

Энергетика химических реакций

Общие закономерности химических процессов. Энергетика химических процессов. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия, работа. Энтальпия. Закон Гесса как частный случай 1 закона термодинамики. Термохимия. Энтальпия образования химических веществ. Термохимические расчеты. Энтропия и ее изменение при химических процессах, в процессах нагревания (охлаждения) и фазовых переходов. Энергия Гиббса и методы расчета

Термодинамика изучает закономерности обмена энергией между системой и внешней средой, возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания химических процессов.

Система – совокупность веществ или частиц, отделенных от внешней среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. **Гомогенные** системы состоят из одной фазы, **гетерогенные** системы – из двух или более фаз. **Фаза** – это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Химическая система характеризуется определенными **параметрами**. К параметрам системы относятся температура T , давление p , объем V , масса m и концентрация c .

Термодинамическое состояние системы описывается *функциями состояния*, которые однозначно определяются через параметры состояния p , V и T . Изменение хотя бы одного из них влечет за собой изменение всех функций состояния системы. Последние не зависят от пути и времени процесса, приводящих систему в данное состояние. К функциям состояния (называемых также *термодинамическими потенциалами*) относятся:

U – внутренняя энергия;

H – энтальпия;

S – энтропия;

G – энергия Гиббса (свободная энергия).

Внутренняя энергия системы U – это ее полная энергия, состоящая из кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы (молекул, атомов, ядер, электронов). Поскольку полный учет всех составляющих невозможен, поэтому при термодинамическом изучении системы достаточно знать лишь *изменение* ее внутренней энергии при переходе из одного состояния (U_1) в другое (U_2):

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Большинство химических реакций идет при постоянном давлении (*изобарные процессы*) и система может обмениваться энергией (теплотой Q) с окружающей средой и совершать работу A против сил внешнего давления или, наоборот, над системой может быть совершена работа:

$$\Delta U = |Q| + |A|.$$

В общем виде работа

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Если над системой совершается работа, то она считается *положительной*, а если система сама совершает работу, то такая работа считается *отрицательной*:

$$A = -p\Delta V.$$

Поэтому в нашем случае ($p = \text{const}$):

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

или

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1),$$

откуда

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Функция $U + pV$, обозначенная через H , называется *энтальпией*. Энтальпия есть функция состояния и имеет размерность энергии (кДж).

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

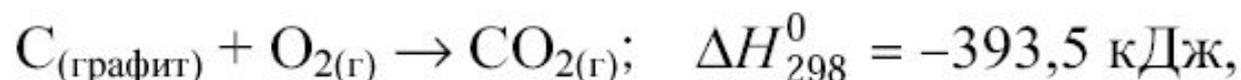
Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции. Он зависит от природы реагентов и продуктов, их физического состояния, условий (T, p) проведения реакции, а также от количества веществ, участвующих в реакции.

Если в результате реакции теплота выделяется ($Q > 0$), то энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$). Такая реакция называется *экзотермической*. Реакция, протекающая с поглощением теплоты ($Q < 0$), т. е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется *эндотермической*.

Обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях*: $p = 101,32$ кПа и $T = 298$ К (25 °С).

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартных состояниях, называется стандартной энтальпией образования этого вещества, например $\Delta_f H_{298}^0$ (CO₂) = $-393,5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^0$ (HgO) = $-90,9$ кДж/моль. Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной 0.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются *термохимическими уравнениями*:



ИЛИ



Основным законом термохимии является закон Гесса: *тепловой эффект реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.*

Следствие из закона Гесса: *стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta H_{298}^0 \text{ (р-ции)} = \sum \Delta_f H_{298}^0 \text{ (прод.)} - \sum \Delta_f H_{298}^0 \text{ (исх.)}$$

Пример 1. Пользуясь данными о стандартных энтальпиях образования веществ в реакции $2\text{Mg}_{(к)} + \text{CO}_2_{(г)} = 2\text{MgO}_{(к)} + \text{C}_{(графит)}$ вычислить ΔH^0 реакции.

