

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

2023

Физическая химия

Физическая химия (ФХ) - раздел химии, где используются физические методы исследований химических явлений. В отличие от химической физики изучает не отдельные частицы, макроскопические системы, например, сплошные фазы (твердые, жидкие, газообразные). Соответственно, используемые понятия относятся к ансамблям частиц, а не к отдельным частицам.

Разделы ФХ:

- химическая термодинамика
- химическая кинетика и катализ
- электрохимия
- химия высоких энергий, фотохимия
- физико-химический анализ
- квантовая химия
- *химия поверхности (surface science)*

Структура курса

Раздел 1. Химическая термодинамика

1.1. Основные понятия термодинамики. Первый закон термодинамики.

1.2. Второй и третий законы термодинамики.

Раздел 2. Растворы

2.1. Термодинамика растворов.

Раздел 3. Химическое и фазовое равновесие.

3.1. Химическое равновесие.

3.2. Фазовое равновесие.

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.

4.5. Катализ.

4.6. Кинетическое моделирование.

Раздел 5. Квантовохимическое моделирование

5.1. Теория функционала электронной плотности.

5.2. Оптимизация геометрии.

5.3. Поиск переходных состояний химической реакции.

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. Практикум по физической химии /Под ред. И. В. Кудряшова, 4-е изд. М.: Высшая школа. 1986. 495с.
 6. **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.
 7. Кольцова Э.М., Митричев И.И. Многомасштабное компьютерное моделирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. 260 с. (кол-во экземпляров в ИБЦ – 60 шт., **получите PDF от автора**)
- Используйте также презентации и 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.

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.

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**.

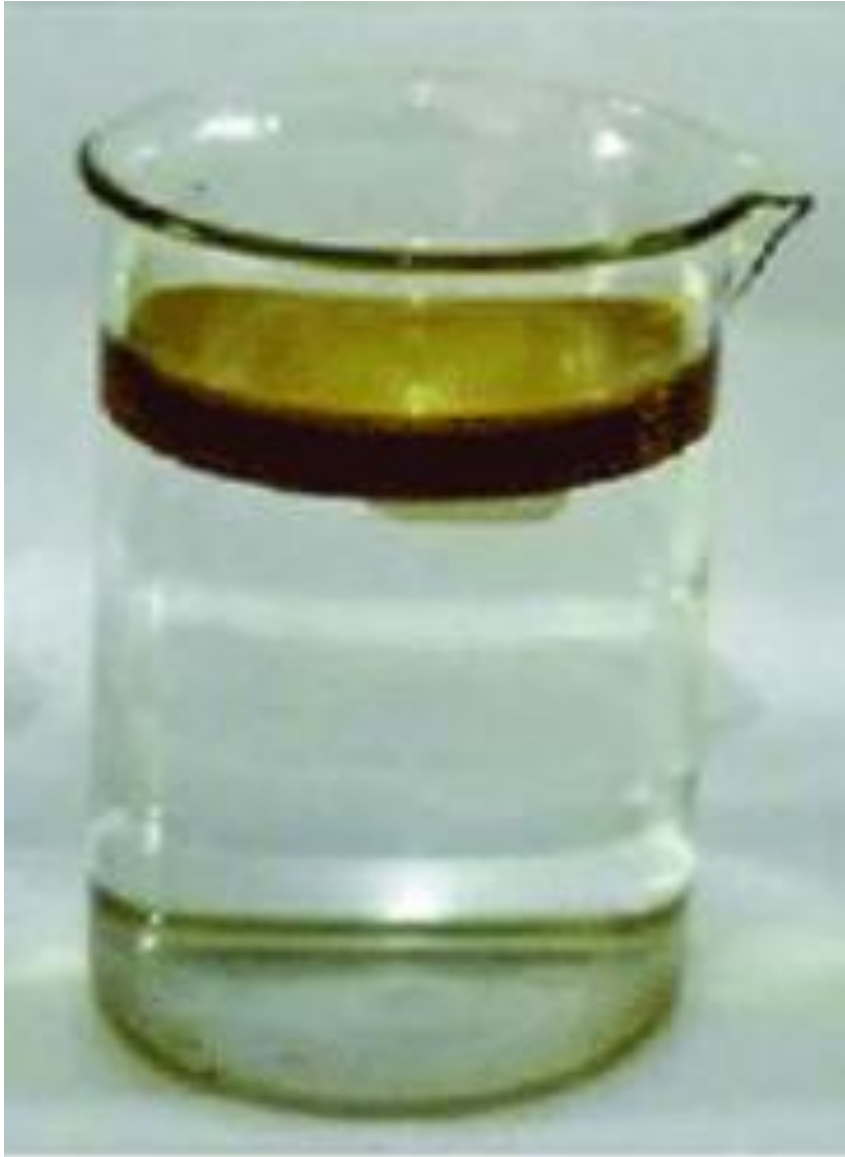
Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием.
Пример: кубики льда (1) в воде (2) и водяной пар в воздухе (3) над водой.

