

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

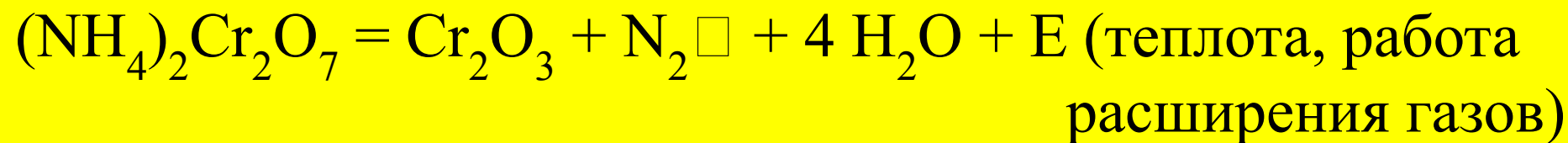
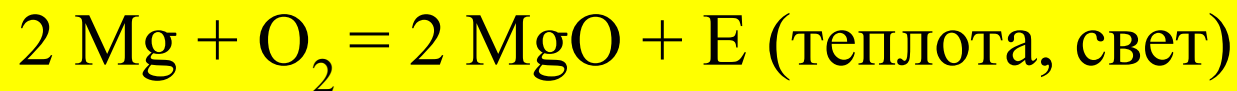
**тепловой эффект реакции,
скорость реакции, химическое
равновесие**

Химическая реакция

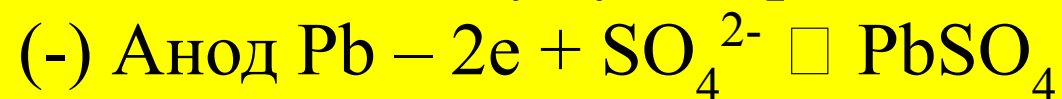
Химическая реакция сопровождается разрывом одних и образованием других химических связей, в ходе которых имеет место обмен различными видами энергии между реагирующими частицами, обмен электронами и ядрами атомов.

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

Примеры реакций



Свинцовый аккумулятор:



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 зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят 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. $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$

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

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

Q_V - изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_V = \Delta U$$

Изобарные процессы. $p = \text{const}, \Delta p = 0,$

Q_p - тепловой эффект изобарного процесса ($P = \text{const}$). называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса

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

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

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

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)}$$

H- энтальпия

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

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

$$Q_p = \Delta H$$

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакции.

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



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



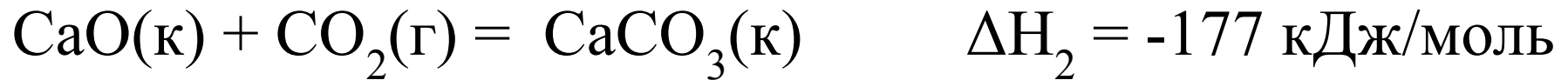
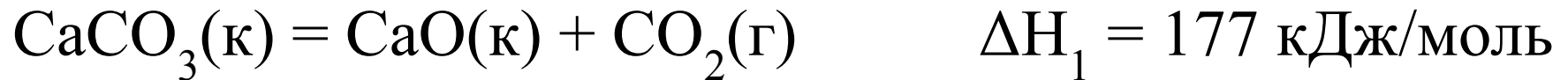
I Закон термохимии

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.



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

II Закон термохимии

1840 г.

Г.И. Гесс (1802-1850)

