НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

тепловой эффект реакции, скорость реакции, химическое равновесие

Химическая реакция

Химическая реакция сопровождается разрывом одних и образованием других химических связей, в ходе которых имеет место обмен различными видами энергии между реагирующими частицами, обмен электронами и ядрами атомов.

Поэтому реакция сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

Примеры реакций

$2\ Mg + O_2 = 2\ MgO + E$ (теплота, свет)

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4\ H_2O + E$ (теплота, работа расширения газов)

Свинцовый аккумулятор:

(-) Анод $Pb - 2e + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$

(+) Катод $PbO_2 + 2e + 4\ H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2\ H_2O$

$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2\ H_2O + E$ (Эл. ток)

химическая термодинамика позволяет

1. Определить **тепловой эффект** химических и физико-химических процессов.

2. Определить **возможность** и критерии **самопроизвольного** протекания физических и физико-химических процессов.

3. Определить **степень превращения** и условия равновесного состояния термодинамических систем.

Основные понятия

- **Теплота** – проявление кинетической энергии, связанное с движением атомов и молекул;
- **Термодинамическая система** (ТС) – отдельное тело или группа тел, состоящих из множества частиц, которые находятся во взаимодействии и обособлены от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой.

Открытая ТС
Обменивается с окружающей средой теплотой и работой

Изолированная ТС
Не происходит обмена с окружающей средой теплотой и работой

Основные понятия

- **Параметры состояния:** состав системы (характеризуемый одним или несколькими параметрами), температура, давление, объем.
- **Функции состояния** - функции, изменения которых зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

- Это
-
-
-

U внутренняя энергия,
H энтальпия,
S энтропия,
G энергия Гиббса

- **Функции процесса** – функции, зависящие от промежуточных значений. Это работа A, теплота Q

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если к системе подводится теплота **Q**, то в общем случае, она расходуется на изменение внутренней энергии **ΔU** и на совершение работы **A**

$$Q = \Delta U + A$$

В любой изолированной системе запас энергии постоянен, т.е. **внутренняя энергия** является **функцией состояния**

Внутренняя энергия U химической системы

- **Кинетическая составляющая** – энергия движения на атомно-молекулярном уровне (движение молекул, колебания атомов, вращение электронов в атомах и т.д.)
- **Потенциальная составляющая** - энергия, заключенная в ядрах, энергия химических и межмолекулярных связей, энергия взаимного расположения атомов, ионов, молекул друг относительно друга в веществе, а также элементарных частиц в ядре.

Применение первого закона термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

к различным процессам.

Изохорные процессы. V = const, $\Delta V = 0$

$$A = p \cdot \Delta V$$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда

Q_V - изохорный тепловой эффект реакции

$$\boxed{Q_V = \Delta U}$$

Изобарные процессы. $p = const$, $\Delta p = 0$,

Q_P - тепловой эффект изобарного процесса (P = const). называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса

$$Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_P = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2)}_{H\text{- энтальпия}} - (U_1 + p \cdot V_1)$$

$$H = U + p \cdot V;$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\boxed{Q_P = \Delta H}$$

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакции.

Экзотермические реакции идут с выделением тепла ($\Delta H < 0$).

$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + 131{,}4$ кДж

Эндотермические реакции идут с поглощением тепла ($\Delta H > 0$).

$N_2 + O_2 = 2NO - 180{,}5$ кДж

I Закон термохимии

1789-1794 г.г.

А-Л.Лавуазье (1743-1794),

П.Лаплас

Тепловой эффект образования данного вещества равен по величине и обратен по знаку тепловому эффекту реакции разложения этого вещества.

$$CaCO_3(к) = CaO(к) + CO_2(г) \qquad \Delta H_1 = 177 \text{ кДж/моль}$$

$$CaO(к) + CO_2(г) = CaCO_3(к) \qquad \Delta H_2 = -177 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

II Закон термохимии

1840 г.