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

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

Двухфазная система

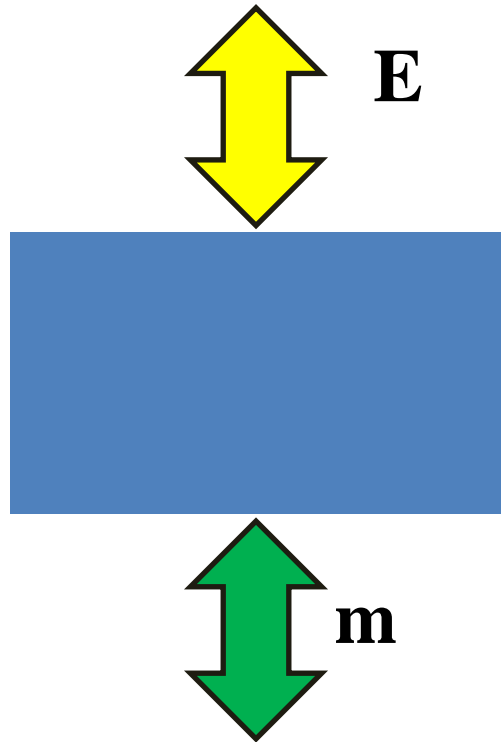
Двухфазная система: масло-вода, видна четко поверхность раздела фаз.



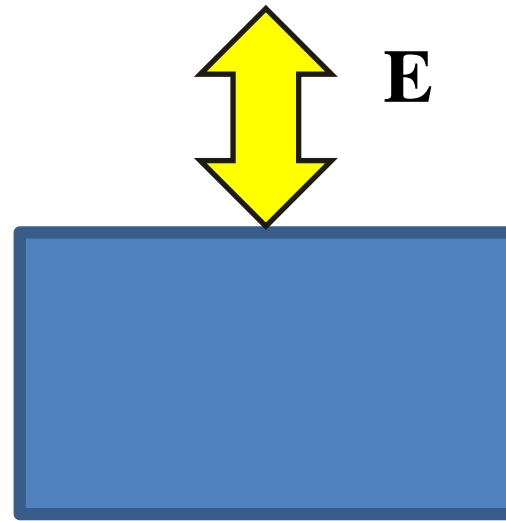
Источник: Patil C. S. et al. Waste packaging polymeric foam for oil-water separation: An environmental remediation //Data in brief. – 2018. – Т. 19. – С. 86-92.

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).

(ранее моль — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. Молярная масса ^{12}C равна 12 г/моль).

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 .

Уравнение состояния — связывает термодинамические параметры (переменные).

Уравнение идеального газа $PV=nRT$, $R = 8.314$ Дж/моль/К

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	
<i>Интенсивные параметры выравниваются</i>	<i>Экстенсивные параметры суммируются</i>

**= термодинамические
величины**

**зависят от массы
(объема)**

Термодинамические начала

Законы термодинамики, или начала.

Их обычно выделяют **четыре**.

0



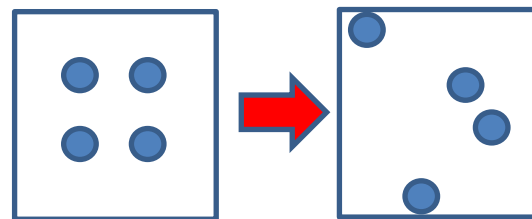
I

$$\Delta U = Q + W$$

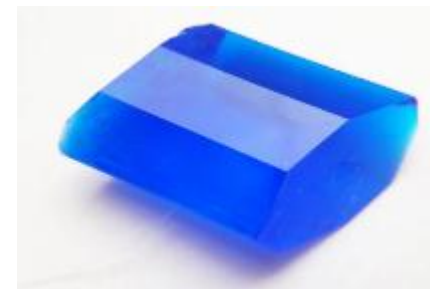


II

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



III



$$T = 0 : S = 0$$

Термодинамический процесс и равновесие

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

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

или

если подсистема А находится в тепловом равновесии с подсистемой В и В, в свою очередь, находится в равновесии с подсистемой С, то подсистемы А и С также находятся в равновесии [1].

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.

Термодинамическое, 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.

"Анограникум, 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 сумме работы и количества теплоты

$$dU = \delta Q + \delta A$$

ЗСЭ для закр. 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.

Адиабатический: $Q = 0$

В интегральной форме

Работа системы $W = -A$

$\Delta U = Q + A$ (работа внешних сил $A > 0$, если работу совершают **над** системой - сжатие)