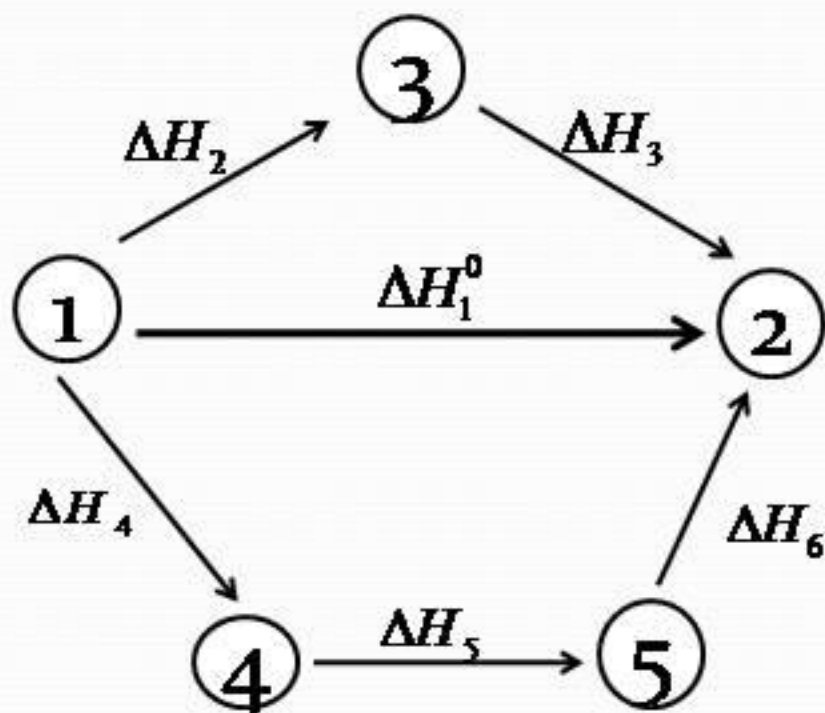
Гесс Герман Иванович



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.



$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = \\ &= \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6\end{aligned}$$

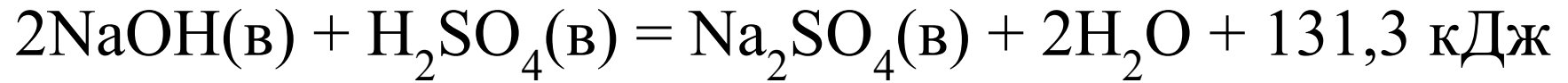
Следствия из закона Гесса



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

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

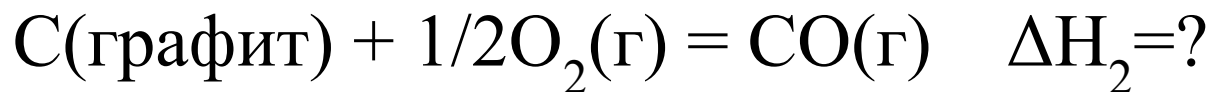
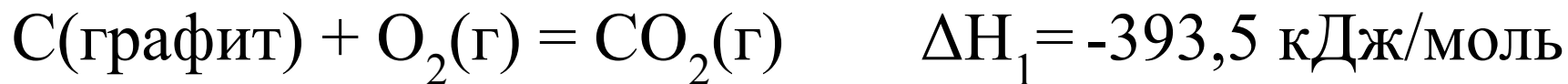
Расчет тепловых эффектов реакций электролитов необходимо производить для ионной формы реакции



