

# **НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

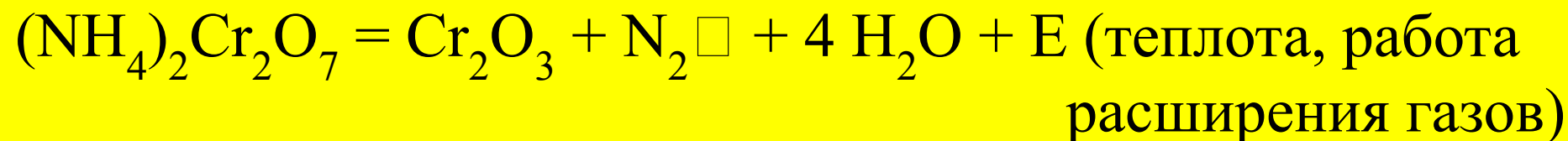
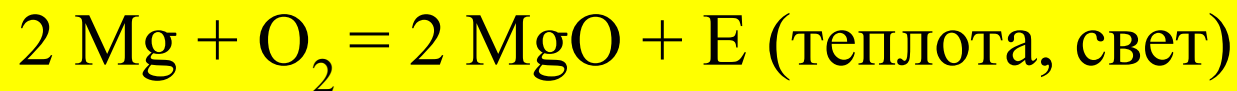
**тепловой эффект реакции,  
скорость реакции, химическое  
равновесие**

# Химическая реакция

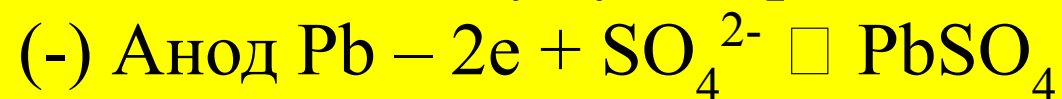
Химическая реакция сопровождается разрывом одних и образованием других химических связей, в ходе которых имеет место обмен различными видами энергии между реагирующими частицами, обмен электронами и ядрами атомов.

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  $\Delta U$  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

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

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

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

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

$H$ - 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 ( $\Delta H > 0$ ).



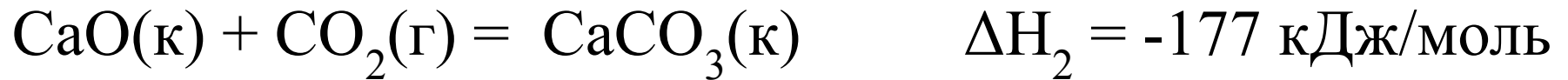
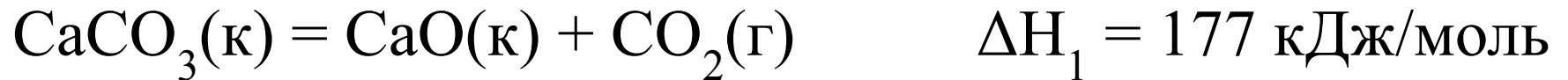
# I Закон термохимии

*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

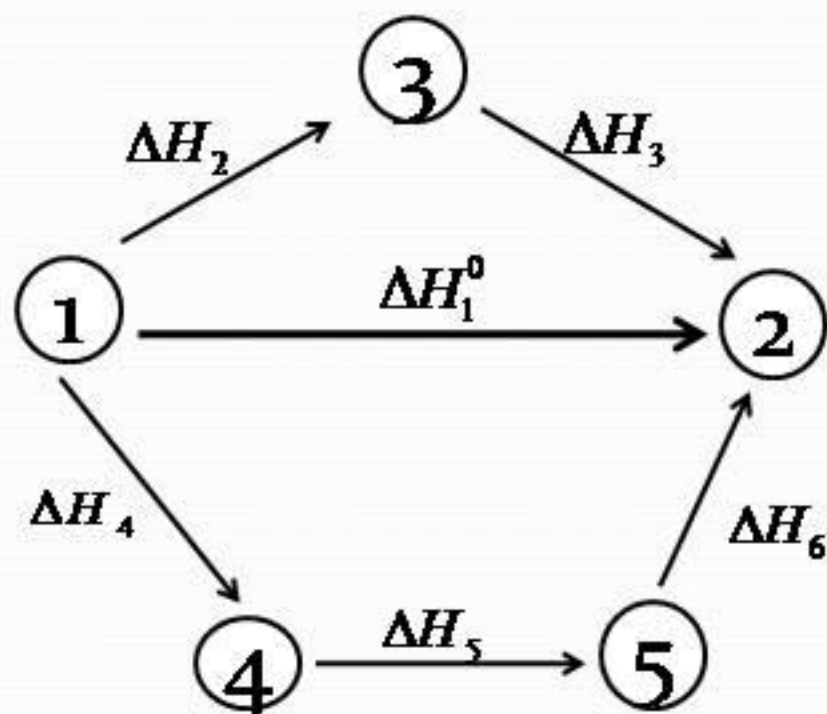


Гесс Г.И. (1802-1850)  
– русский химик,  
академик  
Петербургской АН (с  
1830 г.)



