

# **Начала термодинамики и термохимия.**

**Основные термодинамические  
функции состояния:  
энтальпия, энтропия, энергия  
Гиббса. Скорость химической  
реакции и ее зависимость от  
концентрации и температуры.**

**Внутренняя энергия  $U$  –**  
общий запас энергии,  
включая движение молекул,  
колебания связей,  
движение электронов, ядер и.д.,  
т.е. все виды энергии,  
кроме кинетической и  
потенциальной энергии системы  
в целом.

Количество выделенной или  
поглощенной теплоты  $Q$   
называется **ТЕПЛОВЫМ**  
**ЭФФЕКТОМ РЕАКЦИИ.**

Изучением тепловых  
эффектов занимается  
**Термохимия.**

Процессы могут протекать либо при постоянном объеме  $V = \text{const}$ , либо при постоянном давлении  $p = \text{const}$ .

Поэтому и тепловые эффекты будут различаться  $Q_v$  и  $Q_p$ .

Закон сохранения энергии гласит:

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

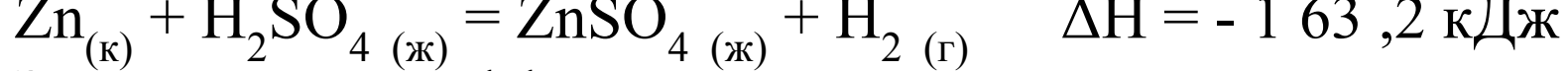
где  $A$  - работа, производимая системой.

$\Delta H$  – энтальпия (кДж/моль) – первая термодинамическая величина

Тогда

$Q = - \nu \cdot \Delta H_{\text{хим.реакции}}$ , где  $\nu = m/M = V/V_m$

$\Delta H$  – табл. значения для стандартных условий, станд. усл. ( $t = 25$  град. С или  $T = 298$  К,  $p = 760$  мм.рт.ст.)



1. Знак теплового эффекта - если тепло выделяется, внутренняя энергия системы уменьшается (экзотермические процессы) (-), для эндотермических процессов (+).
2. При написании термохимических уравнений необходимо указывать агрегатное состояние вещества, поскольку переход из одного агрегатного состояния в другое также сопровождается тепловым эффектом. Пишем либо (г), (ж), (тв), либо газ - формула берется в круглые скобки ( $\text{C1}_2$ ), жидкость не обозначается, твердые вещества в квадратных скобках [Zn].
3.  $\Delta H$  зависит от количества вещества, поэтому важно уравнивать реакции, при этом коэффициенты могут быть дробными .
4.  $\Delta H$  зависит от условий - от температуры и давления. Поэтому обычно приводятся стандартные значения  $\Delta H^0$

# Стандартные

условия -  $p = 1$  атм (101 кПа), температура  $25^{\circ}\text{C}$  (298 К) -отличие от нормальных условий.

## 1) Закон Лавуазье-Лапласа.

Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой, с противоположным знаком.

## 2) Закон Гесса . (1840) Изменение

энтальпии процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути процесса.



Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования начальных (исходных) веществ.

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{прод.реак.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.в-в}}$$

**Возможность самопроизвольного  
протекания процесса  
и его направление.**

**Энтропия S:**

$$S = R \cdot \ln W \quad [\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К} ],$$

где  $W$  - вероятность существования системы,

$R$  - универсальная газовая постоянная.

Проще: энтропия это мера беспорядка в системе.

$$S_{\text{газ}} \gg S_{\text{жидкости}} \gg S_{\text{твёрдого тела}}$$

**Постулат Нернста:** при абсолютном нуле температуры энтропия любого совершенного кристалла равна нулю. (Третье начало термодинамики).

**Равновесие:**

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

Функцией состояния,  
одновременно отражающей  
влияние энтропии и энтальпии на  
направление химического  
процесса, служит энергия Гиббса.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

(Кдж/моль)



$\Delta H < 0$		$\Delta H > 0$	
$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
для любого T $\Delta G < 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta G > 0$	$ T \cdot \Delta S  >$ $ \Delta H $ $\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$

Так, для реакции типа  $A + B_2 \longrightarrow AB_2$  закон действия масс выражается следующим образом:

$$v = k [A] [B_2]$$

В этом уравнении  $[A]$  и  $[B_2]$  - концентрации вступающих в реакцию веществ, а коэффициент пропорциональности  $k$  — *константа скорости реакции*, значение которой зависит от природы реагирующих веществ.

Например, реакция типа  $A + 2B \longrightarrow AB_2$  может протекать по механизму тройных столкновений:



В этом случае, в соответствии с законом действия масс, можно записать

$$v = k [A] [B] [B], \quad \text{т.е.} \quad v = k [A] [B]^2$$

# Формула Вант-Гоффа

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), лежит в пределах 2-4,

$v_1$  - начальная скорость реакции при температуре  $t_1$ ,

$v_2$  - конечная скорость реакции при температуре  $t_2$ ,

$$\Delta t = t_2 - t_1.$$