$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

Значение законов термохимии

- Расчет ΔH реакции, не проводя самой реакции

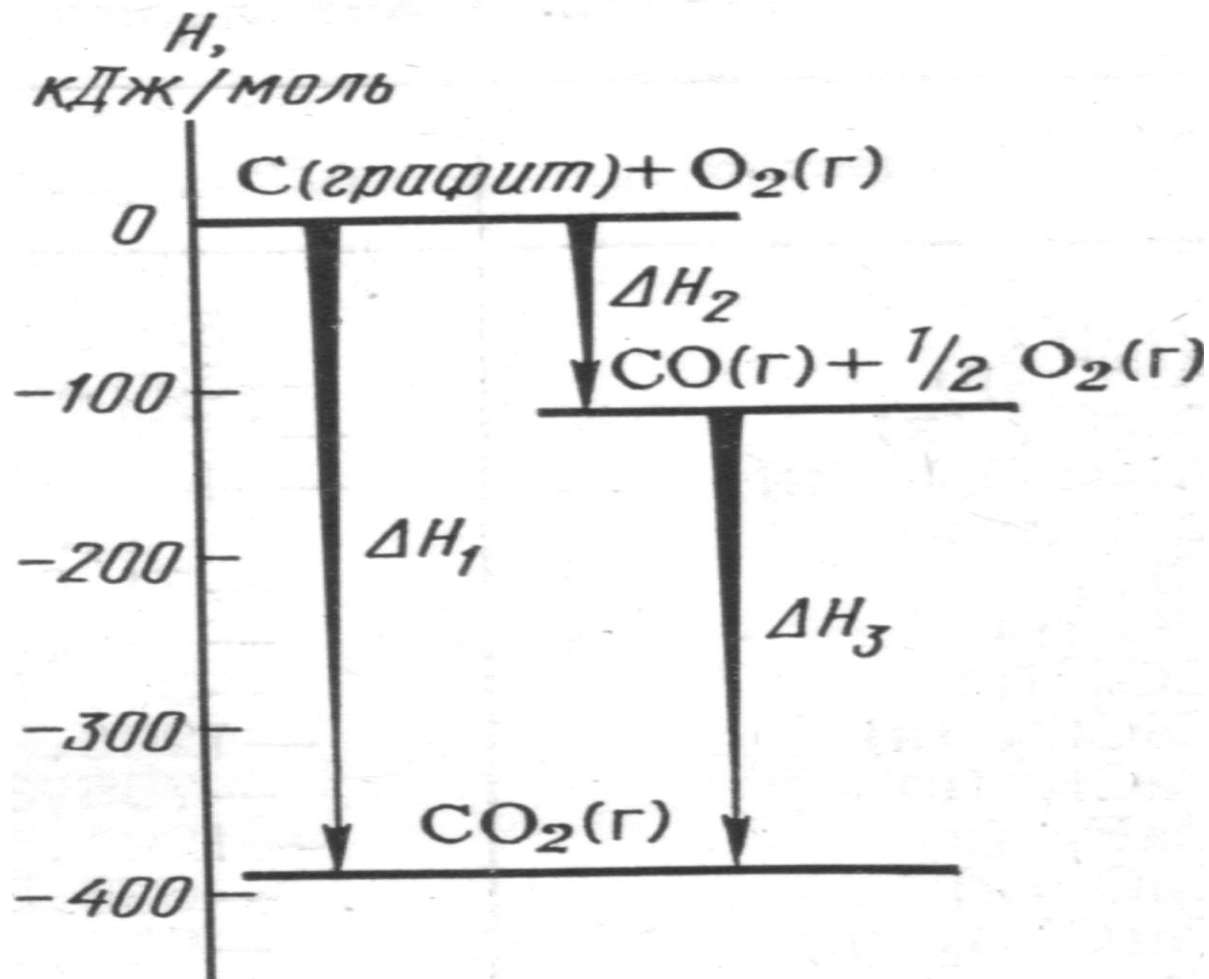


$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$$

$$\Delta\text{H}_2 = \Delta\text{H}_1 - \Delta\text{H}_3 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ (кДж/моль)}$$

Закон Гесса для расчета ΔH реакции

Энтальпий -
ная
диаграмма
процессов
окисления
графита и
СО



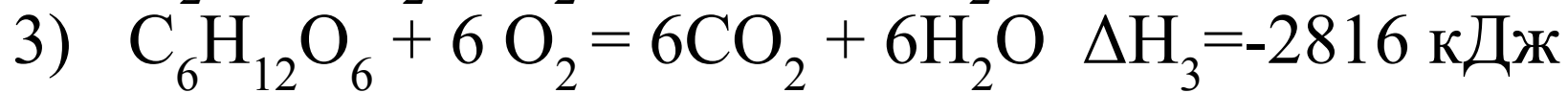
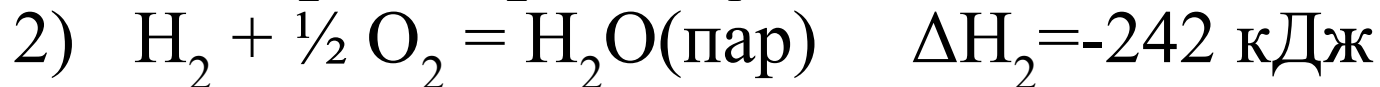
Энтальпию образования глюкозы нельзя определить

