

Лекція 3

Перший закон термодинаміки в хімії.

Хімічна реакція - це процес, в якому система переходить від початкового стану "реагенти" до кінцевого стану "продукти". Розглянемо реакцію



Для реакції (1) можна записати:

$$U(1) = U(\text{продукти}) - U(\text{реагенти}) \quad (2)$$

$$H(2) = H(\text{продукти}) - H(\text{реагенти}) \quad (3)$$

Потрібно точно вказати термодинамічні параметри початкового і кінцевого стану. Як параметри зазвичай використовують температуру і тиск. Наприклад, для реакції (1)

$$U(1, T, p) = U(\text{CO}_2; T, p) - U(\text{O}_2, T, p) - U(\text{Cтв}, T, p)$$

Для твердих і рідких речовин - учасників реакції мова йде про тиск на поверхню речовини. Якщо $p = 1$ бар, то зміна внутрішньої енергії називається стандартною. Стандартні величини забезпечуються позначкою «нуль в верхньому регістрі». Вони можуть бути визначені при будь-якій температурі. Наприклад,

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

це стандартне зміна внутрішньої енергії в реакції (1) при 1000 К.

(Увага! Зовсім необов'язково, щоб реакція протікала при $p = 1$ бар і $T = 1000\text{K}$. Необхідно лише, щоб реагенти на початку і продукти в кінці перебували в цих умовах!)

Якщо температура $T = 0$ або 298.15K , а $p = 1$ бар, то такі U_0 (1); U_{2980} (1) відповідає стандартним умовам. Такі ж визначення використовуються і для ентальпії реакції.

$H_{298\text{K}}$ реакції (1) - це різниця між ентальпії одного моля CO_2 при температурі 298K і тиску 1 бар і сумою ентальпій одного моля кисню при температурі 298K і тиску 1 бар і одного моля графіту при температурі 298K під зовнішнім тиском 1 бар. Ця ентальпія відповідає стандартним умовам.

Температура реакційної суміші в ході реакції, тиск в посудині в ході реакції, швидкість реакції, використання каталізатора - не впливають на величини H та U реакції.

Закон Гесса.

Теплоти реакції при постійному тиску або постійному обсязі не залежать від шляху реакції.

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

$$\delta Q_p = dU + p_{\text{внеш}} dV; \quad Q_p = \Delta U_{p\text{-ци}} + p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) \text{ при } p_{\text{внеш}} = \text{const};$$

$$\Delta H_{p\text{-ци}} = \Delta U_{p\text{-ци}} + p_{\text{внут. продукты}} V_2 - p_{\text{внут. реагенты}} V_1 \quad (5)$$

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

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

Теплота реакції збігається з $U_{p\text{-ци}}$, якщо реакція від початку до кінця проходила в посудині постійного обсягу -рівняння (4).

Теплота реакції збігається з H_r -цію, якщо зовнішній тиск залишається постійним в ході всього процесу, а тиск продуктів і реагентів (тобто внутрішній тиск на початку та в кінці досліду) дорівнює зовнішньому тиску. В ході всього процесу внутрішній тиск не має бути рівним зовнішньому! (Див. Рівняння (5) і (6)).

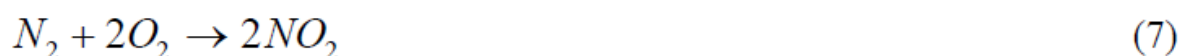
Теплоти реакцій Q_v і Q_p називаються тепловими ефектами при постійному обсязі і постійному тиску, відповідно.

Теплові ефекти - вимірні величини. Рівняння (4) і (5,6) служать для вимірювання U і H хімічних реакцій.

Існують калориметри для вимірювання Q_v (адіабатичний калориметр) і Q_p (калориметр ДСК).

Закон Гесса дозволяє розраховувати теплові ефекти для різних стадій реакції.