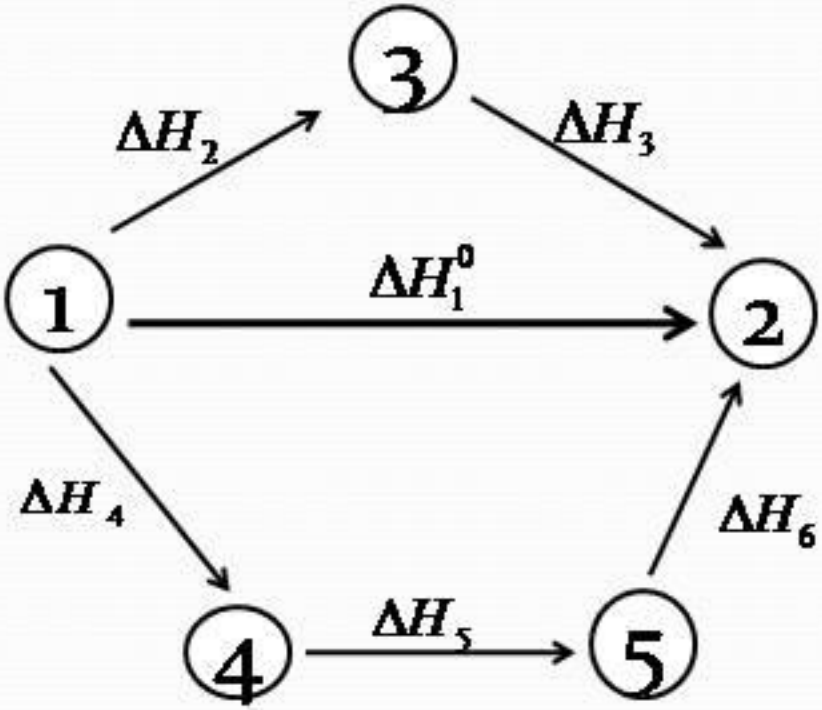
Г.И. Гесс (1802-1850)

Гесс Герман Иванович

Гесс Г.И. (1802-1850) – русский химик, академик Петербургской АН (с 1830 г.)

Закон Гесса

Тепловой эффект процесса (при постоянном давлении или объеме) не зависит от пути от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

$$= \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Следствия из закона Гесса

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и исходных веществ реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \nu_i \Delta H^0_{\text{обр}i}(\text{прод}) - \sum \nu_j \Delta H^0_{\text{обр}j}(\text{исх.в-ва})$$

Расчет тепловых эффектов реакций электролитов необходимо производить для ионной формы реакции