# 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.



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

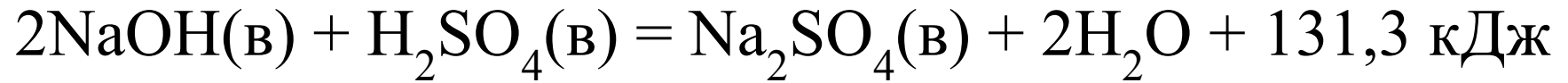
## Следствия из закона Гесса



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

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

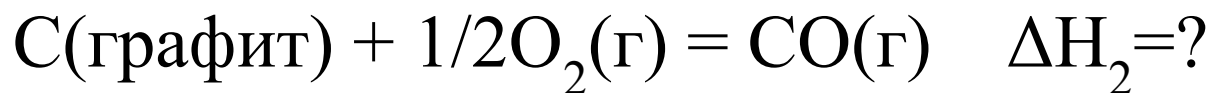
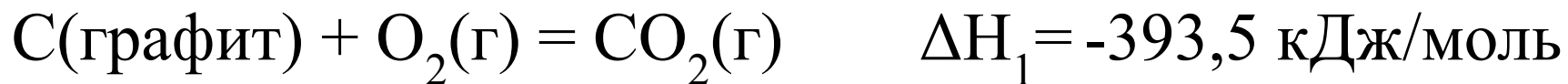
Расчет тепловых эффектов реакций электролитов необходимо производить для ионной формы реакции



