«Закономерности протеканий химических реакций»

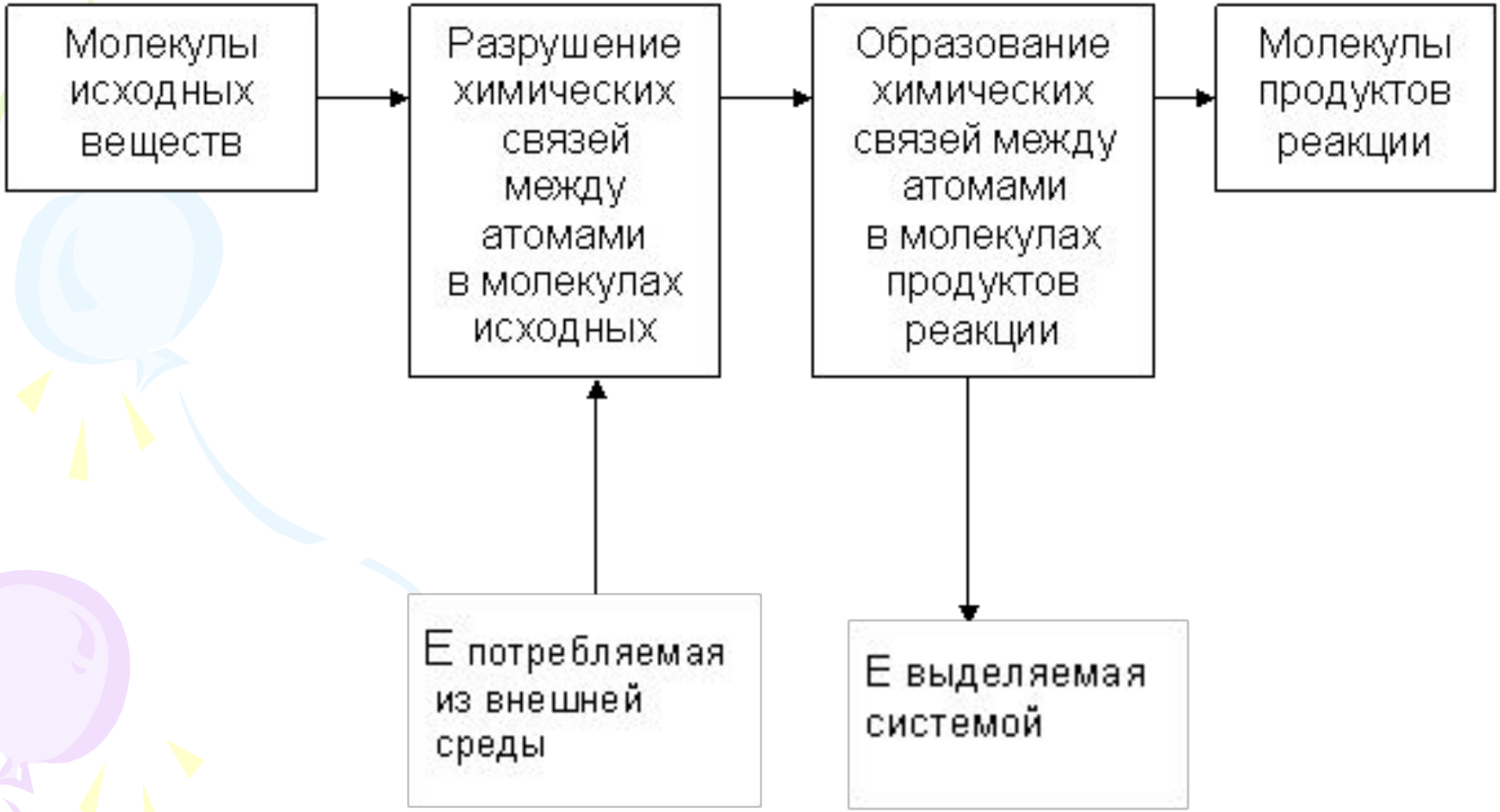
Химической системой называют группу веществ, находящихся в ограниченном объёме, всё, что окружает эту систему, составляет *внешнюю среду.*

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 пред ставить



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 $E_1 > E_2 =>$ происходит поглощение энергии.

Если $E_1 < E_2 =>$ энергия выделяется.

Например, она ($F_{хим.}$) 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)

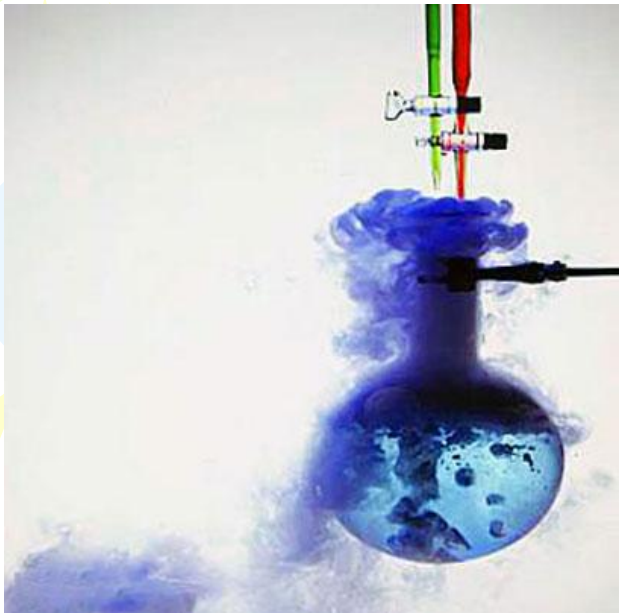
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется ***термохимией или химической термодинамикой.***

