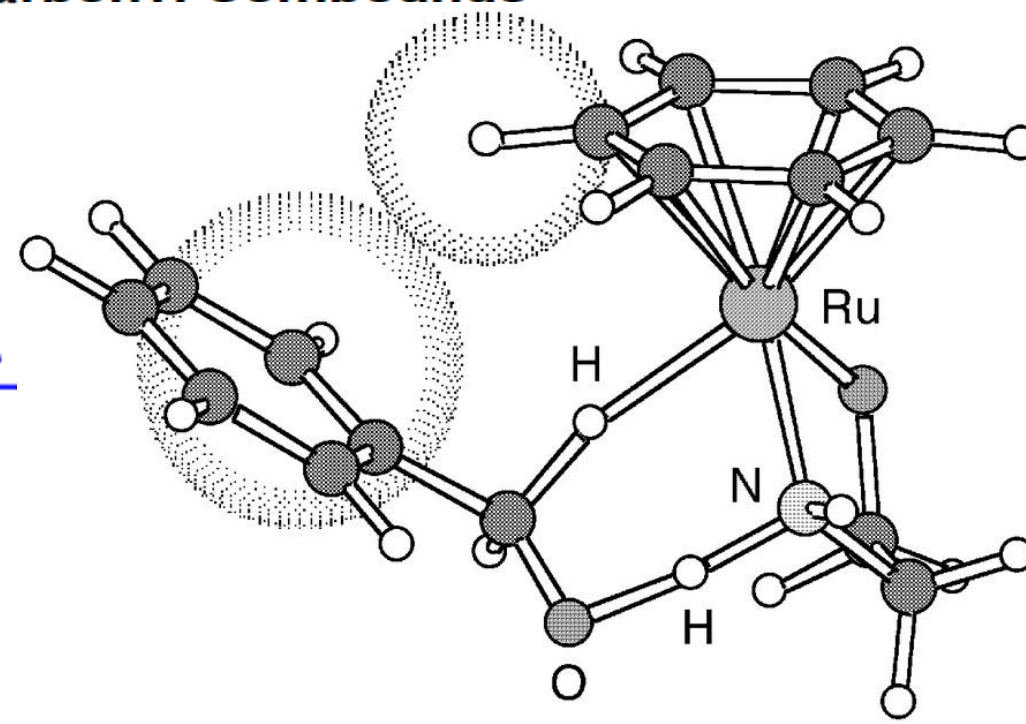
Altmetric

14

Citations

752 !

[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)





Что мы сможем сделать?

- Строить модели для прогнозирования свойств, основанные на данных

[nature](#) > [nature energy](#) > [articles](#) > article

Article | [Published: 05 September 2022](#)

A combined ionic Lewis acid descriptor and machine-learning approach to prediction of efficient oxygen reduction electrodes for ceramic fuel cells

[Shuo Zhai](#), [Heping Xie](#) , [Peng Cui](#), [Daqin Guan](#), [Jian Wang](#), [Siyuan Zhao](#), [Bin Chen](#), [Yufei Song](#), [Zongping Shao](#)  & [Meng Ni](#) 

[Nature Energy](#) **7**, 866–875 (2022) | [Cite this article](#)

9792 Accesses | **53** Citations | **38** Altmetric | [Metrics](#)

<https://doi.org/10.1038/s41560-022-01098-3>

Abstract

Основные понятия физической химии

Термодинамической системой называют часть физического пространства, которая обособлена от окружающей среды реальной или воображаемой границей и образована совокупностью тел, находящихся в энергетическом и/или материальном взаимодействии [1].

Гомогенная система – однородная система, характеризующаяся постоянными или плавно изменяющимися физическими и химическими свойствами.

Гетерогенная система состоит из нескольких частей, называемых **фазами**, граничащих по **поверхности раздела**.

Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием. Пример: кубики льда (1) в воде (2) и водяной пар в воздухе (3) над водой.

Двухфазная система: масло-вода, видна четко поверхность раздела фаз.

Компонент = (независимое) химическое вещество. Многокомпонентные системы: состоят из многих химических веществ. Воздух – многокомпонентный газ. Бинарные (двухкомпонентные), тройные/тернарные (трехкомпонентные). А *раствор соли – пар* **11** – *кристаллы соли?*

Двухфазная система

Двухфазная система: масло-вода, видна четко поверхность раздела фаз.

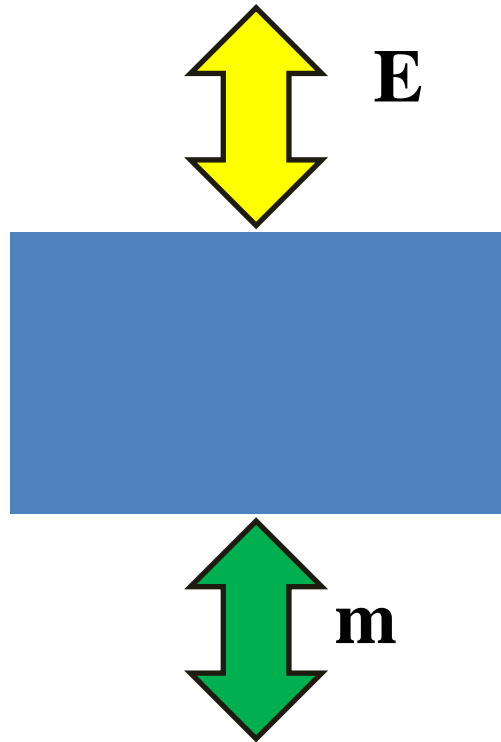


«Гетерогенный катализ» - почему гетерогенный?