Решение:

Исходя из табличных данных по энтальпиям образования CO_2 и MgO и учитывая, что стандартные энтальпии образования веществ равны нулю, находим величину стандартной энтальпии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{MgO}) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) = \\ &= -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Пример 2. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода (CO_2) = -393,5 кДж/моль) и термохимического уравнения $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}$; $\Delta H_{298}^0 = -557,5$ кДж. Вычислить теплоту образования $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{р-ции}) = (\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) + 0) - (2\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) + 0),$$

откуда

$$2\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) = \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) - \Delta H_{298}^0 (\text{р-ции}) = \\ -393,5 - (-557,5) = 164 \text{ кДж.}$$

Следовательно, $\Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2\text{O}) = 164 / 2 = 82$ кДж/моль.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией); 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

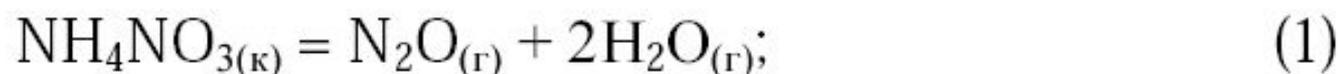
Мерой вероятности (неупорядоченности, беспорядка) состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию* S – величину пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, через которые может быть реализовано данное макросостояние:

$$S = k \cdot \ln W.$$

Единица измерения энтропии – Дж/моль·К.

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Пример 3. Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение:

В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моль газов, следовательно, $\Delta S_1 > 0$. В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S_2 < 0$ и $\Delta S_3 < 0$. При этом ΔS_3 имеет более отрицательное значение, чем ΔS_2 , так как $S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) < S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})})$.

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше для ΔH : *изменение энтропии системы в результате химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ.* Как и при вычислении энтальпии, суммирование производят с учетом стехиометрических коэффициентов.

Стандартная энтропия простых веществ, в отличие от энтальпии образования простых веществ, не равна нулю.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих упомянутых выше тенденций на направление протекания химических процессов, служит *энергия Гиббса (свободная энергия)*, связанная с энтальпией и энтропией соотношением

$$G = H - TS,$$

где T – абсолютная температура.

Как видно, энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в Дж или кДж.

Для *изобарно-изотермических процессов* (т. е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) изменение энергии Гиббса равно:

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

Как и в случае ΔH и ΔS , *изменение энергии Гиббса ΔG в результате химической реакции* (энергия Гиббса реакции) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ; суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

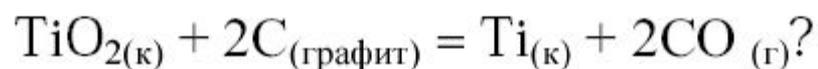
Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 молю этого вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG^0 образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). Это есть условие принципиальной возможности осуществления данного процесса.

Знак изменения функции			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможна при любой температуре
+	-	+	Принципиально невозможна
-	-	\pm	Возможна при низких температурах
+	+	\pm	Возможна при высоких температурах

В приведенной таблице показана возможность и условия протекания реакции при различных сочетаниях знаков ΔH и ΔS .

Пример 4. Пользуясь справочными данными установить, возможно ли при температурах 298 и 2500К восстановление оксида титана (IV) до свободного металла по схеме:



Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Решение:

Значения $\Delta G_{\text{обр}}^0$ (в кДж/моль) при 298 К для TiO_2 (-888,6) и CO (-137,1). Тогда для рассматриваемой реакции: $\Delta G_{298}^0 = -137,1 \cdot 2 - (-888,6) = 614,4$ кДж. Поскольку $\Delta G_{298}^0 > 0$, восстановление TiO_2 при 298 К невозможно.

Для расчета ΔG_{2500}^0 воспользуемся уравнением $\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$. При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения ΔH° и ΔS° при 298 К. Для расчета ΔH° и ΔS° реакций необходимо найти в таблице значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для TiO_2 (-943,9) и CO (-110,5), а также значения S° для TiO_2 (50,3), C (5,7), Ti (30,6) и CO (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H^{\circ} = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^{\circ} = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = -363,9 \text{ Дж/К}.$$

Теперь находим ΔG_{2500}^0 реакции, выражая ΔS° в кДж/К:

$$\begin{aligned} \Delta G_{2500}^0 &= \Delta H_{2500}^0 - T\Delta S_{2500}^0 = 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = \\ &= 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Таким образом, $\Delta G_{2500}^0 < 0$, так что восстановление TiO_2 графитом при 2500 К возможно.

Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции с константой равновесия реакции уравнением

$$\Delta G^0 = - 2,3 R T \lg K_p$$

- При подстановке значения $R=8,314$ Дж/(моль•К) величина ΔG^0 выразится формулой:

$$\Delta G^0 = - 2,3 \cdot 8,314 T \lg K_p = - 19,15 T \lg K_p, \text{ Дж/моль}$$

или $\Delta G^0 = - 0,01915 T \lg K_p, \text{ кДж/моль}$

- При 25°C (298 К):

$$\Delta G^0_{298} = - 0,01915 \cdot 298 \lg K_{298},$$

или $\Delta G^0_{298} = - 5,71 \lg K_{298}, \text{ кДж/моль}$

Пример:

Вычислить константу равновесия реакции:



Решение:

Из таблицы находим

- $\Delta G^\circ_{298} \text{ NH}_3$ (—16,7 кДж/моль)
- $\Delta G^\circ_{298} \text{ HCl}$ (—94,8 кДж/моль)
- $\Delta G^\circ_{298} \text{ NH}_4\text{Cl}$ (—203,2 кДж/моль)

- Определим ΔG°_{298} реакции:

$$\Delta G^\circ_{298} = -203,2 - (-16,7 - 94,8) = -91,7 \text{ кДж}$$

- Найденное значение ΔG°_{298} подставляем в уравнение $\Delta G^\circ_{298} = -5,71 \lg K_{298}$
Получаем: $-91,7 = -5,71 \lg K_{298}$.

- Отсюда $\lg K_{298} = 16$; т. е. $K_{298} = 10^{16}$

- Большое значение найденной нами константы показывает, что при стандартной температуре равновесие



сильно смещено вправо;

- иначе говоря, при стандартных условиях хлорид аммония — устойчивое соединение.





Энергетическая схема хода реакции $A+B=C+D$



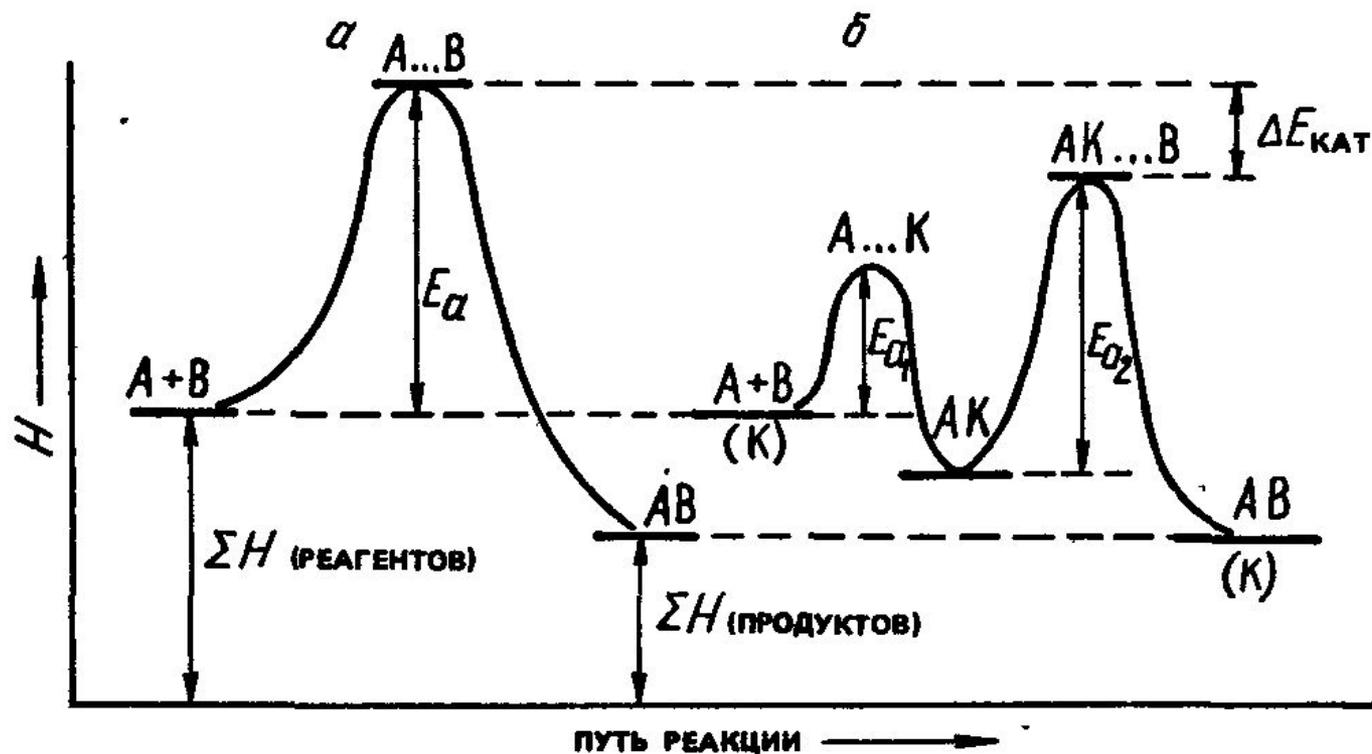
На рис. 8.2 дана энергетическая диаграмма хода экзотермической реакции $A + B = C + D$. Энергия активации обратной реакции $C + D = A + B$ E'_a больше энергии активации прямой реакции E_a на величину, равную абсолютному значению теплового эффекта реакции ΔH , т. е. $E'_a = E_a + |\Delta H|$. Активированный комплекс одинаков как для прямой, так и для обратной реакции.