$$2NaOH(в) + H_2SO_4(в) = Na_2SO_4(в) + 2H_2O + 131{,}3\ кДж$$

$$1)\ NaOH(в) + H_2SO_4(в) = NaHSO_4(в) + H_2O + 61{,}7\ кДж$$

$$2)\ NaOH(в) + NaHSO_4(в) = Na_2SO_4(в) + H_2O + 69{,}7\ кДж$$

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

Значение законов термохимии

- Расчет ΔH реакции, не проводя самой реакции

$C(графит) + O_2(г) = CO_2(г)$ $\Delta H_1 = -393,5$ кДж/моль

$C(графит) + 1/2O_2(г) = CO(г)$ $\Delta H_2 = ?$

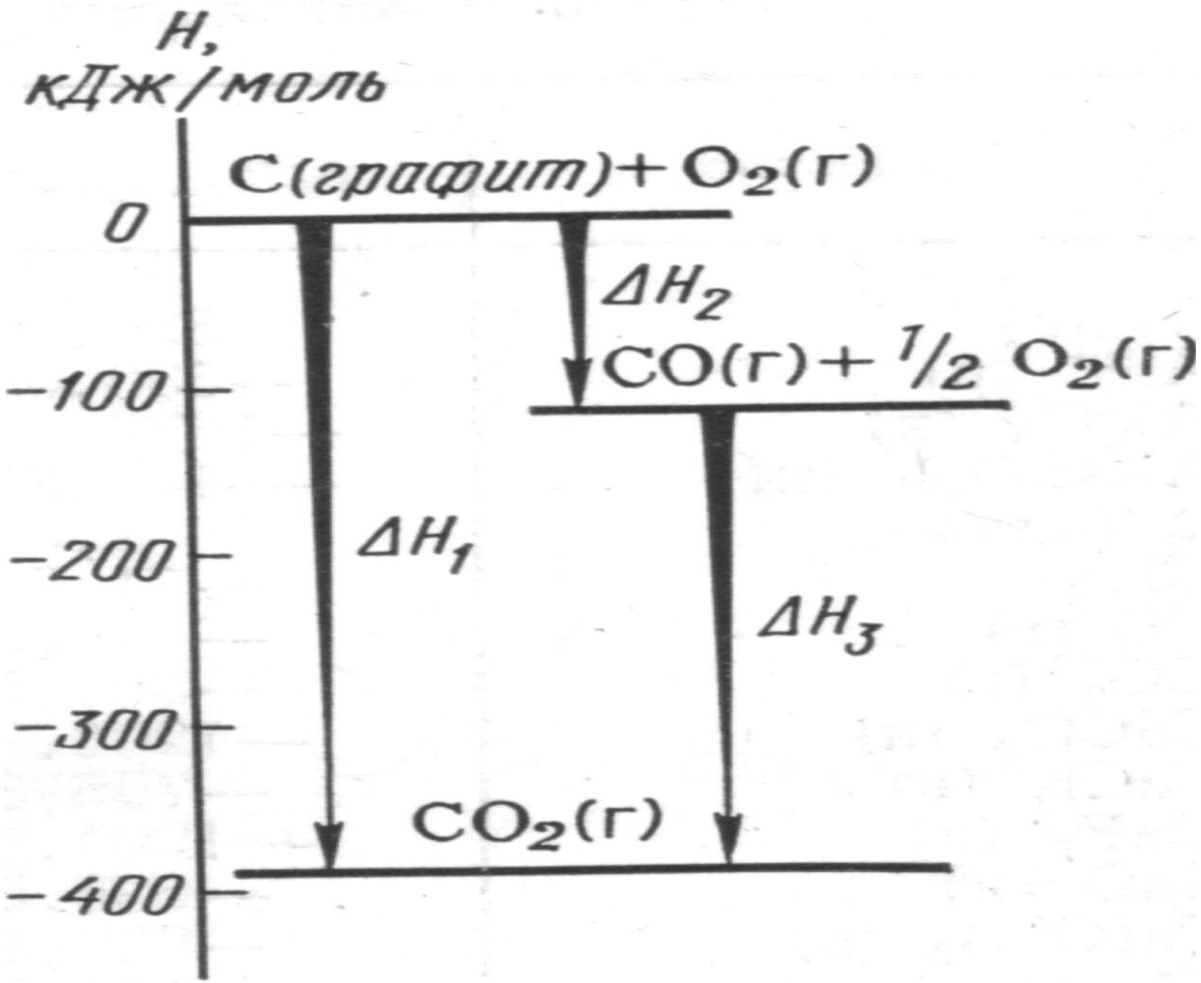
$CO + 1/2O_2(г) = CO_2\ (г)$ $\Delta H_3 = -283,0$ кДж/моль

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,5 - (-283,0) = -110,5$ (кДж/моль)

Закон Гесса для расчета ΔH реакции

Энтальпий - ная диаграмма процессов окисления графита и CO



Энтальпию образования глюкозы нельзя определить прямым методом:

$6C + 6H_2 + 3O_2 = C_6H_{12}O_6$ (ΔH_x=?) Такая реакция невозможна

$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$ (ΔH_y=?) Реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами

Комбинируем:

1) $C + O_2 = CO_2$ ΔH_1=-394 кДж
2) $H_2 + ½\ O_2 = H_2O$(пар) ΔH_2=-242 кДж
3) $C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$ ΔH_3=-2816 кДж

Тогда $\Delta H_x = 6\ \Delta H_1 + 6\ \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6\ (-394) + 6\ (-242) - (-2816) = -1000$ кДж

Значение законов термохимии

- Расчет энергии связи

Энергия связи H-Cl

$$\frac{1}{2} H_2(г) = H(г) \qquad \frac{1}{2} \Delta H_1 = 215{,}5 \text{ кДж}$$

$$\frac{1}{2} Cl_2(г) = Cl(г) \qquad \frac{1}{2} \Delta H_2 = 121{,}5 \text{ кДж}$$

$$H(г) + Cl(г) = HCl(г) \qquad \Delta H = ?$$

$$\frac{1}{2} H_2(г) + \frac{1}{2} Cl_2(г) = HCl(г) \quad \Delta H_{обр} = -92 \text{ кДж}$$

$$215{,}5 + 121{,}5 + \Delta H = -92$$

$$\Delta H = -431 \text{ (кДж)}$$

Значение законов термохимии

- Расчет энергии кристаллической решетки
- Расчет теплоты растворения вещества
- Расчет теплоты гидратации
- Расчет тепловых эффектов фазовых превращений

Термодинамическая система

Термодинамическая система – совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться между собой веществом.