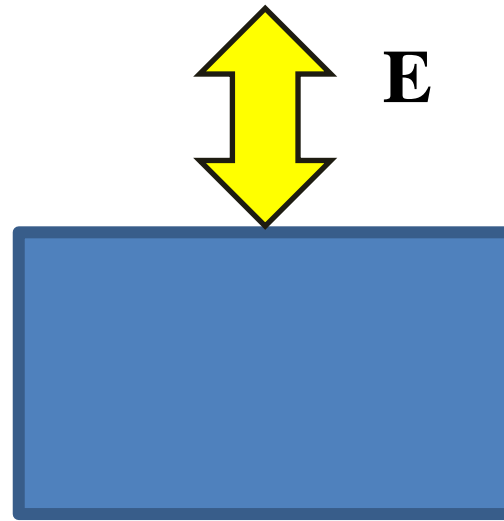
Источник: Patil C. S. et al. Waste packaging polymeric foam for oil-water separation: An environmental remediation //Data in brief. – 2018. – Т. 19. – С. 86-92.

Открытые и закрытые системы

Открытая система



Закрытая система



Изолированная система



Система СИ. Состояние термодинамической системы*

Основные единицы: килограмм, метр, секунда, ампер, кельвин, моль и кандела.

Метр — длина пути, проходимого светом в вакууме за интервал времени $1/299\,792\,458$ секунды.

Килограмм — ранее на основе эталона килограмма в Севре (около Парижа). Теперь через постоянную Планка.

Моль — количество вещества, содержащее $6,02214076 \cdot 10^{23}$ частиц (число Авогадро).

Состояние термодинамической системы характеризуется фазовым и химическим составом и совокупностью макропараметров. Термодинамические параметры:

Давление P , температура T , объём V , число молей n (или масса m), концентрация C .

Термодинамические параметры

Термодинамические параметры	
Независимые или основные: $p, T, V, [\], m$	Функции независимых параметров: U, H, S, G, A, C_p, C_v
Интенсивные: $[\], T, p, \rho, \mu$	Экстенсивные: $V, U, H, S, G, A, C_p, C_v$
При составлении сложной системы	
Интенсивные параметры выравниваются	Экстенсивные параметры суммируются

**= термодинамические
величины**

**зависят от массы
(объема)**

Уравнение состояния – связывает термодинамические параметры (переменные).

Уравнение состояния идеального газа $PV=nRT$ $R = 8.314 \text{ Дж/моль/К}$

Теплоемкость

Теплоёмкостью называется величина, показывающая, какое количество теплоты (Дж) надо подвести(отвести) к телу, чтобы изменить его температуру на бесконечно малое значение ΔT .

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_v}{\Delta T} \right)_v \equiv C_v \quad \text{или} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$
$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_p}{\Delta T} \right)_p \equiv C_p \quad \text{или} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Удельная теплоемкость: [Дж/кг/К]

Мольная теплоемкость: на 1 моль [Дж/моль/К]

Идеальный газ only, 1 моль

Термодинамические начала

Законы термодинамики, или начала.

Их обычно выделяют **четыре**.

0



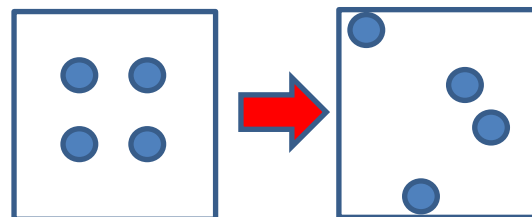
I

$$\Delta U = Q - W$$

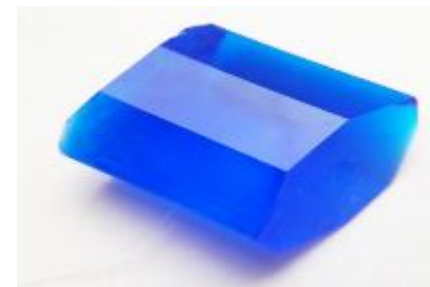


II

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



III



$$T = 0 : S = 0$$

Термодинамический процесс и равновесие

Термодинамическим процессом называется любое изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

0

«Нулевой» закон термодинамики: для любой термодинамической системы существует состояние **термодинамического равновесия**, которое при фиксированных внешних условиях самопроизвольно достигается с течением времени

Термодинамическое равновесие (полное, истинное) – постоянны все параметры (=стационарное состояние) и в системе **отсутствуют потоки вещества и энергии**. Означает тепловое и механическое равновесие с окружающей средой, а также внутреннее фазовое, химическое и электрохимическое равновесие.

Химическое равновесие – микропроцессы уравнились друг друга, но не равны 0 (не абсолютный ноль градусов).

Рановесные и обратимые процессы

Равновесный процесс — процесс, где система проходит непрерывный ряд бесконечно близких равновесных термодинамических состояний. Реально — только квазиравновесные (равновесие устанавливается быстро).

Обратимый процесс — равновесный процесс, который не оставляет изменений в окружающей среде, будучи проведен в прямом и обратном направлениях.