Розглянемо перетворення одного моля азоту і двох молей кисню в два моля діоксиду азоту. Ця реакція може проходити як в одну стадію



так і в дві



У відповідності до закону Гесса

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

Зв'язок H і U для реакцій в загальному випадку і в разі ідеальних газів:

За визначенням

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

Величинами (PV) для рідких і твердих речовин можна знехтувати, тому, якщо в реакції не беруть участь гази

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

Якщо в реакції беруть участь тільки ідеальні гази, отримуємо

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

n - кількість молей продуктів мінус кількість молей реагентів. Для реакції (1) при 298K отримаємо

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

$$(pV)(C_{me}) = 0.54 \text{ Дж}$$

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

Калориметрія - кращий спосіб виміряти U і H хімічних реакцій.

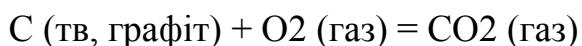
Ентальпії утворення хімічних речовин.

Абсолютні значення внутрішніх енергій і ентальпій хімічних сполук визначити не можна. Як термодимічної характеристики з'єднань використовують ентальпії утворення.

Ентальпії утворення - це ентальпії реакцій утворення хімічних сполук з простих речовин в їх природних станах.

Ентальпія утворення простої речовини дорівнює нулю. Вибір простих речовин обумовлений конвенцією.

Наприклад, стандартна ентальпія утворення CO_2 , H_f^0 , T - це стандартна ентальпія реакції



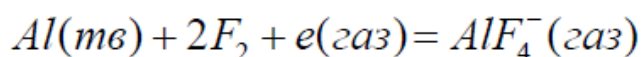
при температурі T .

Стандартна ентальпія утворення гексафторплатината калію, H^0_f , T - це стандартна ентальпія реакцій

$2K(тв) + Pt(тв) + 3F_2 = K_2PtF_6(тв)$ нижче $337K$ $K(ж) + Pt(тв) + 3F_2 = KPtF_6(тв)$ вище $337K$

Зміна природного стану елемента відбувається при плавленні, фазовий перехід в твердих тілах і випаровуванні. Простими речовинами для багатьох газів (кисень, водень, азот, галогени) служать речовини, що складаються з двохатомних молекул. Всі гази - прості речовини - ідеальні. Отже, ентальпія утворення реального газу F_2 не дорівнює нулю!

Ентальпія утворення AlF_4^- (газ) - це ентальпія реакції



Ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці ентальпій утворення продуктів і реагентів. Наприклад,

$$\Delta H_{298}^0(1) =$$

$$\Delta H_{f,298}^0(CO_2) - \Delta H_{f,298}^0(O_2) - \Delta H_{f,298}^0(C, графит)$$

Ентальпії утворення можуть бути позитивними і негативними.

Залежність ентальпії хімічних реакцій від температури. Закон Кірхгофа.

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

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

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

Як T_1 можна вибрати нуль Кельвіна. Для стандартної ентальпії хімічної реакції можемо записати:

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

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

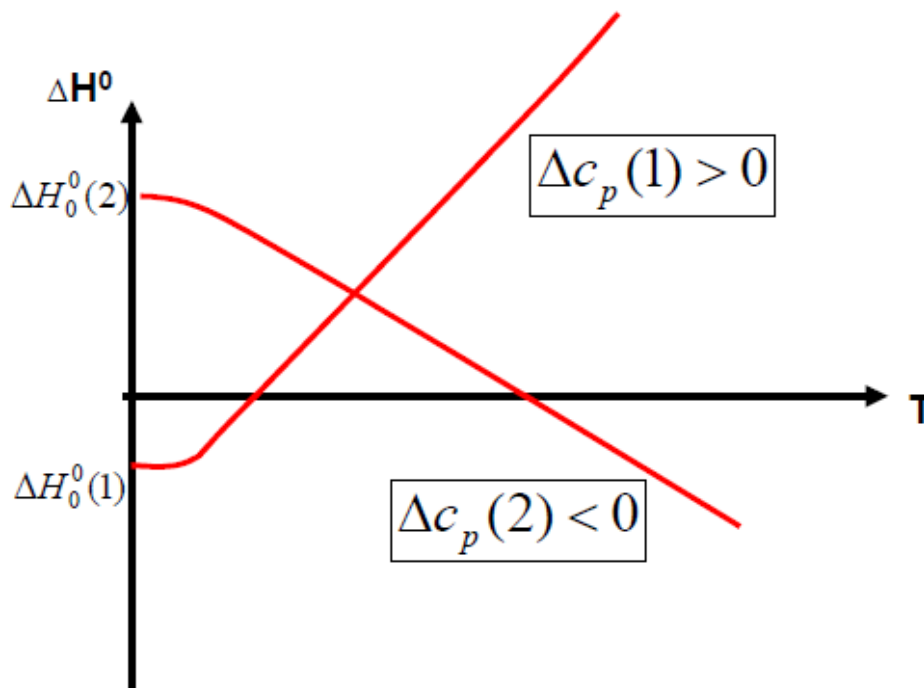
Для реакції (1)