Состояние системы характеризуется давлением (P), температурой (T), объемом (V), массой (m), энергией (E).

Эти параметры позволяют рассчитать или определить экспериментально ***термодинамические функции*** системы:

1) U – внутренняя энергия системы
2) H – энтальпия системы
3) S – энтропия системы
4) G – энергия Гиббса

1) $\Delta U = \Delta Q_v$ – изменение внутренней энергии

2) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ – изменение энтальпии

3) $\Delta S = Q_{min}/T$ – изменение энтропии

4) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – изменение энергии Гиббса

Энтропия

Энтропия (S) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы

второй закон термодинамики

В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается $\Delta S > 0$

Энтропия S [Дж/моль·К] -

Термодинамическая вероятность W – число микросостояний, характеризующих данное макросостояние системы

$$S = R \cdot \ln W$$

постулат Планка

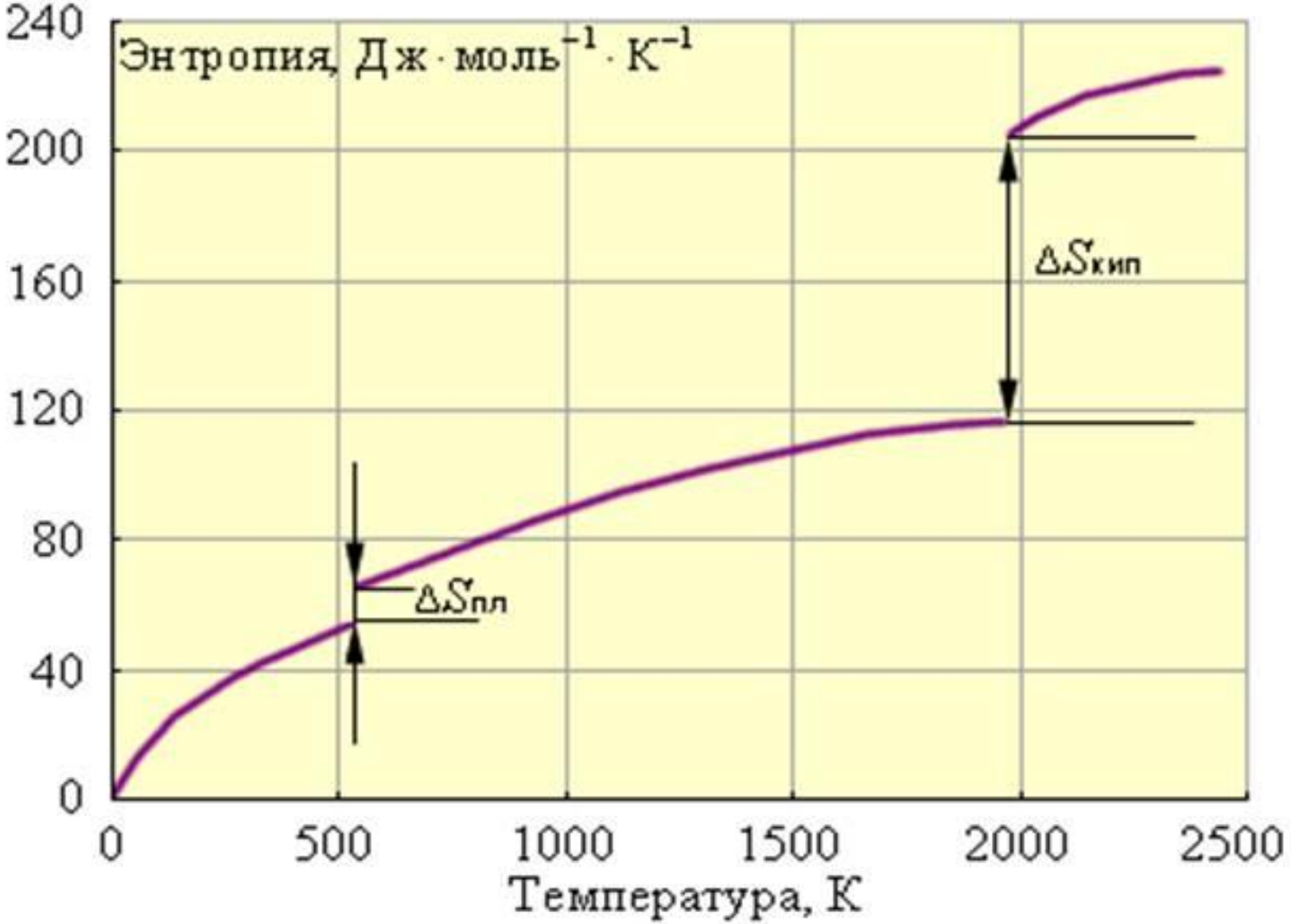
W- термодинамическая вероятность;