Необратимый процесс характеризуется ненулевым производством энтропии, и относится к неравновесным.

Горение дерева — необратимый процесс (нельзя снять воздействие температуры и вернуть из пепла дерево).

Изопроцессы: изотермический ($T=\text{const}$); Изобарический / изобарный ($p=\text{const}$); изохорический или изохорный ($V=\text{const}$).

Циклический или круговой процесс — вернулись в исходное состояние.

Самопроизвольные — без затрат энергии извне в направлении равновесия.

Термодинамические функции

Функции состояния и пути

Функции состояния - U, H, S, G, A, C_p, C_v .

Изменение ф. с. не зависит от пути, а только от конеч. и начал. состояния системы.

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1;$$

Иными словами, изменение является полным дифференциалом (в циклическом процессе равно нулю).

Функции пути - теплота процесса (Q) и механическая работа (W).

Бесконечно малое количество нельзя обозначить дифференциалом. Только буквой «дельта»: δQ и δW

Из свойств полного дифференциала следует, что при интегрировании в тех же пределах, но в обратном направлении изменение функции состояния имеет ту же величину, но обратный знак. Это означает, что при интегрировании полного дифференциала по замкнутому контуру криволинейный интеграл становится равным нулю:

$$\oint dz = 0 \quad (180)$$

Напротив, если dz не является полным дифференциалом, то изменение функции z зависит от пути перехода, а интегрирование по замкнутому контуру дает результат, отличный от нуля.

"Анорганикум, 1984

Формулировки первого закона термодинамики

Формулировка Кирхгофа (1): Изменение внутренней энергии **закрытой системы** в бесконечно малом (начальное и конечное состояние бесконечно близки) равновесном процессе равно разности количества теплоты и работы δW , **совершаемой системой**

$$dU = \delta Q - \delta W$$

ЗСЭ для закрытых систем

δ – приращение, так как не обладают свойствами полного дифференциала.

Интеграл от dU равен разности в конечном и начальном состоянии, а интегралы от работы и теплоты зависят от пути процесса.

В интегральной форме

$$\Delta U = Q - W$$

Адиабатический: $Q = 0$

Работа, совершенная системой, W : расширение (>0), сжатие (<0)

