

«Закономерности протеканий химических реакций»

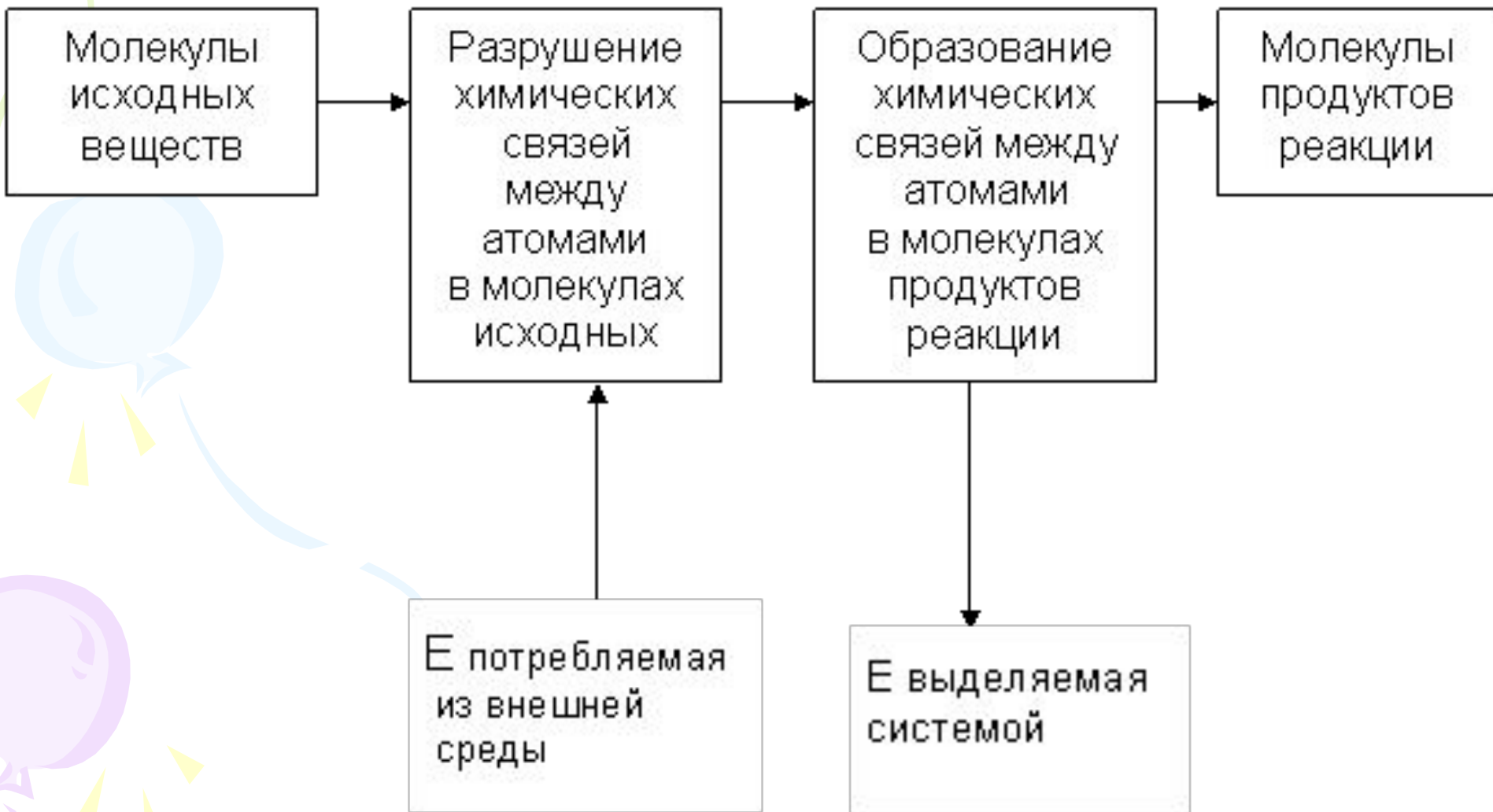


Химической системой называют группу веществ, находящихся в ограниченном объёме, всё, что окружает эту систему, составляет *внешнюю среду*.

Химические системы бывают *открытыми* (обмен с внешней средой веществом и энергией), *закрытыми* (обмен с внешней средой только энергией) и *изолированными* (никакого обмена с внешней средой).