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

ЗАМЕЩЕНИЯ
ОБМЕНА
РАЗЛОЖЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЯ
ПО ЧИСЛУ И СОСТАВУ ИСХОДНЫХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ
С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
ПО ИЗМЕНЕНИЮ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
ПО ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ
БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ
ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ
ПО ПРИЗНАКУ ОБРАТИМОСТИ
ОБРАТИМЫЕ
НЕОБРАТИМЫЕ

При постоянстве параметров
внешней среды процессы бывают:

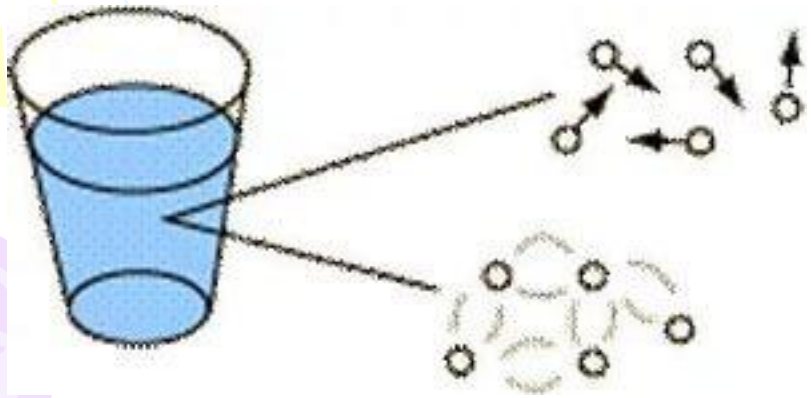
В ***изохорном*** процессе V (объём – const)
В ***изобарном*** процессе P (давление – const)

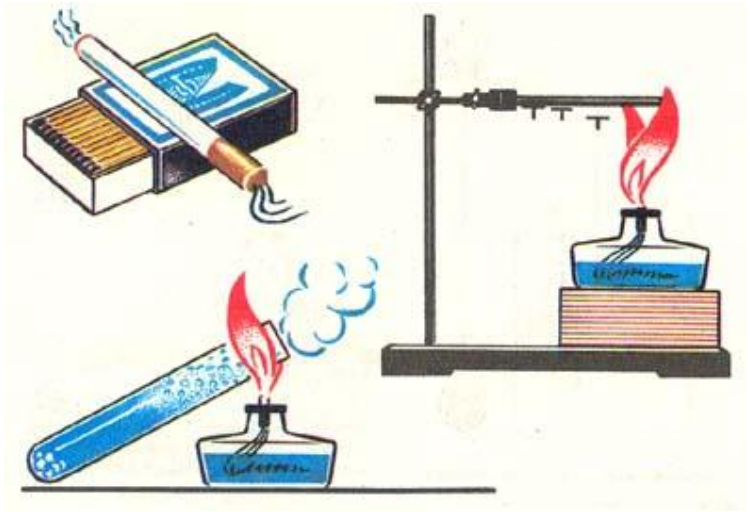


Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются *термохимическими*, в них также отмечается агрегатное состояние веществ и допускаются дробные стехиометрические коэффициенты:
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ – обычная запись уравнения реакции;
$H_{2(Г)} + 1/2O_{2(Г)} = H_2O_{(Г)} + 241,6$ кДж/моль;
$H_{2(Г)} + 1/2O_{2(Г)} = H_2O_{(Ж)} + 285,8$ кДж/моль.

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

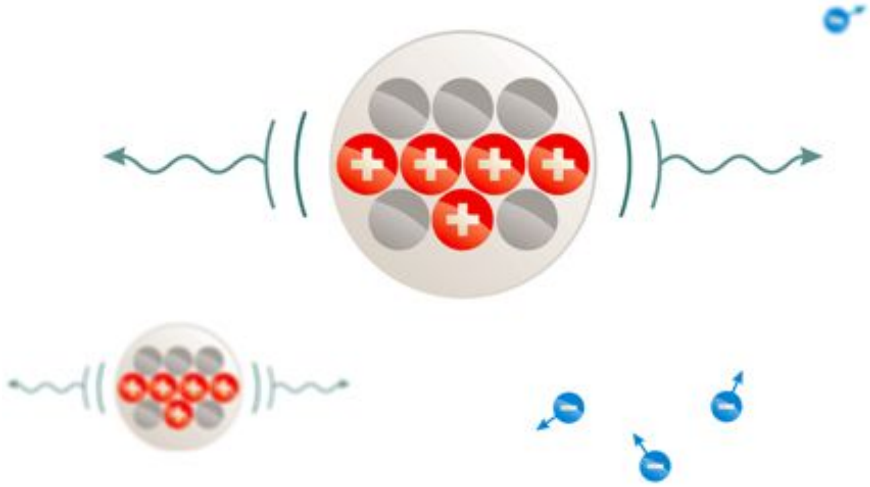
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ (ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ)





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 Е.