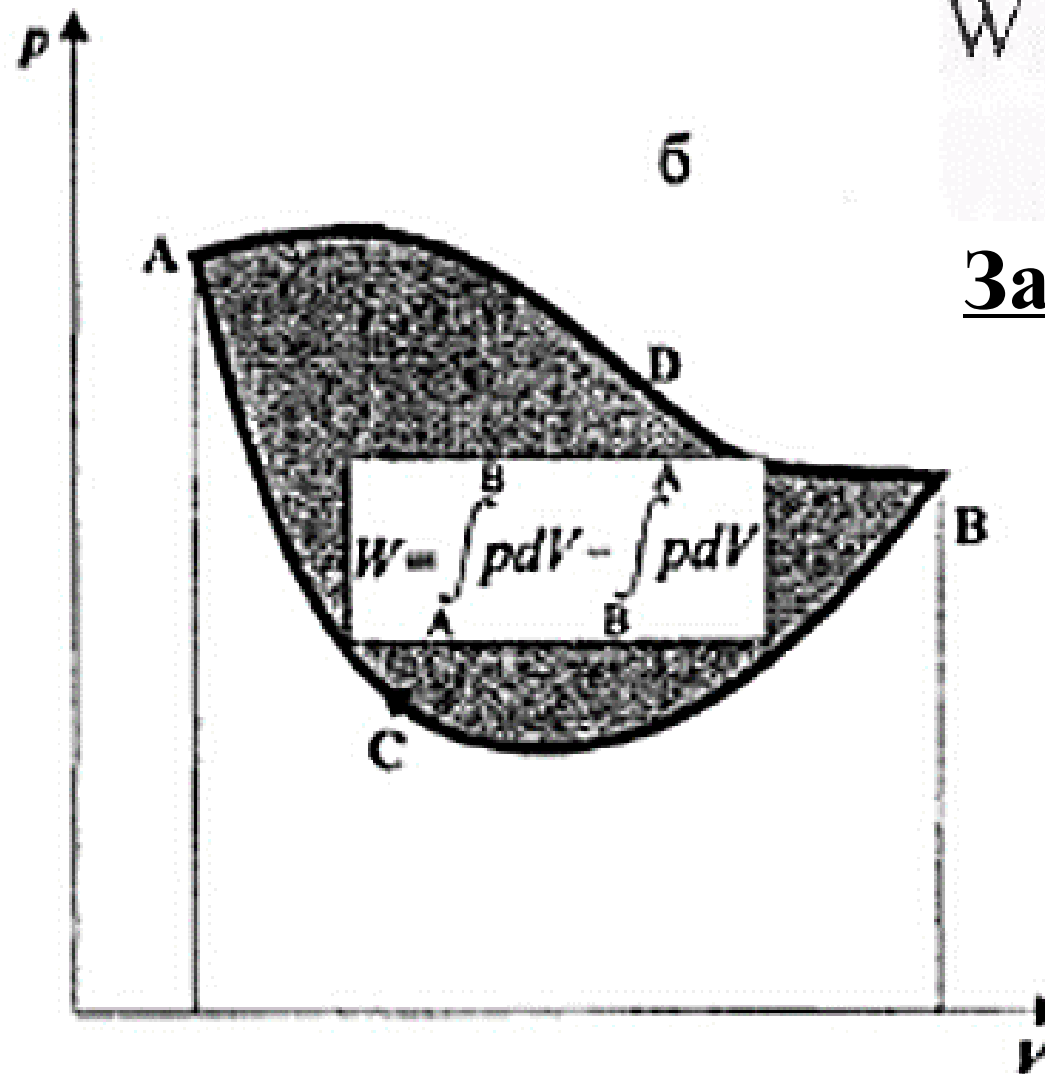
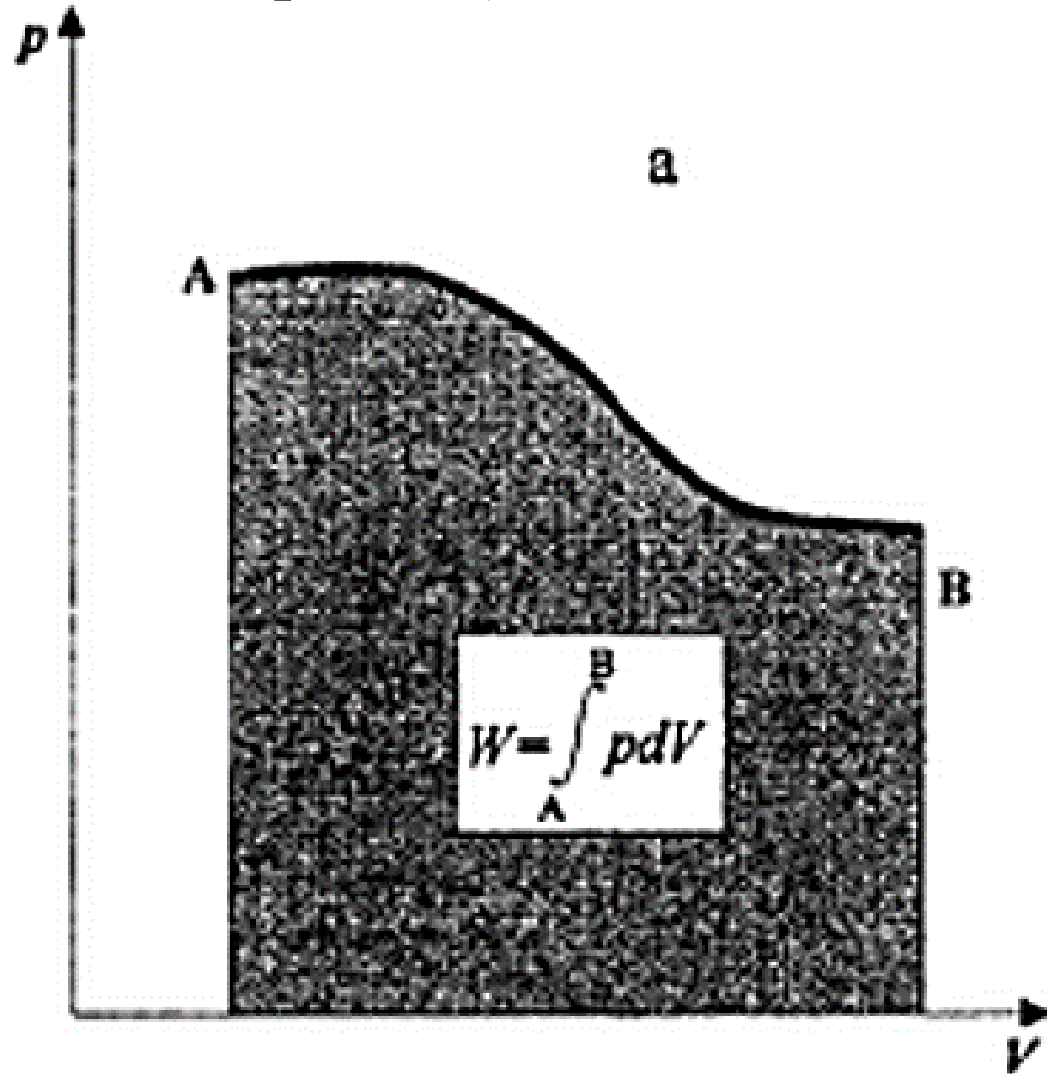
(2): (запрет на существование в.д. первого рода) Вечный двигатель первого рода (единожды запущен, совершает работу, не затрачивая энергию (теплоту)) не существует

Работа системы $W = -A$ (работа, совершаемая над системой)

Работа расширения как функция пути

Работа, совершенная системой, $W = -A$

Расширение (>0) или сжатие (<0):