$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

# Значение законов термохимии

- Расчет  $\Delta H$  реакции, не проводя самой реакции

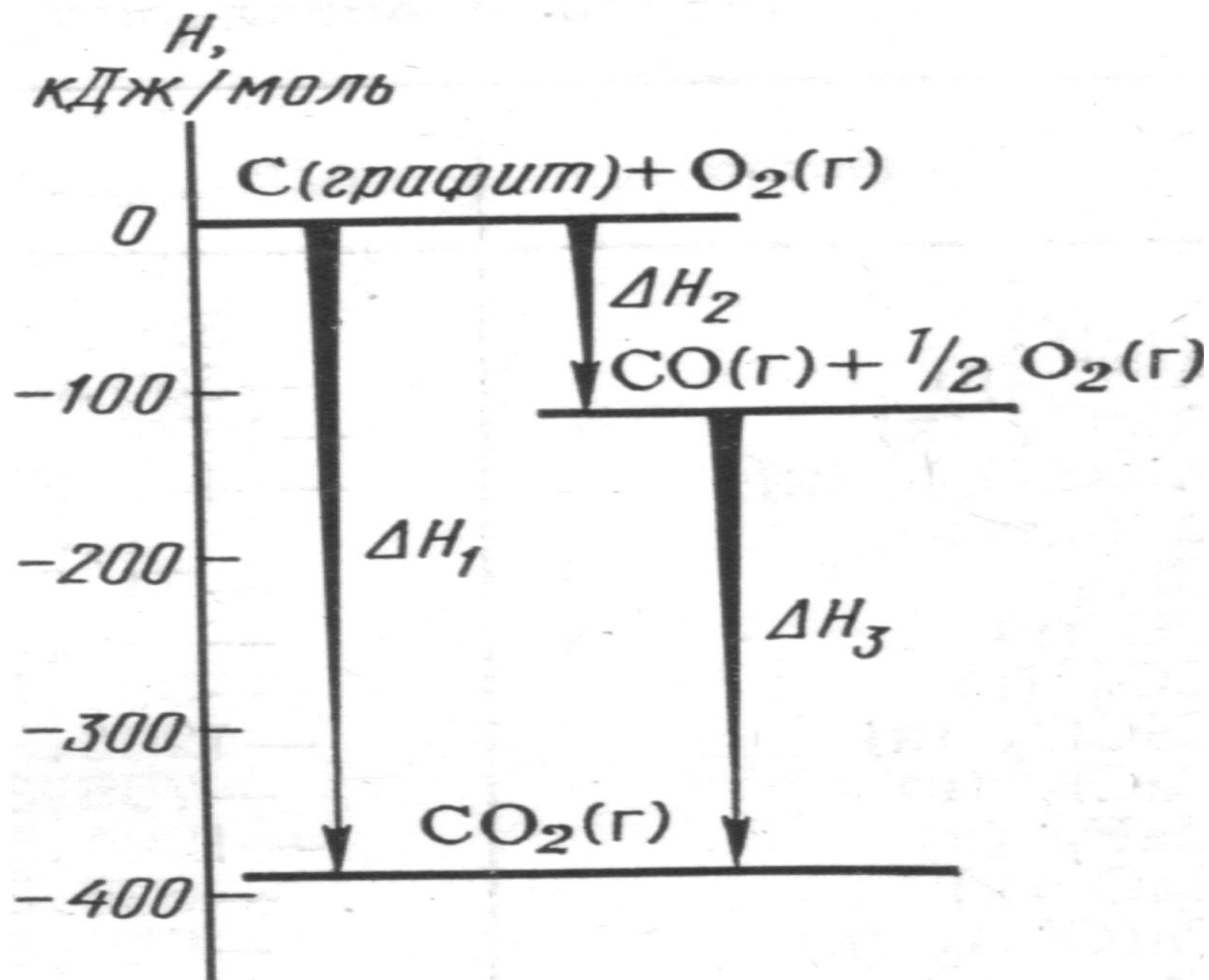


$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$$

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

# Закон Гесса для расчета $\Delta H$ реакции

Энтальпий -  
ная  
диаграмма  
процессов  
окисления  
графита и  
СО



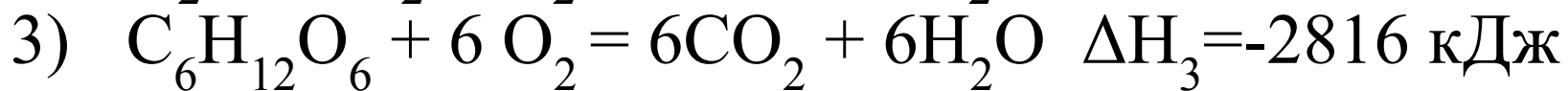
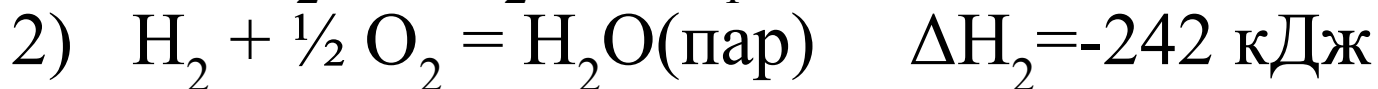
Энтальпию образования глюкозы нельзя определить

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:



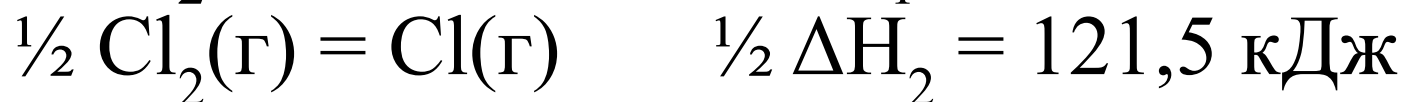
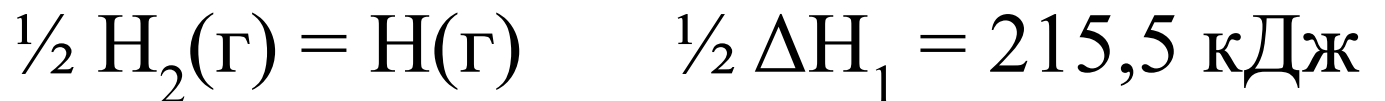
Тогда  $\Delta H_x = 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000$  кДж