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

$$U = U_{пот} + U_{кин}$$

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

$U_{кин}$ - 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):

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

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

$$U_{суммар} – E_к - E_п$$

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

$$\Delta U = U_k - U_н$$

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=const $A_{расшир}$ =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

$$-Q = \Delta U + p\Delta V$$ ***–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.

$$-Q=(U_2 - U_1)+p(V_2 - V_1)$$
$$-Q=(U_2+pV_2) -(U+pV_1)$$

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 р – const равен изменению энтальпии, но противоположен ей по знаку

Теплота образования сложных веществ

Изменение Н при образовании одного моля сложного вещества из 1 моля простых веществ при стандартных условиях (р=101,3 кПа; Т=298К) называется теплотой образования.

ΔН может принимать значение >0 и <0
ΔН 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 ΔН>0, то такое вещество является термодинамически неустойчивым.

Термохимические уравнения

Отличаются от обычных по 3 признакам

$H_2+Cl_2=2HCl$ – химическое уравнение

$^1/_2H_{(2)}+^1/_2Cl_{(2)}=HCl_{(2)}$ ΔH= -93 $^{КДж}/_{моль}$

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

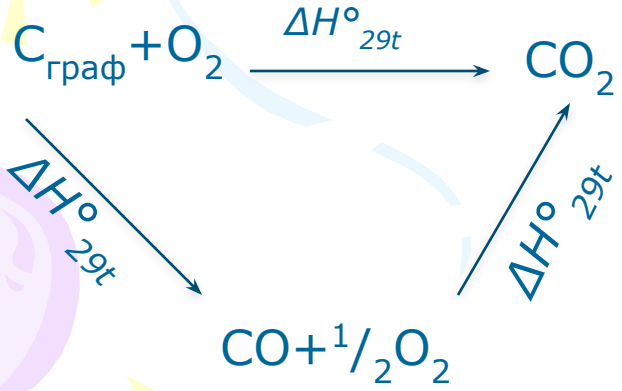
***Дробные коэффициенты перед формулами исходных веществ, чтобы отнести *ΔH* к 1 моль продукта**

***Указывают тепловой эффект реакции**

Термохимические расчёты. Закон Гесса.

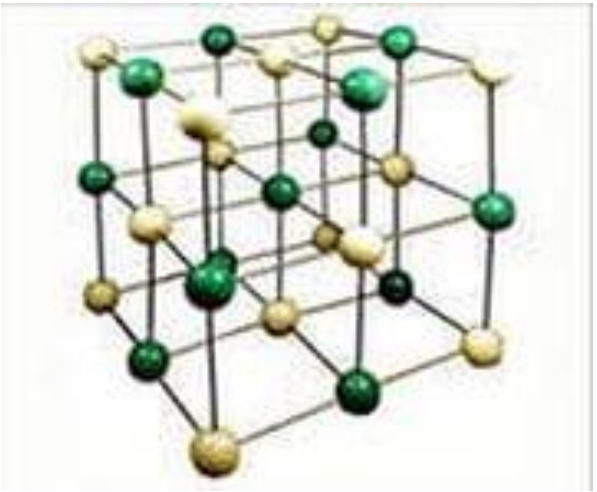
Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. русским химиком акад. Г. И. Гессом. Этот принцип, известный под названием закона Гесса и являющийся частным случаем закона сохранения энергии, можно сформулировать так:

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



$$\Delta H°_{29t}=\Delta H°_{29t(1)}+\Delta H°_{29t(2)}$$

Следствие из закона Гесса*: *энтальпия химических реакций равна сумме энтальпий образования продуктов реакций 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 – мере 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

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

ΔS приблизительно можно оценить по уравнению реакции

1) $H_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$ *ΔS=0*

2моль газа 2 моль газа

2) $NH_4Cl_{(Т)} \xrightarrow{t} NH_{3(г)} + HCl_{(г)}$ *ΔS>0*

0 моль 2 моль

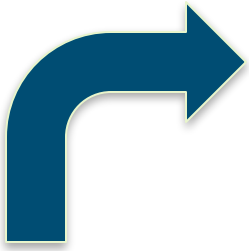
3) $CaO_{тв} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(тв)}$ *ΔS<0*

1моль 0 моль

То есть самопроизвольно без затрат энергии протекают реакции, для которых *ΔS>0 и ΔH<0*

Энергия Гиббса

Американский ученый Гиббс установил, что чем больше разница между этальпийным и энтропийным факторами, тем дальше система находится от состояния равновесия и тем интенсивнее протекает химический процесс, Разницу между TΔS 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.