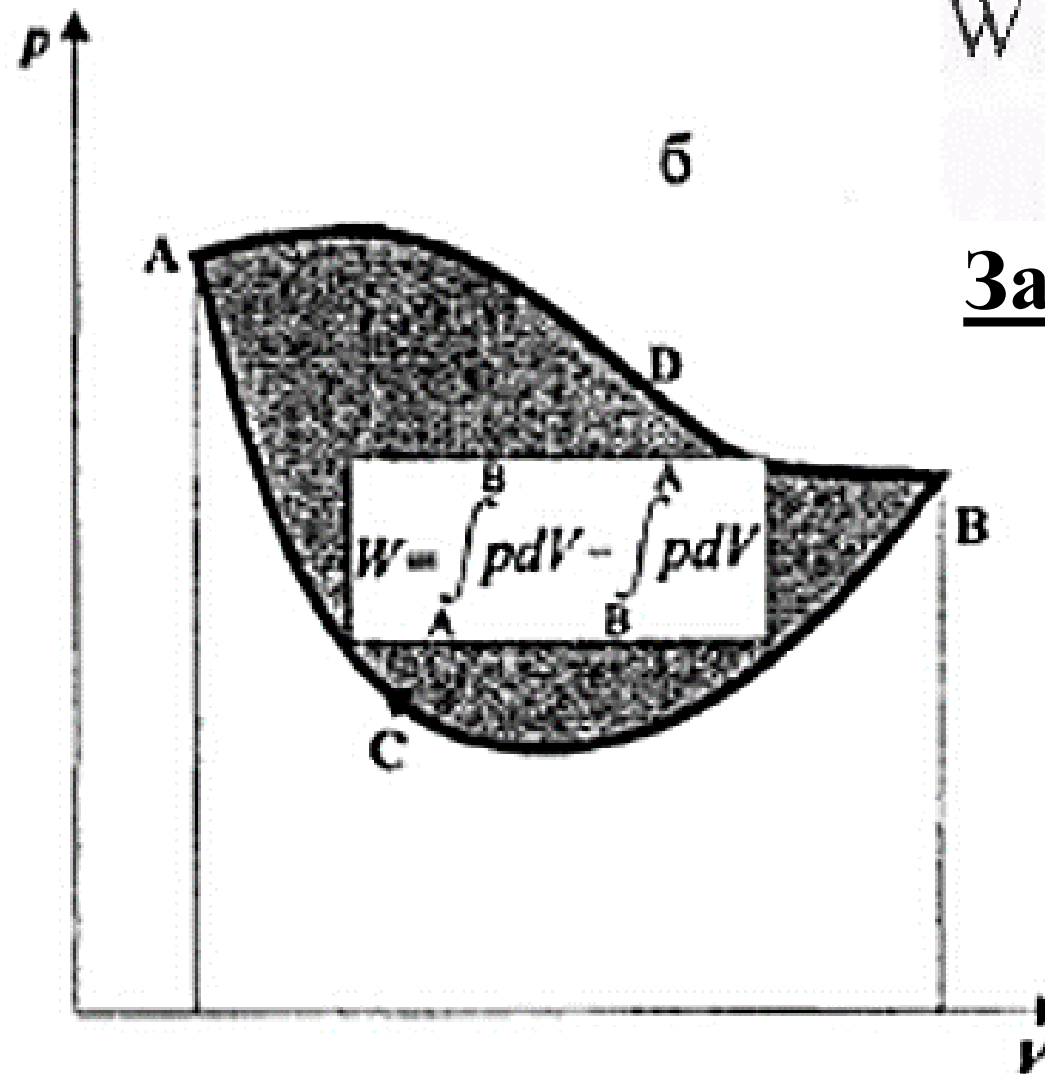
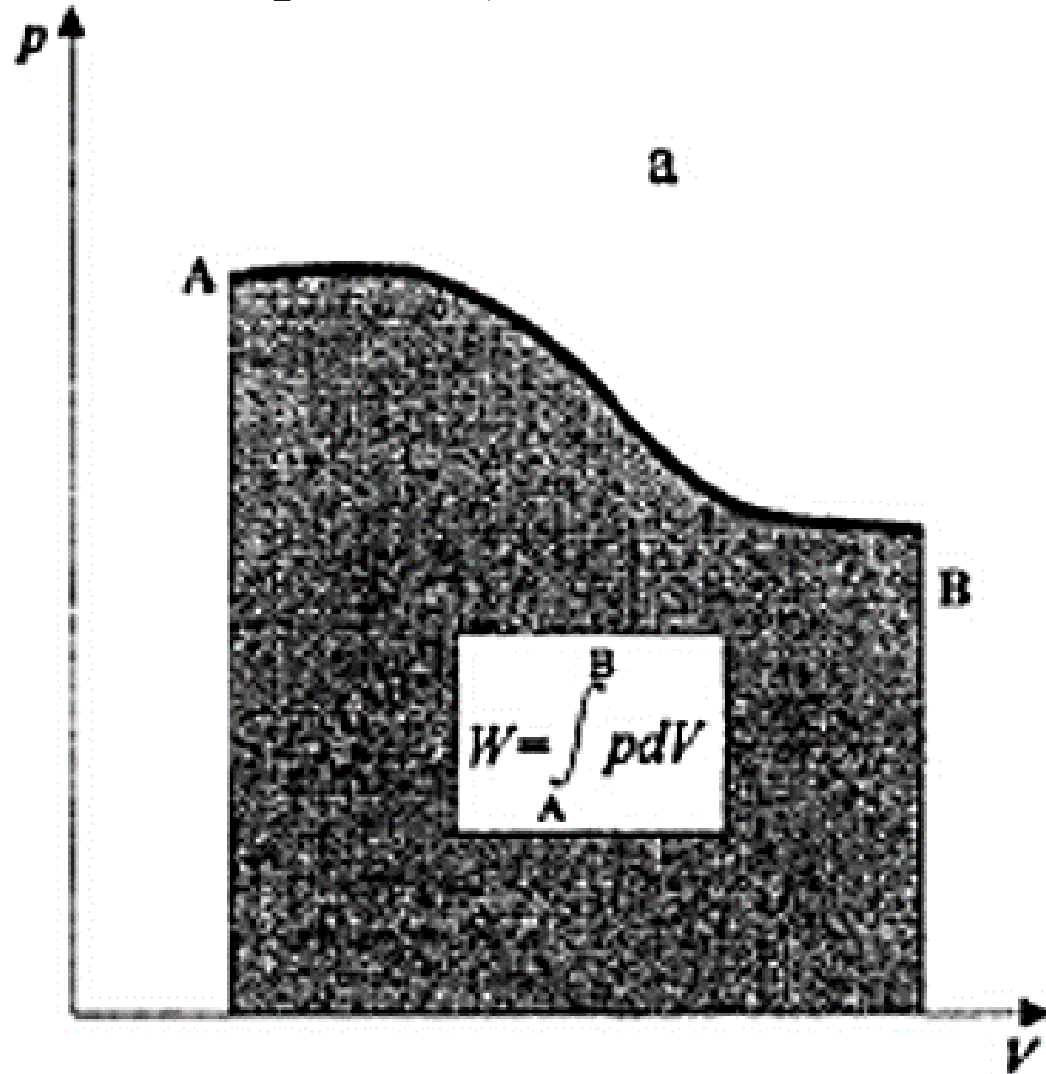
(2): (запрет на существование в.д. первого рода) Вечный двигатель первого рода (единожды запущен, совершает работу, не затрачивая энергию (теплоту)) не существует

