

# 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).

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

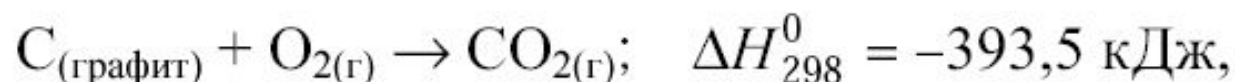
Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции. Он зависит от природы реагентов и продуктов, их физического состояния, условий  $(T, p)$  проведения реакции, а также от количества веществ, участвующих в реакции.

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  $\Delta_f H_{298}^0$  (CO<sub>2</sub>) =  $-393,5$  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  $\Delta H^0$  реакции.

*Решение:*

Исходя из табличных данных по энтальпиям образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{MgO}$  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 ( $\text{CO}_2$ ) =  $-393,5$  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  $\Delta H$  указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

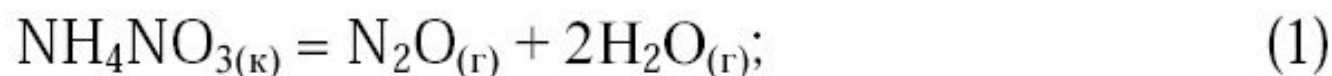
Мерой вероятности (неупорядоченности, беспорядка) состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию*  $S$  – величину пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, через которые может быть реализовано данное макросостояние:

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

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  $\Delta S_3$  имеет более отрицательное значение, чем  $\Delta S_2$ , 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  $\Delta H$ : *изменение энтропии системы в результате химической реакции ( $\Delta S$ ) 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  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , *изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  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.

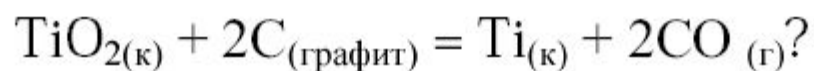
Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 молю этого вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом  $\Delta G^0$  образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

*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
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	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  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

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



Зависимостью  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  от температуры пренебречь.

*Решение:*

Значения  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  (в кДж/моль) при 298 К для  $\text{TiO}_2$  (-888,6) и  $\text{CO}$  (-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  $\text{TiO}_2$  при 298 К невозможно.

Для расчета  $\Delta G_{2500}^0$  воспользуемся уравнением  $\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ . При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  при 298 К. Для расчета  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  реакций необходимо найти в таблице значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  для  $\text{TiO}_2$  (-943,9) и  $\text{CO}$  (-110,5), а также значения  $S^{\circ}$  для  $\text{TiO}_2$  (50,3),  $\text{C}$  (5,7),  $\text{Ti}$  (30,6) и  $\text{CO}$  (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  $\Delta G_{2500}^0$  реакции, выражая  $\Delta S^{\circ}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\Delta G^0$  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  $\Delta G^\circ_{298}$  реакции:

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

- Найденное значение  $\Delta G^\circ_{298}$  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



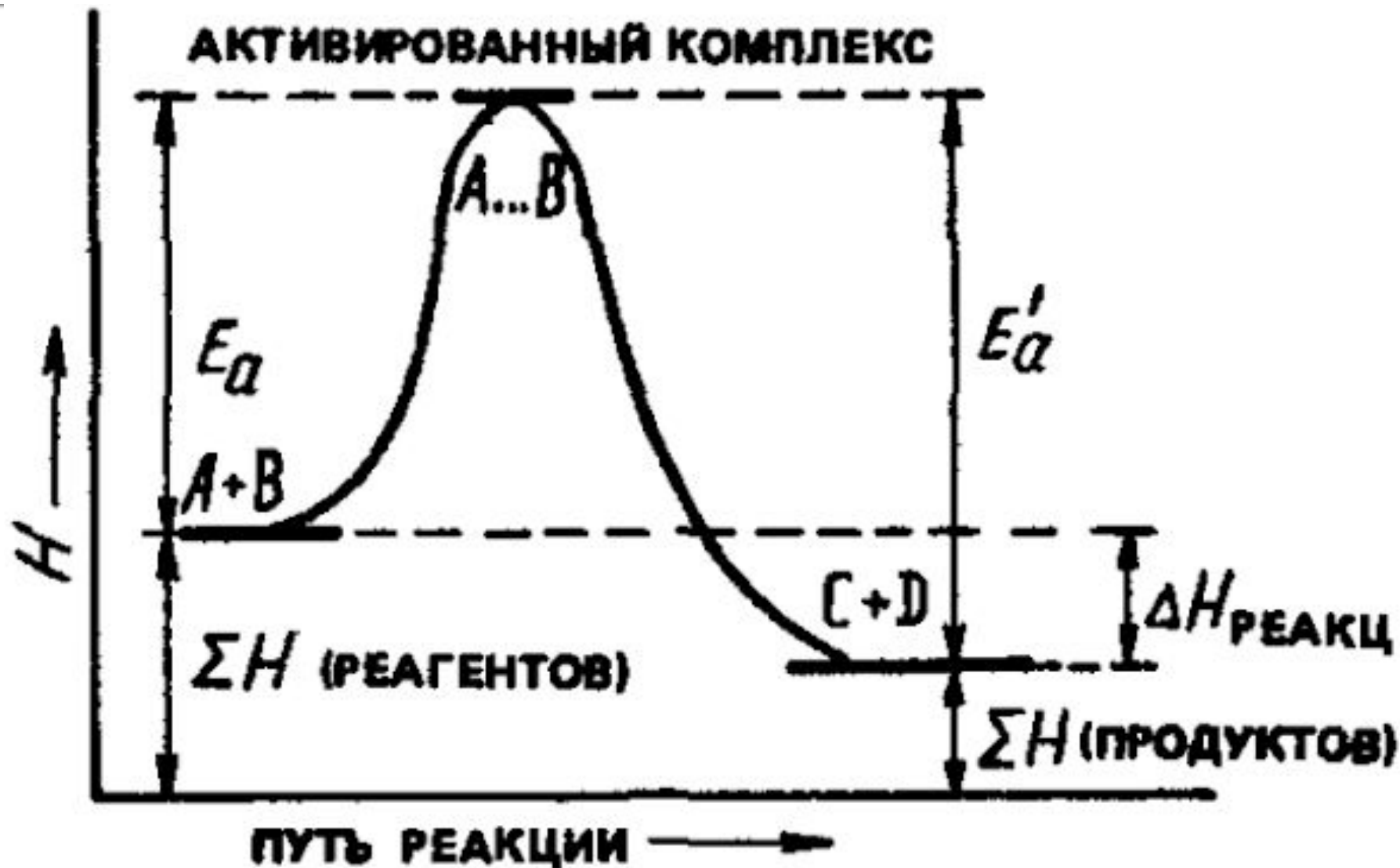
сильно смещено вправо;