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

Всі теплоємності залежать від температури! Рівняння (15) - це закон Кірхгофа.

Теплоємності c_p - величини позитивні, але c_p можуть мати будь-який знак. c_p залежать від тиску і температури.

З рівняння (15) випливає, що ентальпія реакції з температурою може рости, падати, проходити через екстремуми:



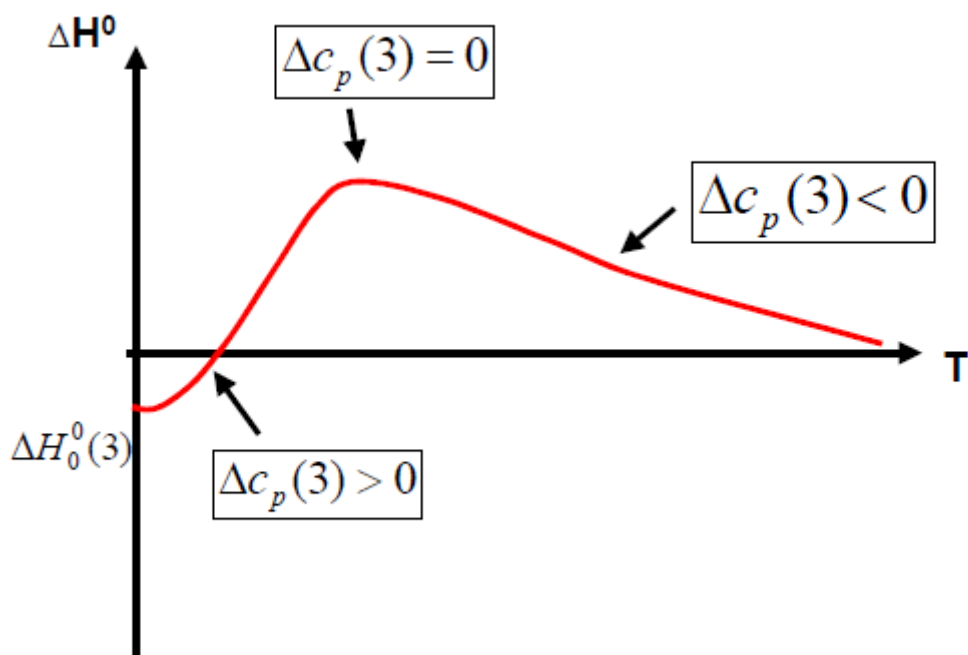


Рис.1. Ентальпія реакції (1) зростає з температурою, реакції (2) - падає. Ентальпія реакції (3) з ростом температури проходить через максимум.

Залежність ентальпії хімічної реакції від тиску.

Ентальпію реакції можна представити у вигляді

$$H(T, p) = H(\text{продуктів}, T, p) - H(\text{реагентів}, T, p)$$

Отримаємо вираз для похідної ентальпії реакції по тиску p при постійній температурі:

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

V - різниця молярних об'ємів продуктів і реагентів. Для реакції (1) - це

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

Для ідеальних газів

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

Отже, ентальпії реакцій за участю тільки ідеальних газів не залежать від тиску при постійній температурі. Для твердих і рідких речовин залежність повинна бути незначною при середніх тисках.