(3): Существует функция состояния – внутренняя энергия системы как функция давления, объема и масс составляющих систему веществ (формулировка Каратеодори. Если вместо давления - энтропия – формулировка Гиббса)

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?

Внутренняя энергия. Стандартное состояние

Внутренняя энергия молекулы (internal energy) – часть полной энергии (выбранная произвольно), которая не зависит от системы отсчета. 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, по сравнению с энергией отдельных атомов при абсолютном нуле. Всегда есть начало отсчета, принятое за 0.

Аналогично - энергия Гиббса (Gibbs free energy) [Дж/моль], энергия Гельмгольца [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. Р, раствор – при ст. Р и ст. моляльности 1 моль/кг). Всегда при некоторой Т – стандартное состояние при... Стандартная температура (ИЮПАК) 273.15 К, но в большинстве баз (NIST, Российские) исторически даются данные при температуре 298.15 К: $\Delta G^0_{298.15}$

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]

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

Так как функции состояния могут быть выражены через любые две независимых переменных при постоянном составе (fixed composition),

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

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 * n все C_p , C_v и V для n моль
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	$dU = 0 \rightarrow = C_V dT$ $dH = dU + d(pV) = 0$ $\delta Q = \delta W$ $Q = W$

1 з.т. $\Delta U = Q - W$

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]

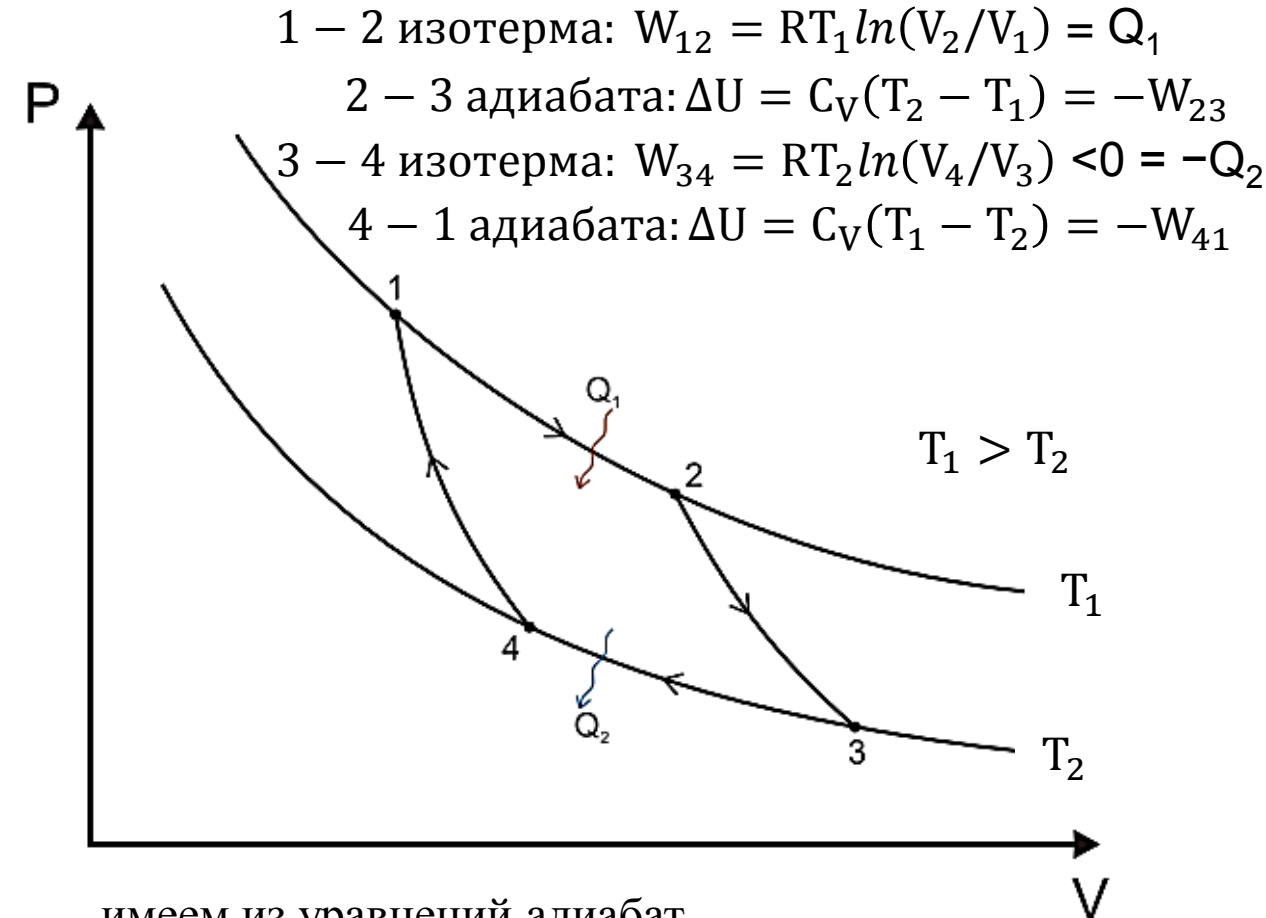
Идеальный газ only, 1 моль $C_p - C_v = R$