S – энтропия;

***R* = 8,31 Дж/моль·К;**

Энтропия идеального кристалла *(W* = 1) при абсолютном нуле равна нулю

Зависимость энтропии от температуры



энтропия зависит от

- агрегатного состояния вещества. Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава (H_2O и D_2O).
- молекулярной массы однотипных соединений (CH_4, C_2H_6, н-C_4H_{10}).
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

Энергия Гиббса

изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G, кДж/моль):

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

Знак ΔG определяет направление реального процесса

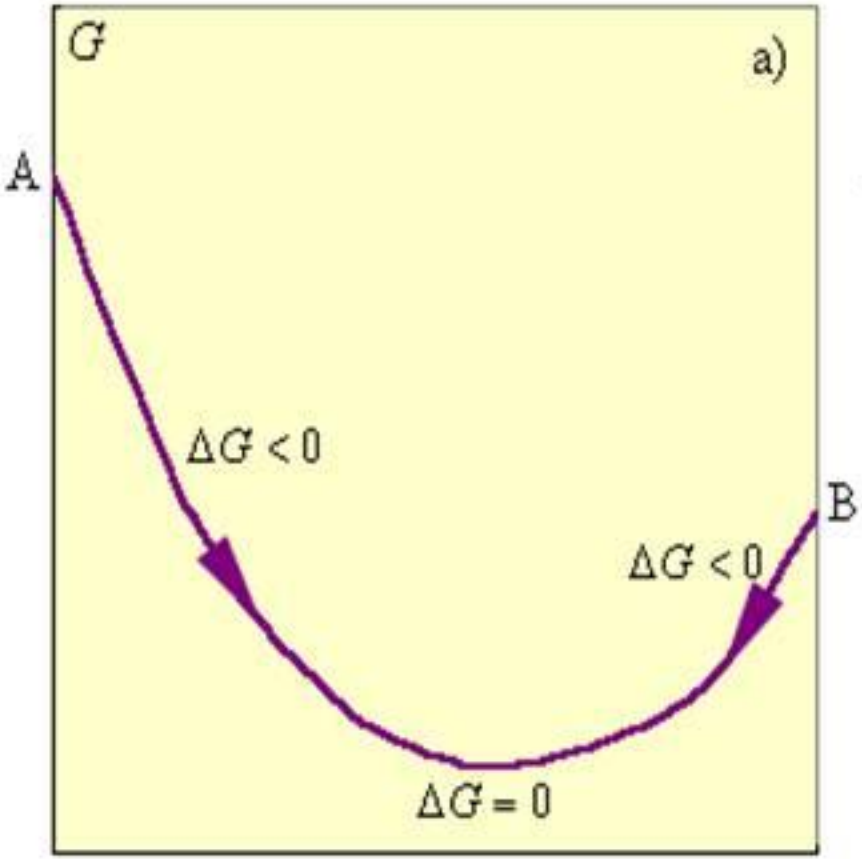
$\Delta G < 0$ реакция термодинамически разрешена

