

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:

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

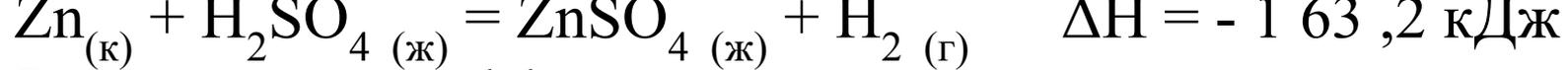
где A - работа, производимая системой.

ΔH – энтальпия (кДж/моль) – первая термодинамическая величина

Тогда

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

ΔH – 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 (C1_2), жидкость не обозначается, твердые вещества в квадратных скобках [Zn].
3. ΔH зависит от количества вещества, поэтому важно уравнивать реакции, при этом коэффициенты могут быть дробными .
4. ΔH зависит от условий - от температуры и давления. Поэтому обычно приводятся стандартные значения ΔH^0

Стандартные

условия - $p = 1$ атм (101 кПа), температура 25°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.

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

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 γ – 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 ,

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