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

Цикл Карно

При контакте с нагревателем система получает тепло, при контакте с холодильником - отдает его

<p>Адиабатический $\Delta Q = 0$</p> <p>Сжатие 4-1, расширение 2-3</p>	$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ <p>Уравнение адиабаты</p> $\Delta U = -W$	$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ $= n * \dots$ для n моль
<p>Изотермический $T = \text{const}$</p> <p>Сжатие 3-4, расширение 1-2</p>	$W = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$ $= n * \dots$ для n моль	$dU = 0$ $dH = dU + d(pV) = 0$ $\delta Q = \delta W$ $Q = W$



имеем из уравнений адиабат

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Итоговая работа $W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = Q_1 - Q_2$

$$\text{КПД } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \quad \mathbf{21}$$

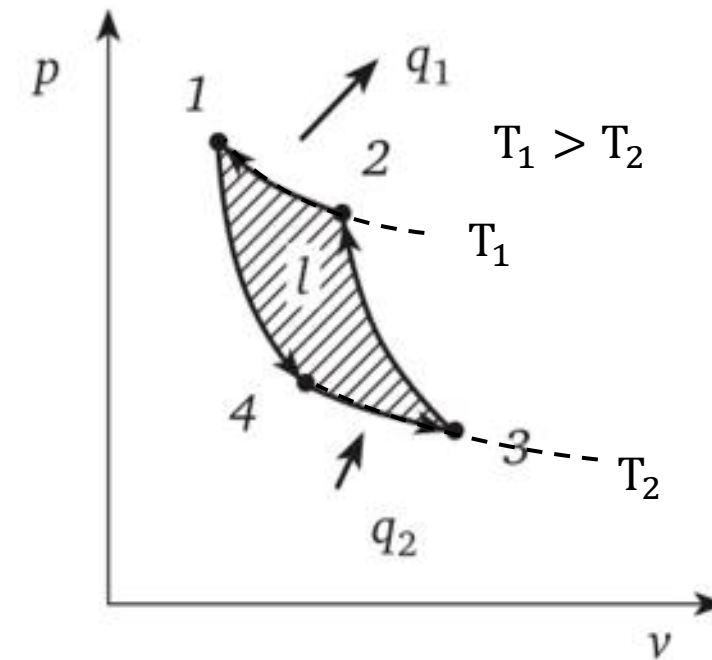
Не все тепло Q_1 в цикле Карно преобразуется в работу. Часть отдается холодильнику.

Q_2 – тепловые потери, их никак нельзя преобразовать в работу.

Обратный цикл Карно *

При контакте с холодным телом (T_2) система получает тепло (холодил. камера), при контакте с более горячим - отдает его

<p>Адиабатический $\Delta Q = 0$</p> <p>расширение 1-4, сжатие 2-3</p>	$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ <p><small>Холодильный коэффициент $\epsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ Для передачи теплоты затрачивается работа W, которая вместе с Q_2 передается окружающей среде при температуре T_1. $Q_1 = W + Q_2$.</small></p> <p>Уравнение адиабаты</p> $\Delta U = -W$	$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$
<p>Изотермический $T = \text{const}$</p> <p>расширение 4-3, сжатие 2-1</p>	$W = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$	$dU = 0$ $dH = dU + d(pV) = 0$ $\delta Q = \delta W$ $Q = W$



Q_2 – полезное (отводимое тепло)
Затрачиваемая работа должна быть минимальной.

Идеальный цикл холодильного агрегата – обратный цикл Карно. В нем выполняется максимальная полезная работа W . При контакте с окружающей средой при T_1 происходит отдача тепла Q_1 в результате конденсации сжатого газа в трубках. Полученная жидкость охлаждается в результате адиабатического расширения 1-4 (узкий капилляр в стенках холодильника). Температура падает от T_1 до T_2 . Далее, жидкий хладагент забирает тепло от холодильной камеры и изотермически кипит 4-3 (при кипении поглощается тепло, увеличивается объем). Получаем газ, который сжимаем компрессором ($P \uparrow$, $V \downarrow$, при этом $T \uparrow$ по уравнению адиабаты 3-2)

Холодильный коэффициент

$$\epsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Для передачи теплоты затрачивается работа W , которая вместе с Q_2 передается окружающей среде при температуре T_1 ,
 $Q_1 = W + Q_2$.