прямым методом:

$6\text{C} + 6\text{H}_2 + 3\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($\Delta H_x = ?$) Такая реакция невозможна

$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ ($\Delta H_y = ?$) Реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами

Комбинируем:

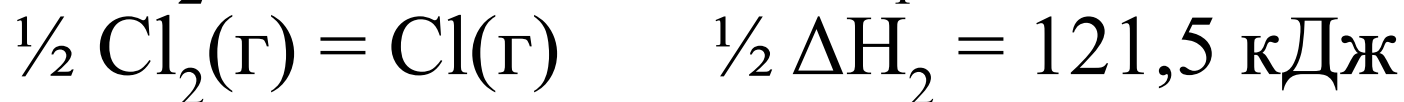
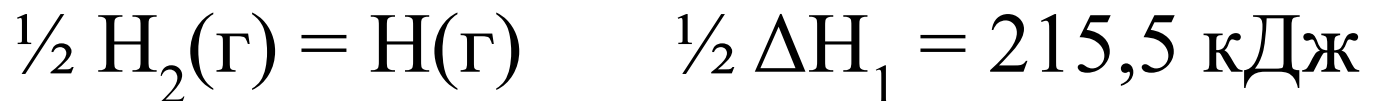


Тогда $\Delta H_x = 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000$ кДж

Значение законов термохимии

- Расчет энергии связи

Энергия связи H-Cl



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

$$\Delta \text{H} = - 431 \text{ (кДж)}$$

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

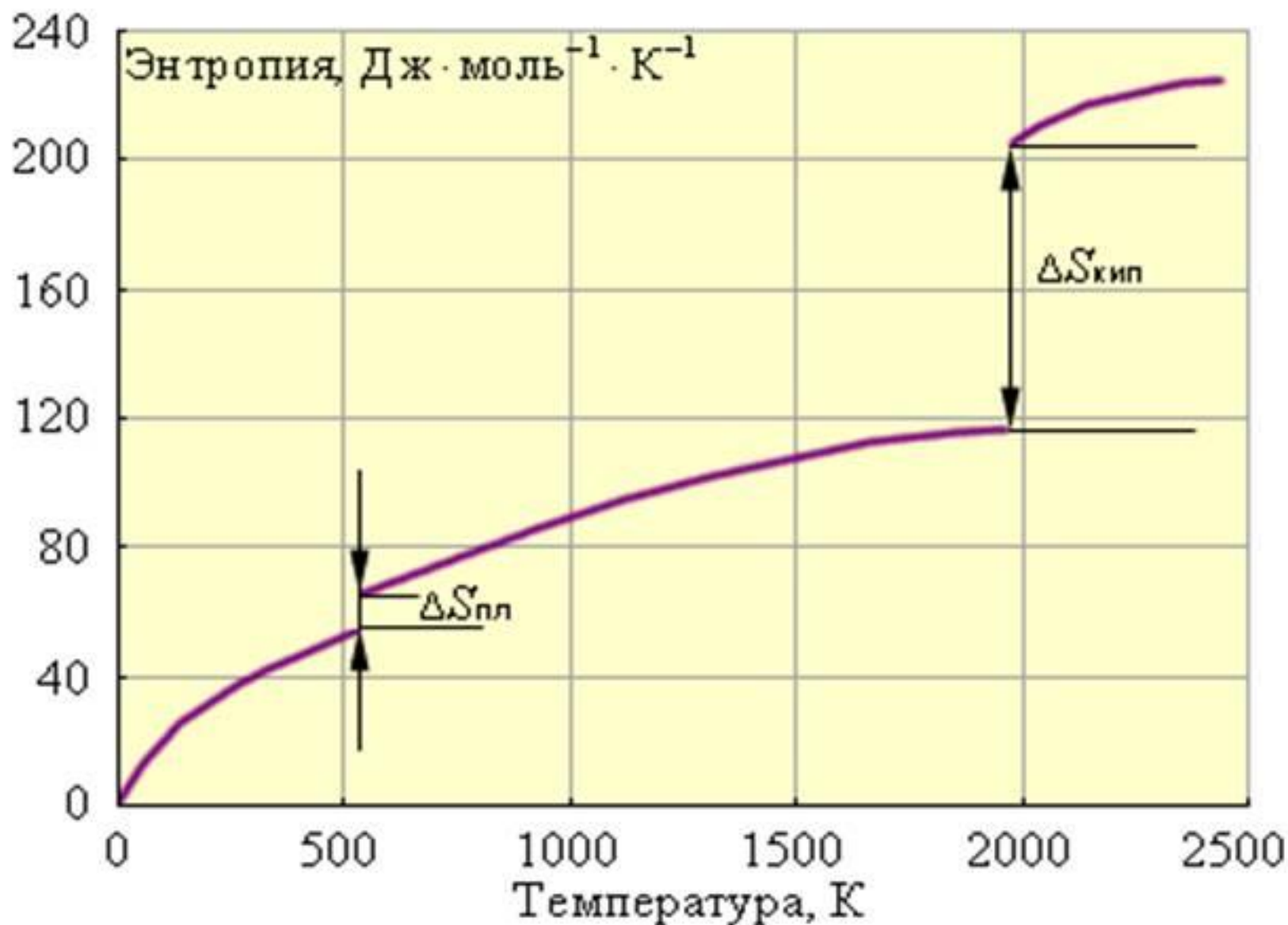
W - термодинамическая вероятность;