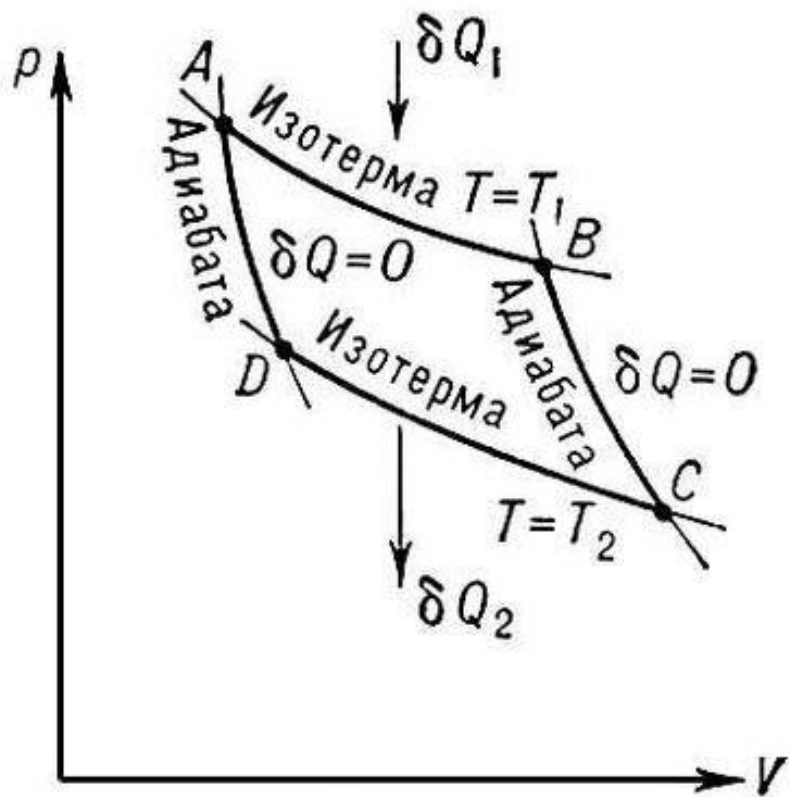
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

Зависит от пути
процесса

Вопрос: чему равна работа при адиабатическом расширении газа?

Цикл Карно

КПД цикла Карно – **максимальный** КПД, который может быть получен в тепловой машине. Почему? У нас обратимый (равновесный) процесс, вся затраченная работа идет на передачу тепла от нагревателя 1 к холодильнику 2. Все реальные процессы - необратимые (потери).



$$\eta = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H}.$$

Внутренняя энергия. Стандартное состояние

Внутренняя энергия молекулы (internal energy) – часть полной энергии, не зависящая от системы отсчета (обычно – сумма кинетической и потенциальной энергии).

Некоторое изменение - по определению (сл. 16). Находим ΔU , абсолютное значение вычислено быть не может. Внутренняя энергия молекулы – как энергия по сравнению энергией при абсолютном нуле.

[Дж] или [Дж/моль]

Для веществ есть **стандартное состояние** (обозначается с ноликом сверху; для газа – идеальный газ при ст. давлении 100 кПа (1 бар), твердое/жидкое – состояние при ст. P , раствор – при ст. P и ст. моляльности 1 моль/кг). Всегда при некоторой T – стандартное состояние при...

В базах данные даются при температуре 298.15 K: $\Delta G^0_{298.15}$

Энтальпия

$$H \equiv U + PV.$$

Это определение энтальпии.

- Зачем нам еще одна функция, когда есть U ?
- Опыты часто проводят в изобарных условиях (открытый сосуд). $Q_p = \Delta H$ (следующий слайд)

Экстенсивная **функция состояния** [Дж/моль] или [Дж] (при указании количества в-ва).

Обладает свойством полного дифференциала $dH = dU + d(pV)$

Рассмотрим изобарный процесс:

$$\delta Q_p = dU + p dV = dH = C_p dT$$

Для конечного изменения (интегральная форма): $Q_p = \Delta H$

Фазовые переходы

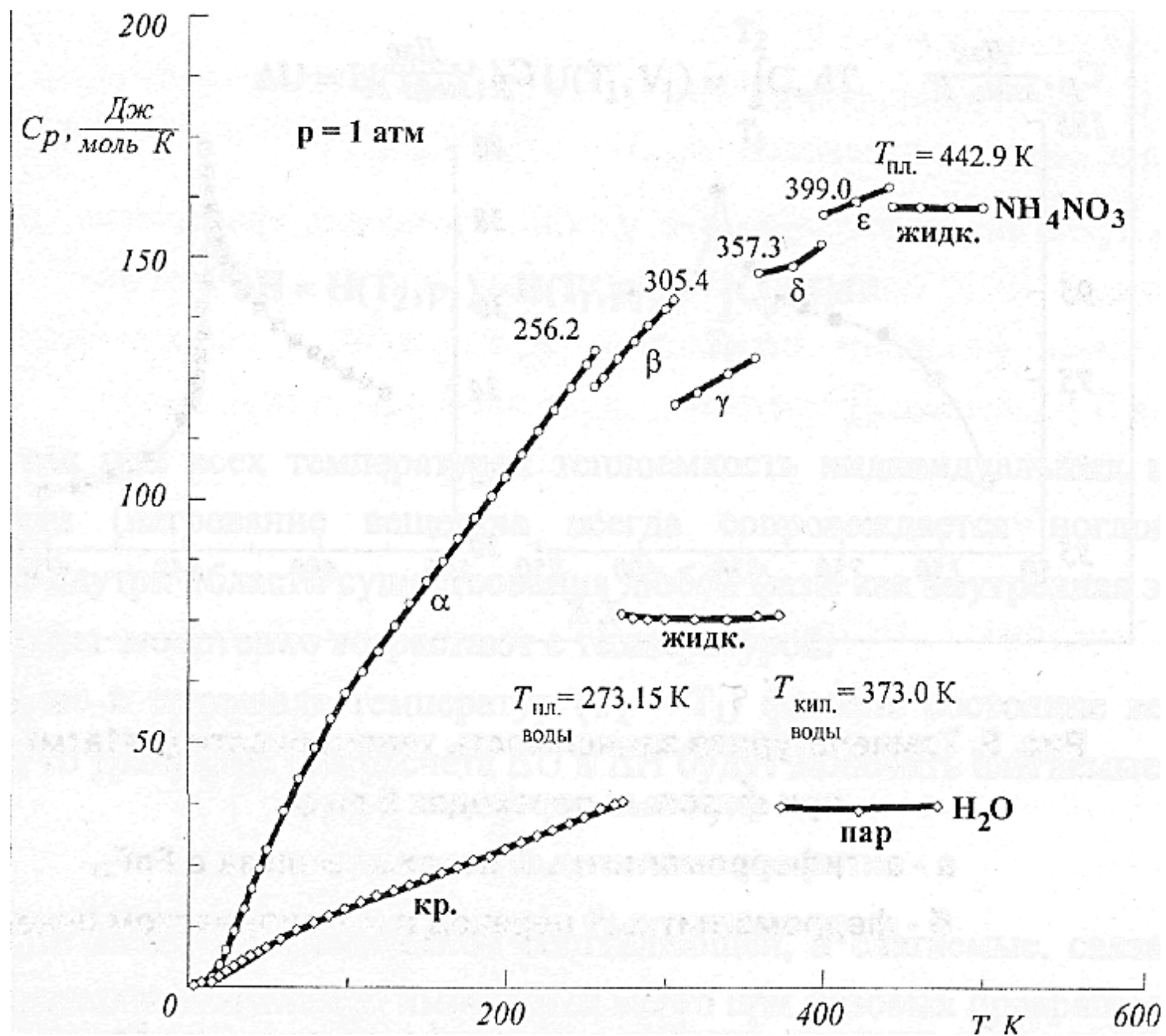
Напомним: **Гетерогенная система** состоит из нескольких частей, называемых **фазами**, граничащих по **поверхности раздела** (interface). Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием.