Фазовые переходы

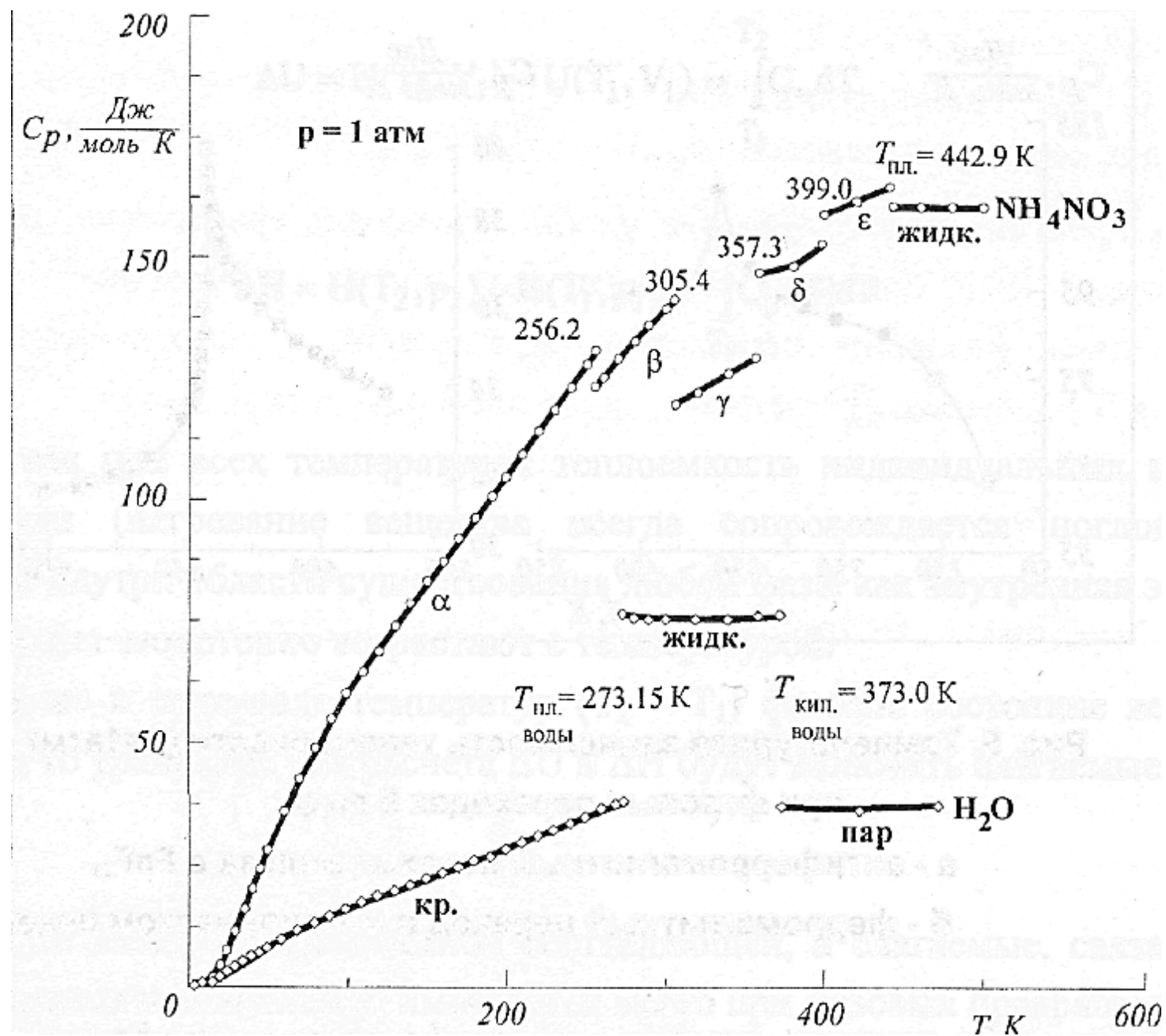
Напомним: **Гетерогенная система** состоит из нескольких частей, называемых **фазами**, граничащих по **поверхности раздела** (interface). Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием.

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]



Зависимость C_p от температуры вне фазовых переходов

Табулирована в базах NIST

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C50000&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>

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

<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/THERM.DAT>

https://www.dlr.de/vt/en/desktopdefault.aspx/tabid-7603/12862_read-32379/

Для газов при стандартной температуре и выше $C_p(T)$ хорошо описывается квадратичной формой. Рассмотрим универсальные 7-коэффициентные полиномы NASA-7

$$\frac{c_p^0(T)}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$$
$$\frac{h^0(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1}{2} T + \frac{a_2}{3} T^2 + \frac{a_3}{4} T^3 + \frac{a_4}{5} T^4 + \frac{a_5}{T}$$
$$\frac{s^0(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + a_6$$

где $h^0(T) = \Delta h_f(298) + [h^0(T) - h^0(298)]$, то есть за $h^0(298)$ принята стандартная энтальпия образования вещества $\Delta h_f(298)$ и относительно нее идет расчет. Помните: **$h^0(T) \neq \Delta h_f(T)$** !

Маленькая буква здесь означает «на моль». Дальше пишем везде большую

Расчет энтальпии процесса по зависимости теплоемкости от температуры

Из определения теплоемкости, слайд 20, имеем

$$\Delta U = U(T_2, V_1) - U(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

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

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 плавления

$\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения

Вопрос: знак теплоты испарения, плавления H_2O ?