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. Энтродпия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава (H_2O и D_2O).
- молекулярной массы одготипных 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):

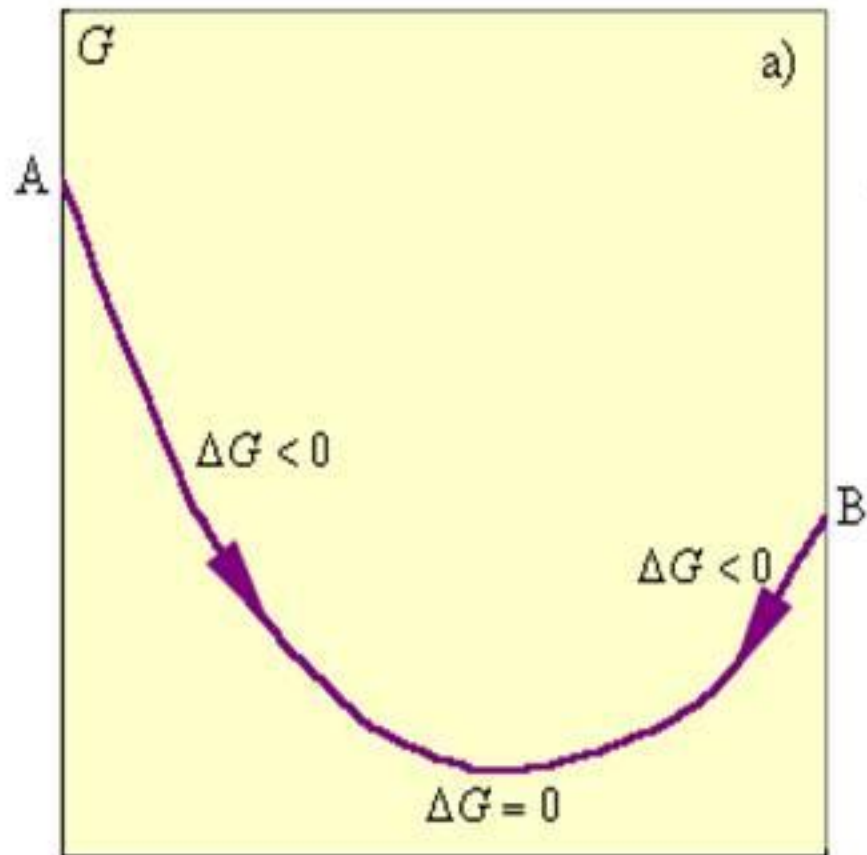
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Знак ΔG определяет направление реального процесса