Фазовый переход I рода: скачкообразно изменяются первые производные функций состояния по интенсивным параметрам. Пример – изменение агрегатного состояния вещества (плавление, кипение), перекристаллизация в другую форму (полиморфные превращения).

Фазовый переход II рода: скачкообразно изменяются вторые производные функций состояния по интенсивным параметрам. Пример: переход парамагнетик-ферромагнетик.

Пусть $P = \text{const}$. Тогда фазовые переходы I рода происходят при постоянной температуре [1]. Тогда изменение энтальпии в ходе фазового перехода называют энтальпией фазового перехода (например, энтальпия плавления). Или: теплота фазового перехода (вопрос: почему?)

Фазовые переходы I рода: $C_p(T)$ [1]



Расчет энтальпии процесса по зависимости теплоемкости от температуры

Из определения теплоемкости, имеем

$$\Delta H = H(T_2, p_1) - H(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

При наличии фазового перехода (плавление):

$$H(p, T_2) - H(p, T_1) = \int_{T_1}^{T_{пл}} C_{p,т} dT + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл.}}^{T_2} C_{p,ж} dT$$

$\Delta H_{пл}$ — энтальпия (теплота) плавления

$\Delta H_{исп}$ — энтальпия (теплота) испарения

Вопрос: знак теплоты испарения, плавления H_2O ?

Термохимия

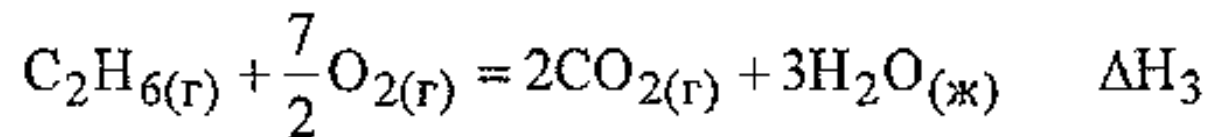
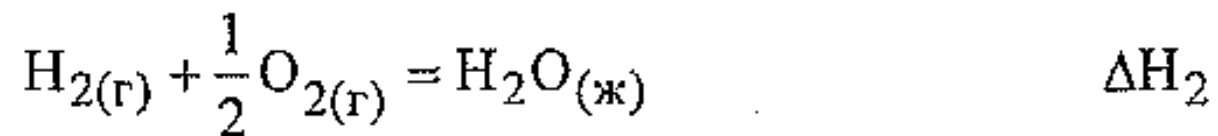
Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения, называется термохимией.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции при $P, T = \text{const}$ зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

$$Q_p = \Delta H_{p,T}$$

Отсюда, можно алгебраически комбинировать уравнения реакций.

Реакция при н.у не протекает: $2 \text{C(т)} + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$. Как экспериментально определить изменение энтальпии в реакции? Сожжем!



И как посчитать $\Delta H_{p,T}$?

Стандартная энтальпия образования и сгорания

Стандартной энтальпией (теплотой) образования называют тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях.

Принято, что энтальпия образования простых веществ в устойчивых стандартных состояниях, равна нулю.

Для углерода стандартное состояние твердое – графит (есть несколько устойчивых модификаций, но взята эта – надо запомнить). Иод – твердый. Кислород – газ.