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





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



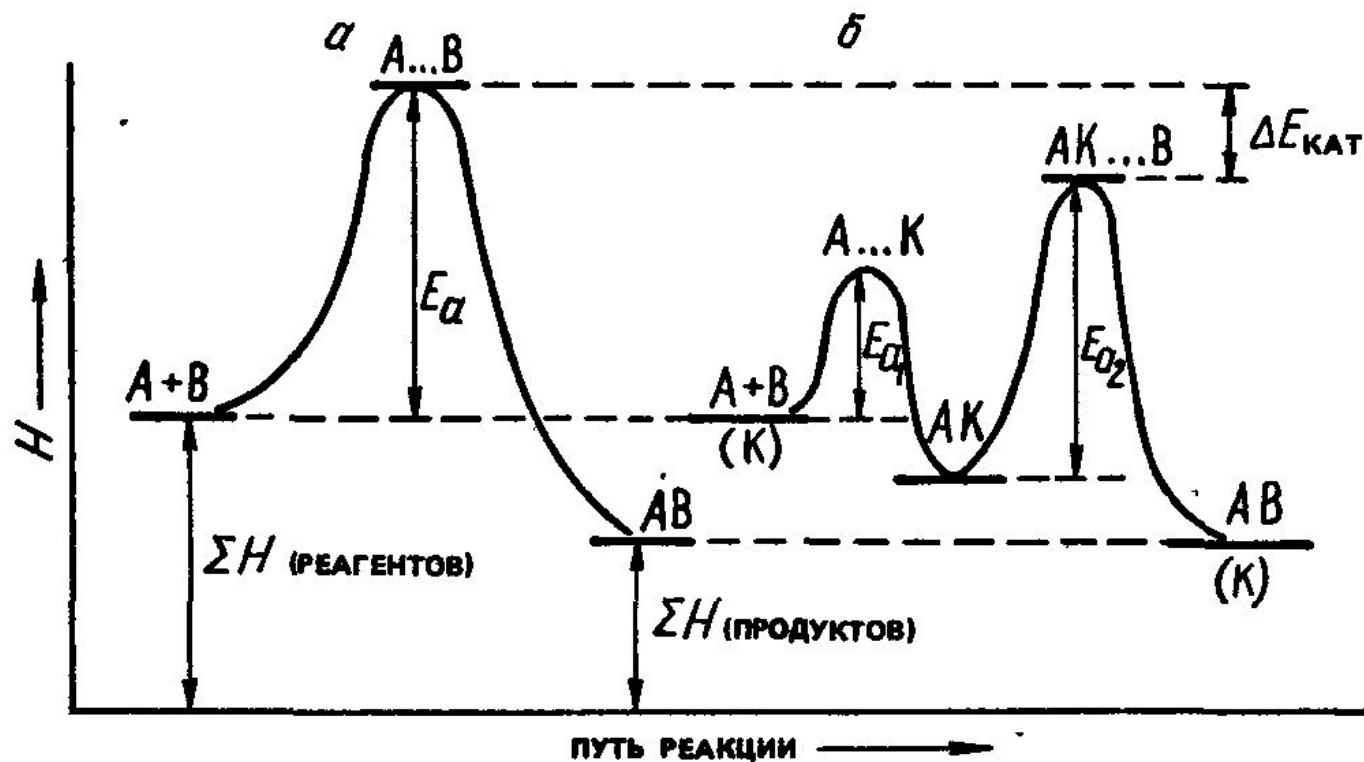
На рис. 8.2 дана энергетическая диаграмма хода экзотермической реакции  $A + B = C + D$ . Энергия активации обратной реакции  $C + D = A + B$   $E'_a$  больше энергии активации прямой реакции  $E_a$  на величину, равную абсолютному значению теплового эффекта реакции  $\Delta H$ , т. е.  $E'_a = E_a +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

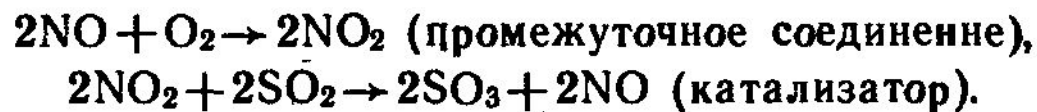
$E_a$  — энергия активации некатализируемой реакции;  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  — энергия активации катализируемой реакции; АК — промежуточное реакционноспособное соединение катализатора К с одним из реагентов; А...К, АК...В — активированные комплексы катализируемой реакции; А...В — активированный комплекс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