# Значение законов термохимии

- Расчет энергии связи



## Энергия связи H-Cl



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

$$\Delta H = - 431 \text{ (кДж)}$$

# 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

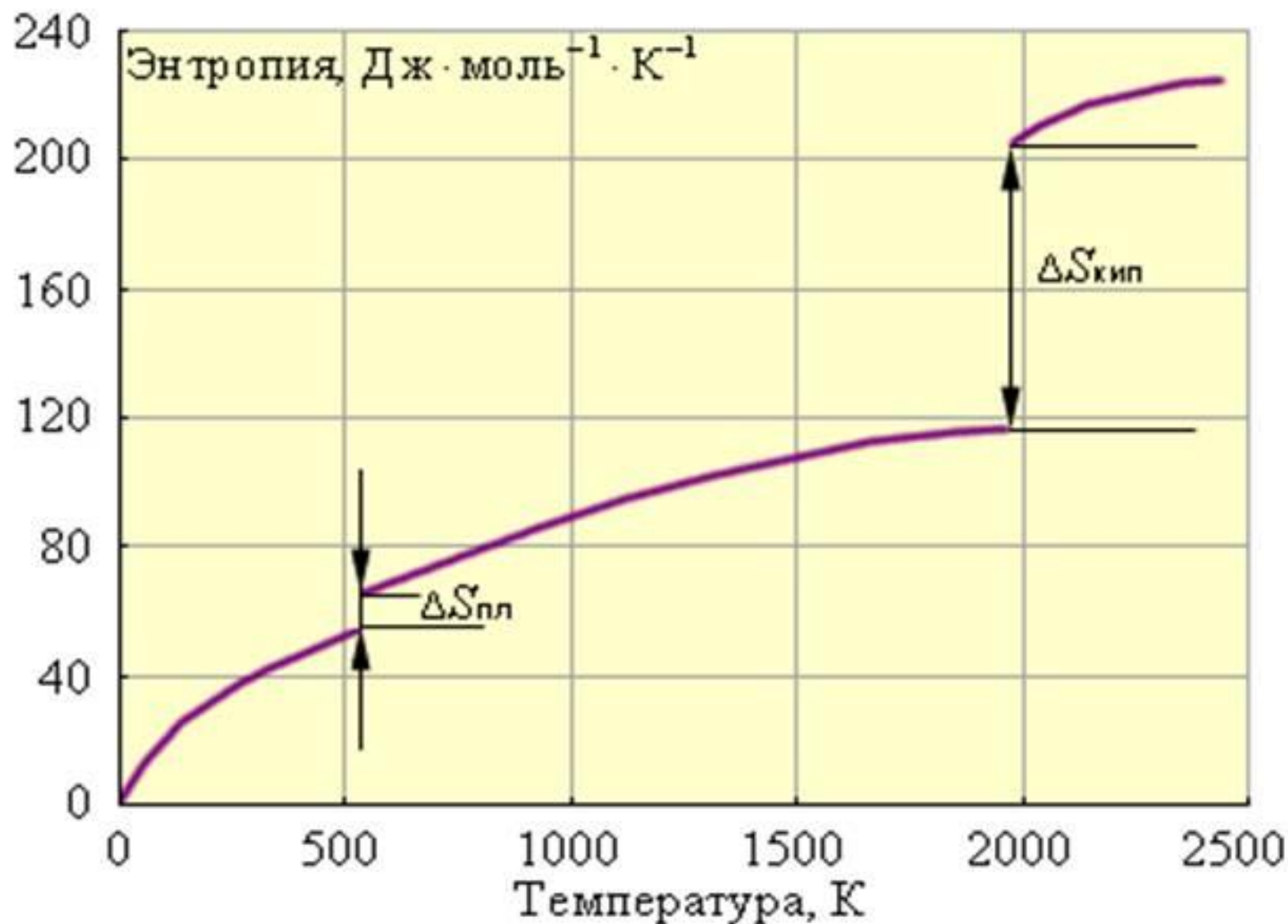
$W$  - термодинамическая вероятность;

$S$  – 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. Энтродпия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ).
- молекулярной массы одготипных соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ).
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