При протекании многих химических реакций изменяется энергетическое состояние химической системы. Реакции горения, нейтрализации, взаимодействия металлов с кислотами сопровождаются выделением тепла; процесс растворения солей в воде чаще всего идёт с поглощением тепла; при работе аккумуляторов и гальванических элементов выделяется электрическая энергия; реакции фотосинтеза, люминесценции, фотоэффекта сопровождаются световыми эффектами; при взрывах химические процессы идут с выделением механической энергии. Возможность самопроизвольного перехода химической системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих процессов изучает **химическая термодинамика**.

Энергетику любого химического процесса схематично можно представить



Превращение веществ друг в друга сопровождается разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых в продуктах реакции.

На разрыв связи утрачивается энергия E_1 . При образовании новых связей выделяется энергия E_2 .

Если $E_1 > E_2 \Rightarrow$ происходит поглощение энергии.

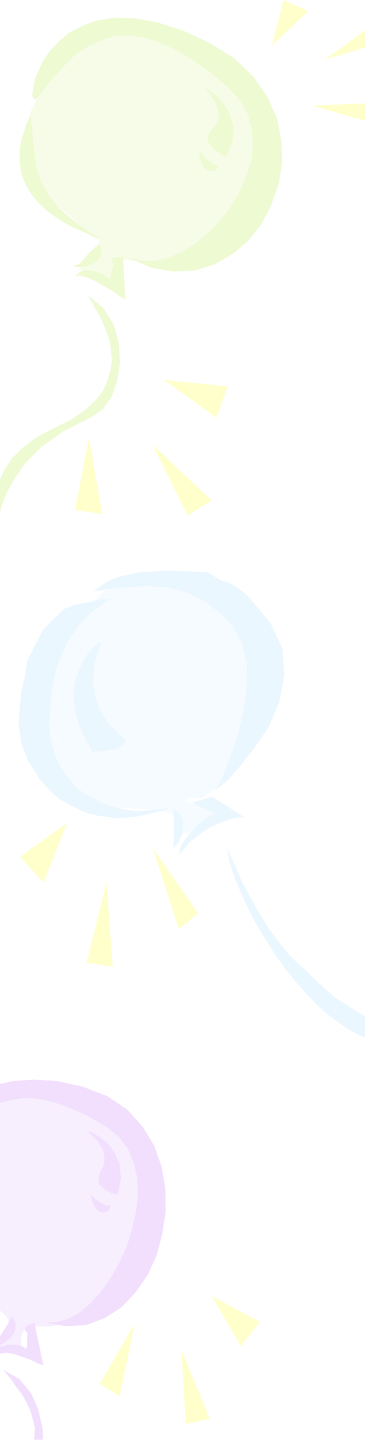
Если $E_1 < E_2 \Rightarrow$ энергия выделяется.

Например, она ($F_{\text{хим.}}$) может выделяться в виде тепла, света, лазер, электрической и механической энергий при взрыве её и т.д.

Кроме того, различные виды энергии могут превращаться в химическую. Чаще всего энергия выделяется или поглощается в виде тепла. Количество тепла, которое выделяется или поглощается в ходе химической реакции образуется **тепловым эффектом реакции** (Q , кДж/моль)

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется **термохимией или химической термодинамикой**.

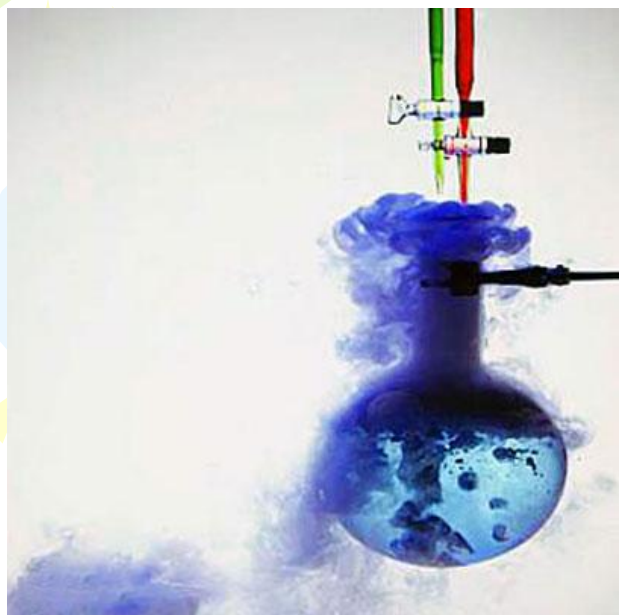
Реакции, протекающие с выделением тепла и энергии, называются **экзотермическими** ($Q > 0$) и напротив, реакции протекающие с поглощением тепла и энергии называются **эндотермическими** ($Q < 0$)