Пусть есть реакция $\text{C(тв)} + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$

Тепловой эффект этой реакции и есть стандартная теплота образования метана:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{f,\text{CH}_4}^0 - 0 - 2 * 0$$

Стандартная энтальпия сгорания - тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества в кислороде до образования оксидов в высшей степени окисления. Теплота сгорания негорючих веществ принимается равной нулю. Может быть вычислена косвенно по ΔH_f^0 путем комбинирования реакций.

$$\Delta H_c^0$$

Следствия из закона Гесса

Следствия:

- Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования (ΔH_f) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H_r^0 = \sum(\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ прод}) - \sum(\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ реаг})$$

- Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания (ΔH_c) исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H_r^0 = \sum(\nu_i \Delta H_{c,i}^0 \text{ реаг}) - \sum(\nu_i \Delta H_{c,i}^0 \text{ прод})$$

Принято использовать стандартные теплоты образования, вычислять стандартные тепловые эффекты реакций.

Изменение энтальпии в химической реакции иногда просто называют энтальпия реакции.

Термодинамическая система знаков:

$\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция (выделение тепла* в окружающую среду; у продуктов меньше энтальпия); * - рассматриваем процессы при постоянном давлении

$\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция (поглощение тепла из окружающей среды);

Термодинамическая и термохимическая система знаков

Для обозначения тепловых эффектов реакций также применяют термохимическую систему знаков, где с плюсом обозначают выделившуюся в окружающую среду теплоту:



что означает

$$\Delta H = - 483.6 \text{ кДж/моль !!!}$$

По следствию из закона Гесса

$$\Delta H_r^0 = 2\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\Delta H_{f,\text{H}_2}^0 - \Delta H_{f,\text{O}_2}^0$$

Термохимическую систему знаков мы будем применять только как показано, в уравнениях реакций. Рекомендуется не использовать (хотя на практике часто все еще используют)

Уравнение Кирхгофа

Продифференцировав уравнение теплового эффекта реакции по температуре

$$\Delta H_r^0 = \sum (\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ прод}) - \sum (\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ реак})$$

получим дифференциальное уравнение Кирхгофа

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum \nu_{\text{прод}} C_{p,\text{прод}}^\circ - \sum \nu_{\text{исх}} C_{p,\text{исх}}^\circ = \Delta_r C_p^\circ$$

Проинтегрировав от T_1 (наиболее удобно – от 298.15 K) до T_2 , имеем интегральное уравнение Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

Зависит от конкретного вида $C_p(T)$, обычно зависимость интегрируют аналитически.

Уравнение Кирхгофа с учетом фазовых переходов веществ

$$\Delta_r H_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f H_T^0) = \Delta_r H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T_{\text{ф.п.}}} \Delta_r C_p^0 dT + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \Delta_r C_p'^0 dT + \nu_j \Delta H_{\text{ф.п.,}j}^0$$

Здесь теплоемкость - кусочнополиномиальная функция (C_p^0 - ее часть до фазового перехода, $C_p'^0$ - после ф.п.), сумма производится по отрезкам температуры, границы которых определены температурой фазового перехода, начальной (298.15) и конечной (Т) температурой.

ν_j - стехиометрический коэффициент вещества j , претерпевающего фазовый переход, в реакции его образования из простых веществ.

Последнее слагаемое учитывает энтальпию фазового перехода для j -го вещества, претерпевающего его в интервале температур [298.15; Т]. В случае наличия еще одного фазового перехода, появятся два новых слагаемых: связанное с новой частью интеграла и связанное с теплотой фазового перехода.

Влияние давления на тепловой эффект сравнительно невелико и в данном курсе не рассматривается.

Расчетный метод определения энтальпии образования и реакции (полиномы NASA)

Условная энтальпии H_T^0

$$H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT$$

Пусть есть реакция $C(тв) + 2H_2(г) = CH_4(г)$

Тепловой эффект этой реакции и есть стандартная теплота образования метана $\Delta H_{f, CH_4}^0$

Запомните: **$H^0(T) \neq \Delta H_f(T)$! ЭТО РАЗНЫЕ ФУНКЦИИ**

Абсолютное значение условной энтальпии нельзя использовать вместо энтальпии образования.

Однако по условной энтальпии для ЛЮБОЙ реакции можно рассчитать изменение энтальпии комбинируя по следствиям закона Гесса:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum(\nu_i H_{T,i \text{ прод}}^0) - \sum(\nu_i H_{T,i \text{ реаг}}^0)$$

Теперь давайте попробуем применить следствие закона Гесса для условной энтальпии

Следствие закона Гесса для условной энтальпии

Подставим в правую часть следствия закона Гесса

$$\Delta H_r^0 = \sum(\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ прод}) - \sum(\nu_i \Delta H_{f,i}^0 \text{ реак})$$

вместо ΔH образования наши условные энтальпии H_T^0

$$H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT$$

Получим,

$$\begin{aligned} \sum(\nu_i H_{T,i}^0 \text{ прод}) - \sum(\nu_i H_{T,i}^0 \text{ реак}) &= \sum(\nu_i \Delta H_{f,298}^0 \text{ прод}) - \sum(\nu_i \Delta H_{f,298}^0 \text{ реак}) + \int_{298}^T \sum(\nu_i C_{p,i}^0 \text{ реак}) dT \\ &\quad - \int_{298}^T \sum(\nu_i C_{p,i}^0 \text{ прод}) dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H_T^0 \end{aligned}$$