# Энергия Гиббса

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

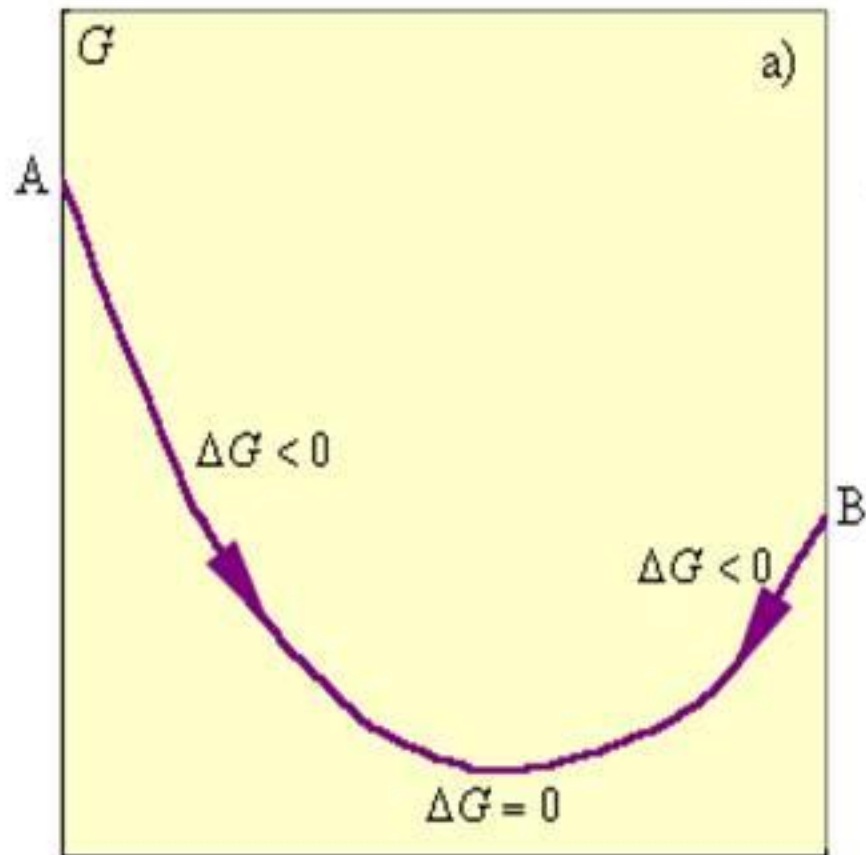
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

**Знак  $\Delta G$  определяет направление реального процесса**

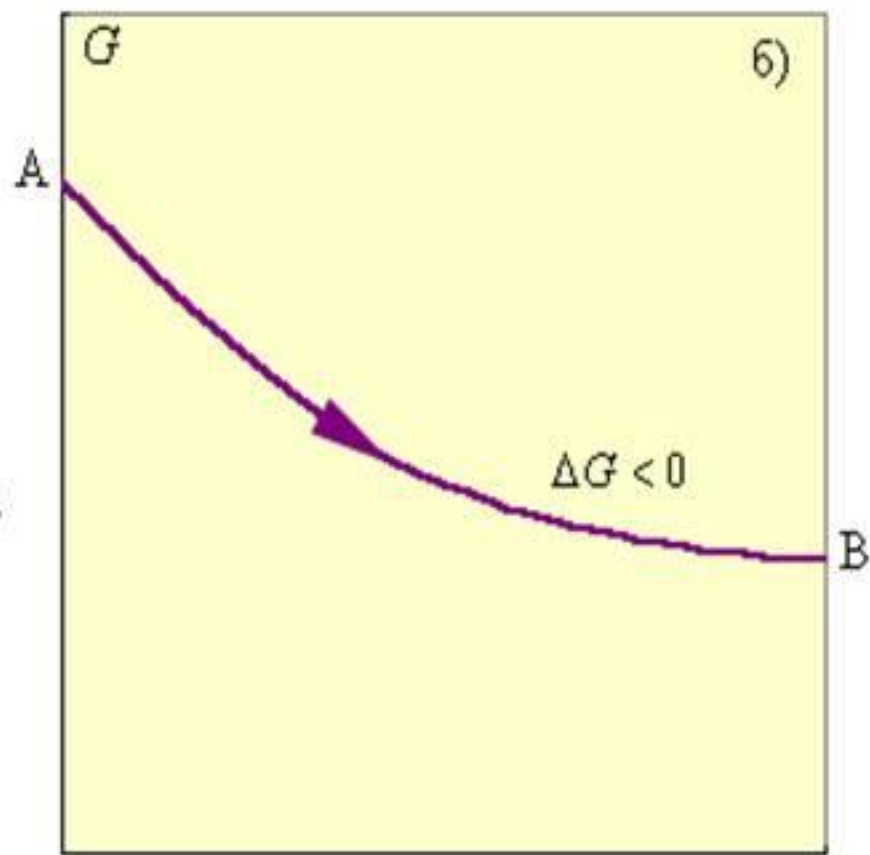
$\Delta G < 0$	реакция термодинамически разрешена
$\Delta G = 0$	равновесное состояние
$\Delta G > 0$	процесс термодинамически запрещен

# 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,  $\Delta G$  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  $\Delta G$  зависит от соотношения  $\Delta H$  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  $\Delta G$  зависит от соотношения  $\Delta H$  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