При постоянстве параметров внешней среды процессы бывают:

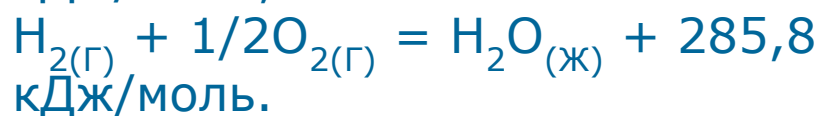
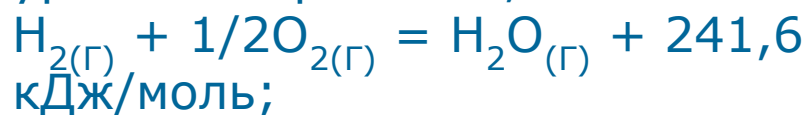
В **изохорном** процессе V (объём – const)

В **изобарном** процессе P (давление – const)



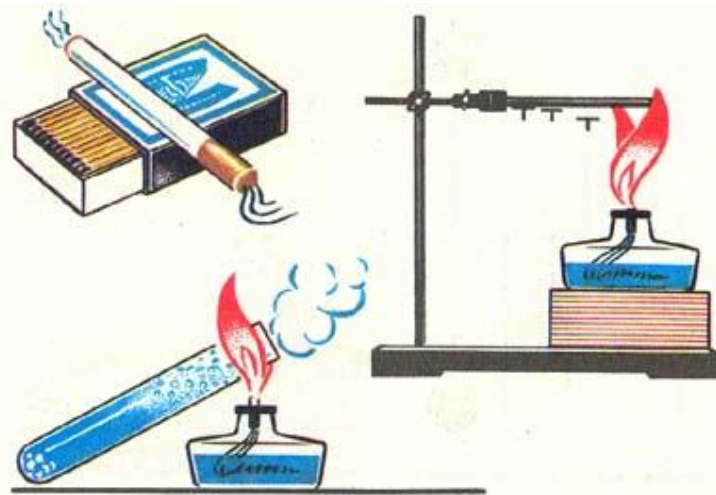
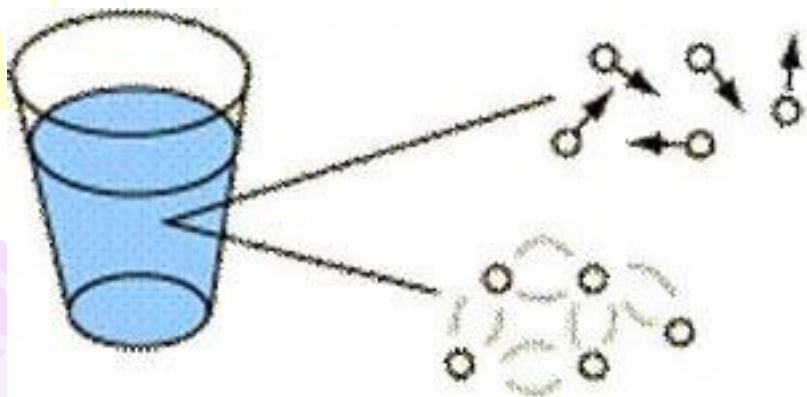
Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*, в них также отмечается агрегатное состояние веществ и допускаются дробные стехиометрические коэффициенты:

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ – обычная запись уравнения реакции;



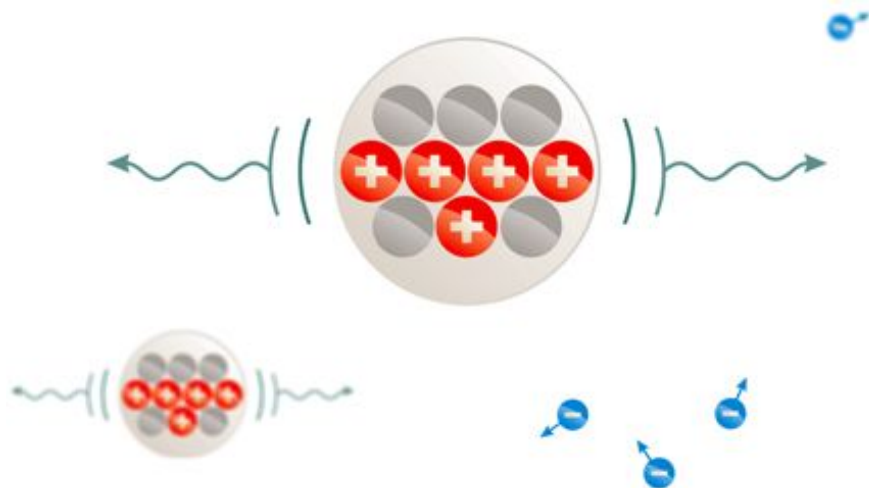
Величина и знак теплового эффекта Q процесса зависит от химической природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и начальной температуры процесса.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ (ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ)