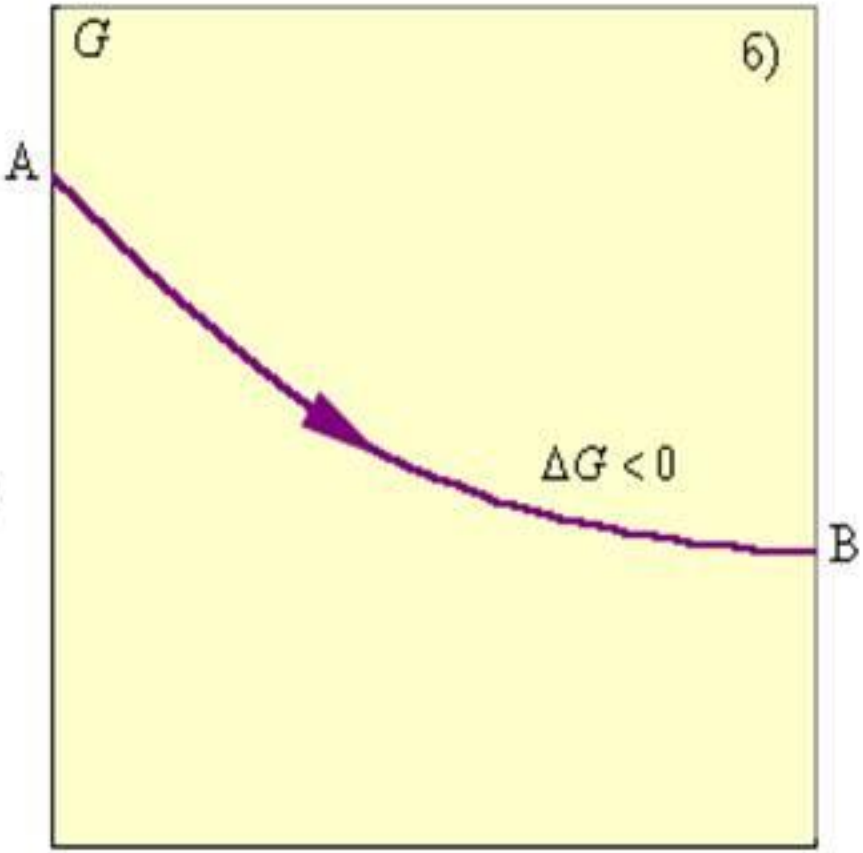
$\Delta G = 0$ равновесное состояние

$\Delta G > 0$ процесс термодинамически запрещен

Энергия Гиббса

обратимый процесс **необратимый процесс**





$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

энтальпия реакции включает свободную энергию Гиббса и «несвободную» энергию $\Delta S \cdot T$.

Энергия Гиббса, представляющая собой убыль изобарного (P = const) потенциала, равна максимальной полезной работе.

Уменьшаясь с течением химического процесса, ΔG достигает минимума в момент равновесия ($\Delta G = 0$)

энтропийный фактор $T\Delta S$
представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу.
Эта связанная энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост хаотичности системы).

в химических процессах одновременно изменяются энергетический запас системы (энтальпийный фактор) и степень ее беспорядка (энтропийный фактор)

В случаях , когда $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ или $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Большинство реакций, протекающих при комнатной температуре самопроизвольно, экзотермичны. $\Delta H < 0$

Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала;
При комнатной температуре, когда значение T невелико, значение $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии больше $T\Delta S$.

Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществимыми

- Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре.

- Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях

В остальных случаях ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta G^0_{обр.,298}$ (кДж/моль)

- это изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля вещества из простых веществ в их устойчивой модификации и агрегатном состоянии при стандартных условиях.

Если табличные значения $\Delta G^0_{обр,\,298} < 0$, то вещество устойчиво и его можно получить напрямую из простых веществ.

Если табличные значения $\Delta G^0_{обр,\,298} > 0$, то вещество неустойчиво и его нельзя получить напрямую из простых веществ, а можно получить только косвенным способом.

	$H_2O_{(г)}$	$H_2S_{(г)}$	$H_2Se_{(г)}$
ΔG^0 обр, 298	- 228,45 (устойчиво)	-33,1	73,6 (не устойчиво)

условия некоторых возможных процессов

1.	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$C_2H_5–O–C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$ (реакция возможна при любой температуре)
2.	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	реакция невозможна
3.	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (возможна при низкой температуре)
4.	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$	$N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$ (возможна при высокой температуре).

Реакция идет самопроизвольно только при $\Delta G < 0$ (p=const, t=const).

Cl_2(г) + 2HI(г) = I_2(к) + 2HCl(г) ΔG^o_{298}= -194,0 кДж/моль

Реакция идет самопроизвольно

I_2(к) + H_2S(г) = 2HI(г) + S(к) ΔG^o_{298}= 37,4 кДж/моль

Реакция не протекает самопроизвольно

$\Delta G < 0$ - реакция протекает самопроизвольно

$\Delta G > 0$ - реакция не возможна

$\Delta G = 0$ – система находится в равновесии