Термохимия

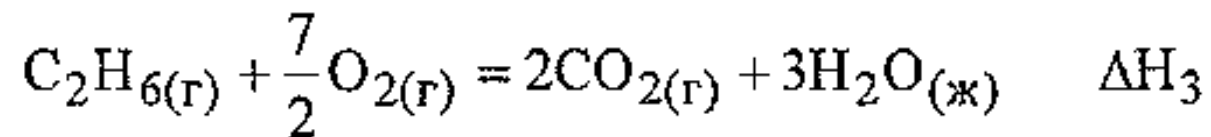
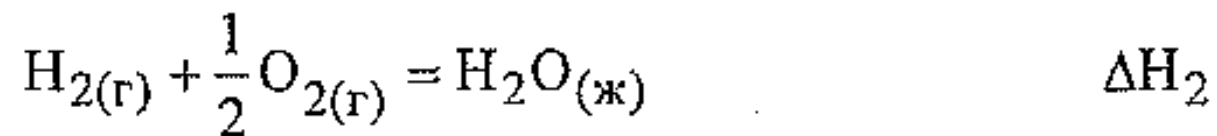
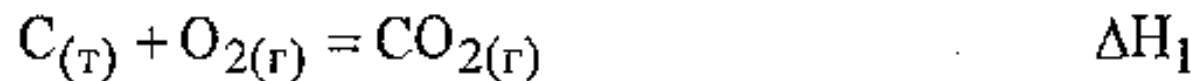
Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции и фазовые превращения, называется термохимией.

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.

$Q_p = \Delta H_{p,T}$ Аналогично, для изохорно-изотермического процесса, $Q_V = \Delta U_{V,T}$

Отсюда, можно алгебраически комбинировать уравнения реакций.

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



И как посчитать $\Delta H_{p,T}$?

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)

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 $C(тв) + 2H_2(г) = CH_4(г)$

Тепловой эффект этой реакции и есть стандартная теплота образования метана:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{f,CH_4}^0 - 0 - 2 * 0$$

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.

$$\Delta H_c^0$$

Как табулируют вещества в полиномах NASA

Но в таблицах у нас **нет** готовых теплот образования веществ при разных температурах. А есть условные 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 $\Delta H_{f, CH_4}^0$

$\Delta H_{f, C(тв)}^0 = 0$, $\Delta H_{f, H_2(г)}^0 = 0$, и их нечего табулировать.

А в базах NASA только для 298.15 К $H_{298.15, C(тв.)}^0 = 0$, $H_{298.15, H_2(г)}^0 = 0$.

Скажем, для 350 К $H_{350.15, C(тв.)}^0 \neq 0$

Что же табулируют тогда?

Табулируют некоторую функцию H_T^0 (см. уравнение – интегралы от теплоемкости), которая совпадает с ΔH_f^0 для любых веществ **только** при 298.15 К!!! Соответственно, для простых веществ **только $H^0(T = 298.15) = 0$. Но $H^0(T \neq 298.15) \neq 0$!**

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

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 T1 (наиболее удобно – от 298.15 K) до T2, 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.

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

Получим,

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

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

Получили важнейшую расчетную формулу - следствие закона Гесса для условной энтальпии

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

Поэтому, если записанная реакция – есть реакция образования – получаем энтальпию образования при температуре Т, Если реакция сгорания – то энтальпию сгорания при температуре Т.

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.

Последнее слагаемое учитывает энтальпию фазового перехода для j-го вещества, претерпевающего его в интервале [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.

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: записав реакции образования МТБЭ (г), МТБЭ (ж) и путем ф.п. (ж)→(г), получим

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

$$\Delta_r H_{f(\text{г}), T_{\text{ф.п.}}}^0 = \Delta_r H_{f(\text{ж}), T_{\text{ф.п.}}}^0 + \nu_{1-\text{пент.}} \Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0 \text{ (сл. 34)}$$

имеем

$$\Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0 = (\Delta_r H_{f(\text{г}), T_{\text{ф.п.}}}^0 - \Delta_r H_{f(\text{ж}), T_{\text{ф.п.}}}^0) / \nu_{\text{МТБЭ}} = (-2.8591 \text{e}2 + 3.1482 \text{e}2) / 1 = 28.91 \text{ кДж/моль}$$