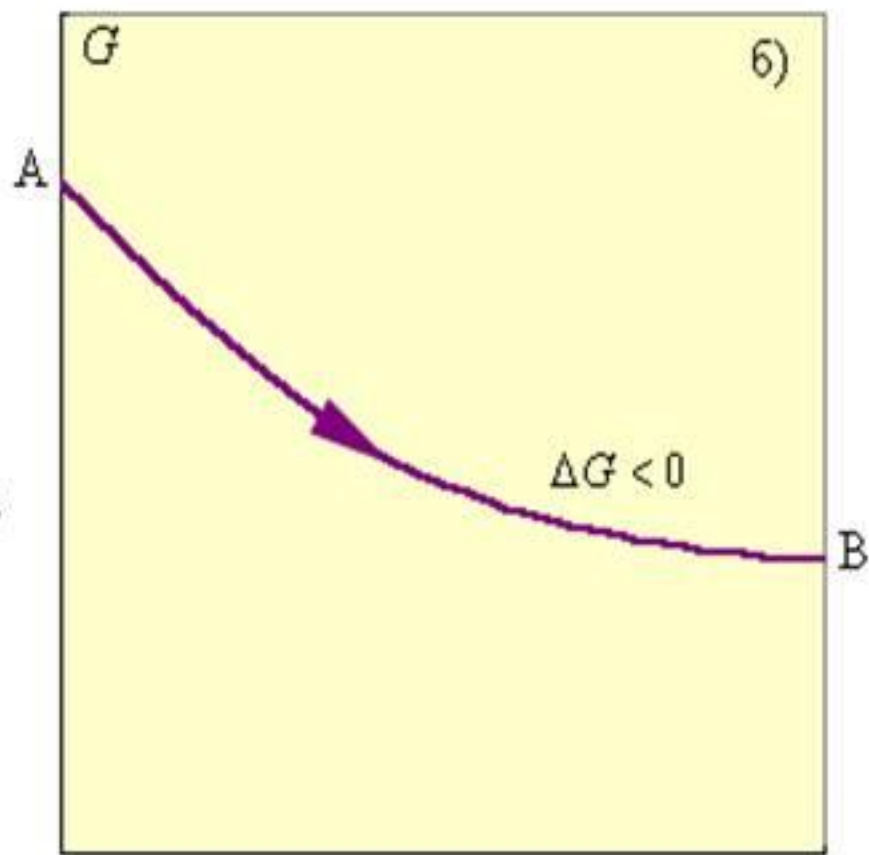
$\Delta G < 0$	реакция термодинамически разрешена
$\Delta G = 0$	равновесное состояние
$\Delta G > 0$	процесс термодинамически запрещен

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 ($P = \text{const}$) 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 $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}, 298}$ (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 $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}, 298} < 0$, то вещество устойчиво и его можно получить напрямую из простых веществ.

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

	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{Se}_{(г)}$
$\Delta G^{\circ}_{\text{обр}, 298}$	-228,45 (устойчиво)	-33,1	73,6 (не устойчиво)

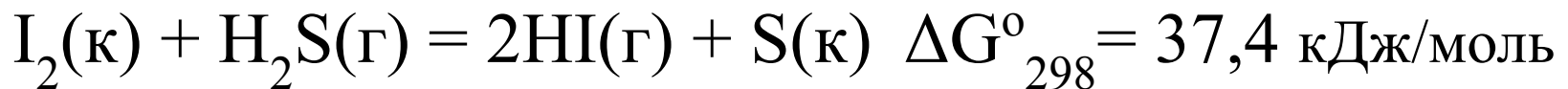
условия некоторых возможных процессов

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	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$ (возможна при высокой температуре).

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



Реакция идет самопроизвольно



Реакция не протекает самопроизвольно

$\Delta G < 0$ - реакция протекает
самопроизвольно

$\Delta G > 0$ - реакция не возможна

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