С ростом температуры резко возрастает число активных молекул и, следовательно, скорость химической ре-

Катализом называется явление изменения скорости химической реакции в присутствии особых веществ — катализаторов в результате изменения пути протекания реакции. *Катализаторы* — это вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами реакции, но после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой химический состав.

Положительные катализаторы ускоряют реакцию, *отрицательные катализаторы*, или *ингибиторы*, замедляют реакцию.

Ускоряющее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации катализируемой реакции (рис. 8.4). Каждый из промежуточных процессов с участием катализатора протекает с меньшей энергией активации, чем некатализируемая реакция.



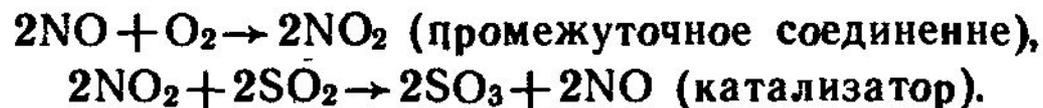
Р и с. 8.4. Энергетическая диаграмма хода реакции $A+B \rightarrow AB$ без катализатора (а) и в присутствии катализатора (б):

E_a — энергия активации некатализируемой реакции; E_{a1} и E_{a2} — энергия активации катализируемой реакции; АК — промежуточное реакционноспособное соединение катализатора К с одним из реагентов; А...К, АК...В — активированные комплексы катализируемой реакции; А...В — активированный комплекс некатализируемой реакции; $\Delta E_{\text{кат}}$ — снижение энергии активации под влиянием катализатора

Различают два типа катализа: *гомогенный* — катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу; *гетерогенный* — катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах.

В случае гетерогенного катализа образование промежуточного реакционноспособного соединения происходит на поверхности катализатора в результате адсорбции на ней одного или нескольких участников реакции. Активность катализатора зависит от площади и свойств его поверхности. Чем больше поверхность, тем эффективнее адсорбция и соответственно катализ.

Примером гомогенного катализа является нитрозный способ получения серной кислоты:



По механизму гетерогенного катализа протекают реакции синтеза аммиака при получении азотной кислоты, окисления диоксида серы в триоксид при контактном способе получения серной кислоты и т. д.

И.Е.Шиманович, М.Л.Павлович, В.Ф.Тикавый, П.М.Малашко

ОБЩАЯ ХИМИЯ В ФОРМУЛАХ, ОПРЕДЕЛЕНИЯХ, СХЕМАХ

Учебное пособие для студентов нехимических специальностей вузов. В виде определений, формул, схем, уравнений, таблиц излагаются основные положения современного курса общей химии.