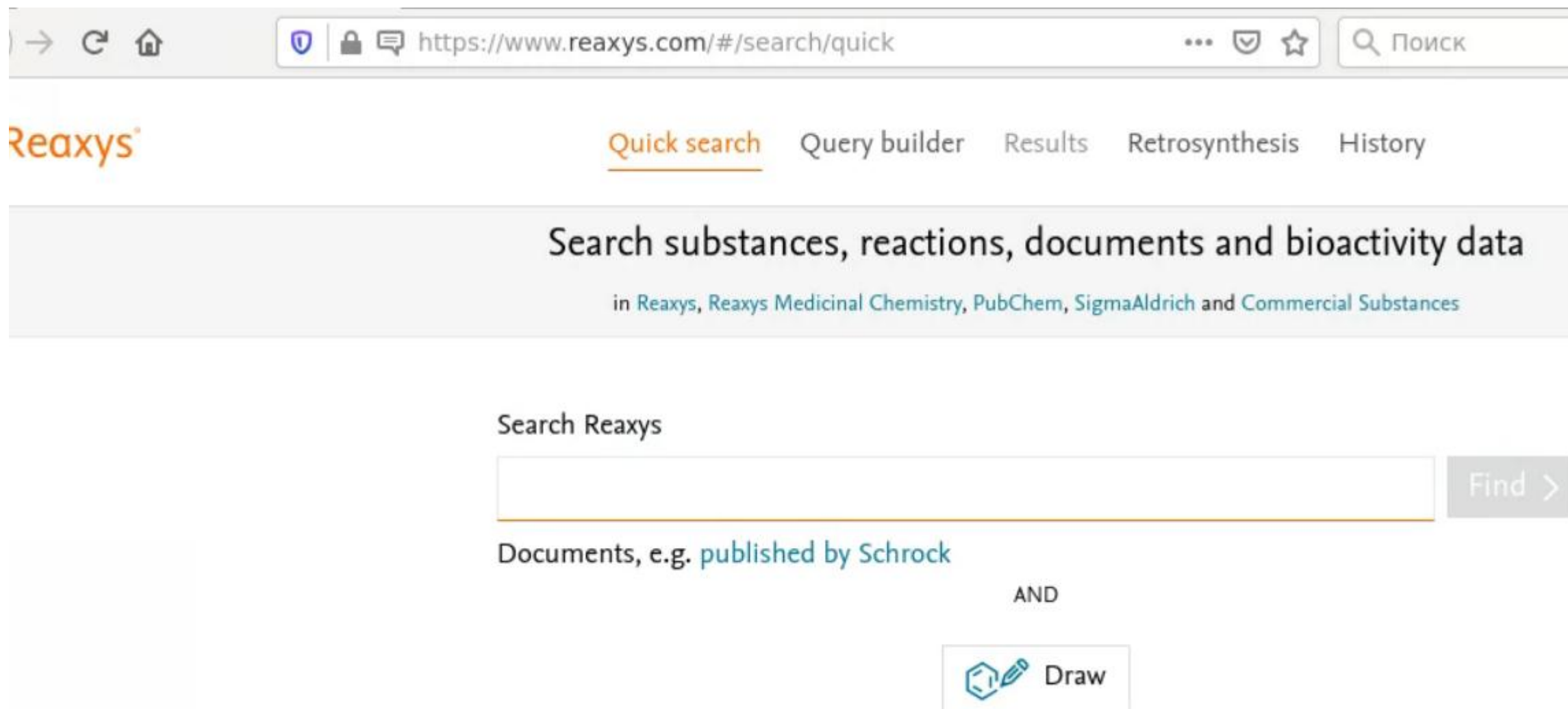
http://www.fptl.ru/spravo4nik/teplota_ispareniya.html : 27.94 кДж/моль

Нахождение $\Delta H_{\text{ф.п., МТБЭ}}^0$ можно ускорить, заметив, что все простые в-ва сокращаются

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

Reaxys

Довольно большая база данных по химии - свойства веществ, и многое другое. Доступ с IP-адресов университета



The screenshot shows the Reaxys website's search interface. At the top, a browser address bar displays the URL `https://www.reaxys.com/#/search/quick`. Below the address bar, the Reaxys logo is on the left, and navigation links for "Quick search", "Query builder", "Results", "Retrosynthesis", and "History" are on the right. A large grey banner contains the text "Search substances, reactions, documents and bioactivity data" and "in Reaxys, Reaxys Medicinal Chemistry, PubChem, SigmaAldrich and Commercial Substances". Below this, a search bar is labeled "Search Reaxys". To the right of the search bar is a "Find >" button. Below the search bar, there is a text input field containing "Documents, e.g. published by Schrock". Below this field is the word "AND". At the bottom, there is a "Draw" button with a chemical structure icon.

Reaxys

[Quick search](#) [Query builder](#) [Results](#) [Retrosynthesis](#) [History](#)

Search substances, reactions, documents and bioactivity data


in Reaxys, Reaxys Medicinal Chemistry, PubChem, SigmaAldrich and Commercial Substances

Search Reaxys

Find >

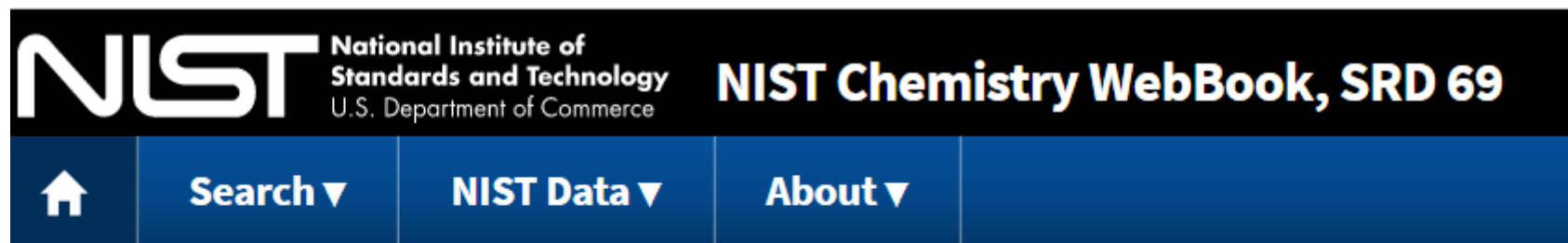
Documents, e.g. published by Schrock

AND


 Draw

NIST Chemistry Webbook

Открытая база данных по химии <https://webbook.nist.gov/>



Methane

- **Formula:** CH₄
- **Molecular weight:** 16.0425
- **IUPAC Standard InChI:** InChI=1S/CH4/h1H4  **InChI**
v 1.06
- **IUPAC Standard InChIKey:** VNWKTOKETHGBQD-UHFFFAOYSA-N 
- **CAS Registry Number:** 74-82-8
- **Chemical structure:**