← уравнение Кирхгофа

Получили важнейшую расчетную формулу - следствие закона Гесса для условной энтальпии

$$\Delta_r H_T^0 = \sum(\nu_i H_{T,i}^0 \text{ прод}) - \sum(\nu_i H_{T,i}^0 \text{ реак})$$

Коэффициенты полиномов в формате NASA-7

БД Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database (Burcat, Ruscic, Goos)

C3H6O Acetone ATcT AC 3.H 6.O 1. 0.G 200.000 6000.000 1000. 1
7.29796974E+00 1.75656913E-02 -6.31678065E-06 1.02025553E-09 -6.10903592E-14 2
-2.95368927E+04 -1.27591704E+01 5.55638920E+00 -2.83863547E-03 7.05722951E-05 3
-8.78130984E-08 3.40290951E-11 -2.78325393E+04 2.31960221E+00 -2.58360384E+04 4

7 первых коэффициентов — для высокотемпературного диапазона (здесь 1000.0 – 6000.0 K)

7 последующих — для низкотемпературного диапазона (здесь 200.0 – 1000.0 K)

Последний коэффициент есть мольная

$\Delta H_f(298)/R$ для проверки

$H^0(T) \neq \Delta H_f(T)$!

Для простых веществ $H^0(T \neq 298) \neq 0$

$$\frac{c_p^0(T)}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$$

$$\frac{H^0(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1}{2}T + \frac{a_2}{3}T^2 + \frac{a_3}{4}T^3 + \frac{a_4}{5}T^4 + \frac{a_5}{T}$$

$$\frac{S^0(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + a_6$$

Решение типовых задач с полиномами NASA-7

1. Вычислить энтальпию образования фенола при $T = 400 \text{ K}$

Кажется: берем коэффициенты полинома NASA для фенола и считаем для $T = 400 \text{ K}$...

Но мы помним: $H^0(T) \neq \Delta H_f(T)$!

Верно:

Записываем реакцию образования фенола из простых веществ (углерод, водород, кислород). Вычисляем э. образования по уравнению сл. 33

$$\Delta_r H_T^0 = \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ прод}) - \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ реаг})$$

Решение типовых задач с полиномами NASA-7

2. Вычислить теплоту испарения трет-метилбутилового эфира (МТБЭ) при 55,2 °С.

Кажется: взяли $H^0(T)$ для (ж) и (г) и посчитали разницу.

Верно: да, любые разницы можно считать с помощью условной энтальпии.

Докажем это. Рассчитав при температуре ф.п. по следствию закона Гесса энтальпию образования для МТБЭ (г), МТБЭ (ж) при температуре фазового перехода

$$\Delta_r H_{f(\text{г}), T_{\text{ф.п.}}}^0 = \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ прод (МТБЭ(г))}) - \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ реаг})$$
$$\Delta_r H_{f(\text{ж}), T_{\text{ф.п.}}}^0 = \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ прод (МТБЭ(ж))}) - \sum (\nu_i H_{T,i}^0 \text{ реаг})$$

и записав закон Кирхгофа для газа при температуре ф.п. (ж)→(г) - слайд 34,

$$\Delta_r H_{f(\text{г}), T_{\text{ф.п.}}}^0 = \Delta_r H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T_{\text{ф.п.}}} \Delta_r C_p^0 dT + \nu_{\text{МТБЭ}} \Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0 = \Delta_r H_{f(\text{ж}), T_{\text{ф.п.}}}^0 + \nu_j \Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0$$

Имеем

все простые в-ва сокращаются

$$\Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0 = (\Delta_r H_{f(\text{г}), T_{\text{ф.п.}}}^0 - \Delta_r H_{f(\text{ж}), T_{\text{ф.п.}}}^0) / \nu_{\text{МТБЭ}} = (-285.91 + 314.82) / 1 = 28.91 \text{ кДж/моль}$$

http://www.fptl.ru/spravo4nik/teplota_ispareniya.html : 27.94 кДж/моль

$$\Delta H_{\text{ф.п.}}^0 = H_{T(\text{г})}^0 - H_{T(\text{ж})}^0$$

Изменение термодинамических функций в изопроцессах при участии 1 моля идеального газа*

Условия Проведения Процесса	Работа $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$	Теплота Внутренняя энергия Энтальпия
Изохорический $V = \text{const}$	$W = 0$	$\delta Q_V = dU = C_V dT$ $Q_V = \Delta U = C_V (T_2 - T_1)$ $dH = dU + d(pV) = dU + V dp$ $\Delta H = C_V (T_2 - T_1) + V(p_2 - p_1)$
Изобарический $p = \text{const}$	$W = p(V_2 - V_1)$ $= n * \dots$ для n моль	$\delta Q_p = dU + p dV = dH = C_p dT$ $Q_p = \Delta H = C_p (T_2 - T_1) =$ $= (C_V + R)(T_2 - T_1)$ $\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$
Изотермический $T = \text{const}$	$W = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$ $= n * \dots$ для n моль	$dU = 0 \rightarrow = C_V dT$ $dH = dU + d(pV) = 0$ $\delta Q = \delta W$ $Q = W$

* n все C_p , C_V и V для n моль

1 з.т. $\Delta U = Q - W$

$$C_p - C_V = R$$

$$\Delta U = \Delta H - p(V_2 - V_1) = (C_V + R)(T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)$$