Термодинамические свойства химической системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния:

- внутренняя энергия U**
- энтальпия H**
- энтропия S**
- энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал G**



Значения функций зависят от состава и внутреннего строения вещества, а также внешних условий: давления, температуры, концентрации.

Тот факт, что при реакциях окисления и горения, при реакциях нейтрализации энергия всегда выделяется, говорит о том, что ещё до реакции, вещества обладали запасом E .

E , скрытая в веществе и выделявшаяся при химических процессах, нуждается во внутренней E (U , кДж/моль).
Зависит от температуры и объёма. Различают U – потенциальную и U – кинетическую

$$U = U_{\text{пот}} + U_{\text{кин}}$$

$U_{\text{пот}}$ – энергия взаимодействия всех частиц вещества, обусловленная силами притяжения её отталкивания.

$U_{\text{кин}}$ – энергия движения элементарных частиц ядра, колебаний ядер атомов, движения электронов, молекул вещества.

Определить или рассчитать абсолютное значение U не представляется возможным, т.к. это нельзя экспериментально определить, но можно определить разницу (изменение U):

$$\Delta U = (U_1 - U_2)$$

Внутренняя энергия системы U – это её суммарная энергия, включающая энергию взаимодействия и движения молекул, атомов, ядер, электронов в атомах, внутриядерную и другие виды энергии, кроме кинетической E_k и потенциальной E_p энергии системы, как целого:

$$U_{\text{суммар}} = E_k + E_p$$

Абсолютную величину внутренней энергии измерить невозможно, однако, можно определить её изменение при переходе системы из начального в конечное состояние:

$$\Delta U = U_k - U_n$$

Пусть вещества (хим. системы) переходят из состояния U_1 в состояние U_2 . Допустим, при этом системы поглощают тепло, процесс будет эндотермическим.

Тогда тепло, поглощенное системой будет затрачиваться на совершение работы расширения

$$-Q = \Delta U + A_p$$

В изохорном состоянии при $V = \text{const}$ $A_{\text{расшир}} = 0$

Потому, в этом процессе $-Q_v = \Delta U$

Для экзотермических процессов $\Delta U < 0$

Для эндотермических $\Delta U > 0$

В изобарных условиях $A_p = p\Delta V$

Подставим значение работы в * и получим

$$-Q = \Delta U + p\Delta V \text{ — первый закон сохранения энергии. Начало термодинамики.}$$

Тепло, поглощенное системой затрачивается на приращение внутренней энергии ΔU и на совершение работы внешних сил.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ Е – ЭНЕРГИЯ НЕ МОЖЕТ НИ СОЗДАВАТЬСЯ НИ ИСЧЕЗАТЬ. ОНА МОЖЕТ ТОЛЬКО ПЕРЕХОДИТЬ ИЗ ОДНОЙ ФОРМЫ В ДРУГУЮ. ОНА НЕ ИСЧЕЗАЕТ БЕССЛЕДНО.

$$\begin{aligned} -Q &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ -Q &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

Сумма внутренней энергии и произведение давления на объём в термодинамике называется энтальпией.

$$H = U + pV$$

$-Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ – тепловой эффект при $p = \text{const}$ равен изменению энтальпии, но противоположен ей по знаку

Теплота образования сложных веществ

Изменение H при образовании одного моля сложного вещества из 1 моля простых веществ при стандартных условиях ($p=101,3$ кПа; $T=298\text{K}$) называется **теплотой образования**.

ΔH может принимать значение >0 и <0
 ΔH образование простых веществ $=0$. Чем более отрицательное значение $\Delta H^\circ_{298^\circ}$, тем больше выделяется тепла при образовании вещества, тем меньшим запасом энергии обладает образовавшееся вещество и тем оно более устойчиво. Если $\Delta H > 0$, то такое вещество является термодинамически неустойчивым.

