

Энергетика химических реакций

17.07.2021

- При химических реакциях происходит разрыв одних и образовании других связей. Поэтому химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, совершением работы расширения газообразных продуктов

Системы

- Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.
- В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем.

Система	Обмен энергией	Обмен веществом
Изолированная	Нет	Нет
Закрытая	Есть	Нет
Открытая	Есть	Есть

Внутренняя энергия

- Полная энергия системы равна сумме ее кинетической энергии как целого, энергии ее взаимодействия с внешними телами и внутренней энергии U .
- **Внутренняя энергия U** характеризует общий энергетический запас всех компонентов (частиц) системы и включает кинетическую энергию движения молекул, атомов, ионов, электронов и других частиц и потенциальную энергию их взаимодействия.
- *Изменение внутренней энергии (ΔU)* системы при переходе системы из одного состояния в другое можно измерить с достаточной точностью как количество энергии, принимаемой системой из окружающей среды или отдаваемой ею.

Процессы

- Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом**. Процессы бывают:
- изотермические ($T = \text{const}$)
- изобарные ($p = \text{const}$)
- изохорные ($V = \text{const}$)

1й закон термодинамики

- Сумма изменения внутренней энергии системы и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной) теплоте.

$$Q = \Delta U + W$$

Энтальпия

- Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевают работу против внешнего давления. Для изобарных процессов она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе из состояния 1 в 2 ($W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$)

- H – энтальпия

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$H = U + pV$$

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

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

- А в изохорном процессе? $Q_v = dU$

Вывод

- Тепловой эффект химической реакции возникает в результате изменения внутренней энергии U системы или энтальпии H

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

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

Термохимические расчеты

- Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении, поэтому энергетический (тепловой) эффект реакции оценивают изменением энтальпии
- Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q_p > 0$), называют экзотермическими. Реакции, в результате которых энтальпия увеличивается ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне ($Q_p < 0$), называют эндотермическими

Стандартные условия

- Давление 1 бар и произвольная температура

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{298}$, свободные энергии $\Delta_f G^\circ_{298}$ образования и энтропии S°_{298} веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль К
Ag(к.)	0	0	42,6
Ag ⁺ (р.)	105,5	77,1	72,6
AgBr(к.)	-100,7	-97,2	107,1
AgCl(к.)	-127,1	-109,8	96,1
AgI(к.)	-61,9	-66,4	115,4
AgNO ₃ (к.)	-124,5	-33,6	140,9
Ag ₂ O(к.)	-31,13	-11,25	120,96
Ag ₃ PO ₄ (к.)	-987,8	-895,4	258,2
Ag ₂ S(к.)	-32,79	-40,84	144,01
AgSCN(к.)	85,8	98,6	133,1
Ag ₂ (SO ₄)(к.)	-717,2	-619,6	200,0
[Ag(CN) ₂] ⁻ (р.)	269,03	301,7	201,3

Термохимические уравнения

- Указывают агрегатное состояние и аллотропную модификацию реагентов и продуктов



Стандартное состояние вещества

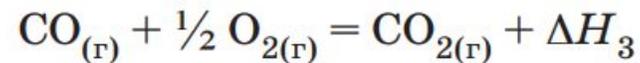
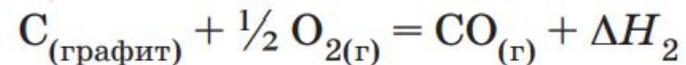
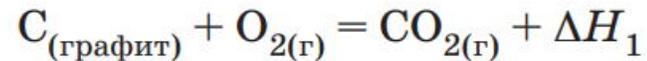
- Стандартное состояние вещества — наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях.
- графит, ромбическая сера, белый фосфор, кислород O₂, газообразный хлор, жидкий бром
- Стандартное состояние может быть отнесено к любой температуре.

Стандартная энтальпия образования

- Стандартной энтальпией (теплотой) образования ($\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -Q$) вещества называют энтальпию (теплоту) образования *1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях.*
- Согласно этому определению, **энтальпия (теплота) образования простого вещества при стандартных условиях равна нулю.**

Закон Гесса

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении (объеме) зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.



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

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\Delta H_2 = x)$$

$$x = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (при суммировании теплот образования учитывают молярные количества (число молей) веществ, участвующих в реакции):

$$Q = \sum_i n_i Q_i - \sum_j n_j Q_j$$

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j$$