Термохимические уравнения

Отличаются от обычных по 3 признакам



***Указывают фазовый состав веществ (г., жид., тв.), аллотропную модификацию**

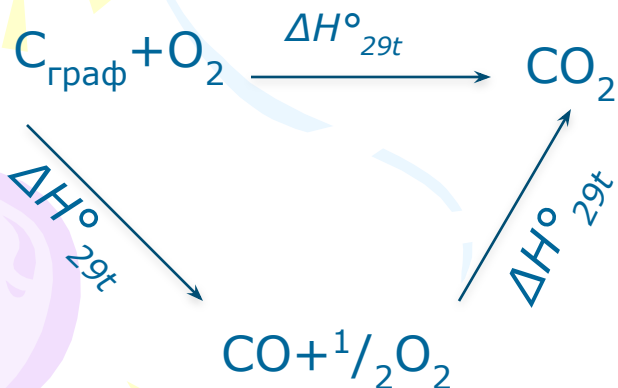
***Дробные коэффициенты перед формулами исходных веществ, чтобы отнести ΔH к 1 моль продукта**

***Указывают тепловой эффект реакции**

Термохимические расчёты. Закон Гесса.

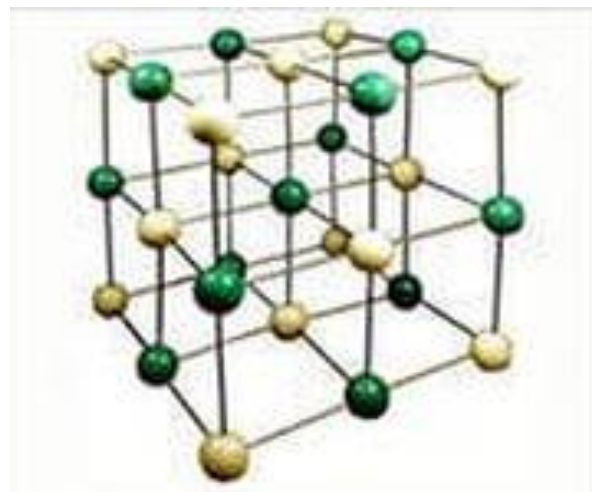
Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г. И. Гессом. Этот принцип, известный под названием закона Гесса и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.



$$\Delta H^\circ_{29t} = \Delta H^\circ_{29t(1)} + \Delta H^\circ_{29t(2)}$$

Следствие из закона Гесса: энтальпия химических реакций равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.



Направленность химических процессов

**В ПРИРОДЕ ВСЕ ПРОЦЕССЫ
ПРОТЕКАЮТ В СТОРОНУ
УМЕНЬШЕНИЯ ЭНЕРГИИ.**

ПРИНЦИП БЕРТЛО (1867)

**Химические реакции
самопроизвольно протекают в
сторону выделения тепла**

Однако, исследования, проведенные после Бертло показали, что без затрат энергии могут протекать и эндотермические реакции. Для суждения о направлении процесса была введена термодинамическая функция состояния системы S – энтропия – это рассеянное тепло – мера беспорядка системы.

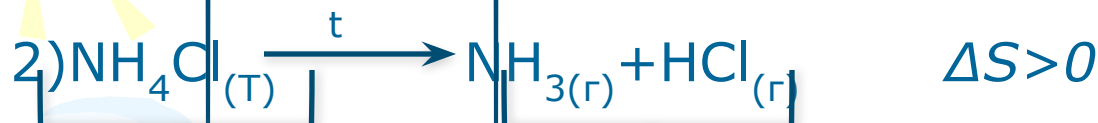
В отличие от H – S можно измерить и рассчитать. S является функцией состояния системы => для неё можно применить 2-е следствие из закона Гесса

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх.вещ-в}}$$

ΔS приблизительно можно оценить по уравнению реакции



2 моль газа 2 моль газа



0 моль 2 моль



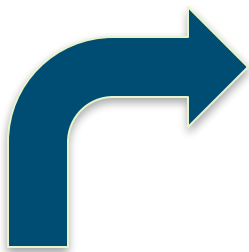
1 моль

0 моль

То есть самопроизвольно без затрат энергии протекают реакции, для которых $\Delta S > 0$ и $\Delta H < 0$

Энергия Гиббса

Американский ученый Гиббс установил, что чем больше разница между энтальпийным и энтропийным факторами, тем дальше система находится от состояния равновесия и тем интенсивнее протекает химический процесс. Разницу между $T\Delta S$ и ΔH Гиббс предложил назвать изобарно-изотермическим потенциалом. В честь учёного потенциал называют энергией Гиббса.



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

Изобарно-изотермический потенциал,
измеренный при н.у.