

Терминдер

- Термохимиялық теңдеу
- Жылу эффектісі
- Энтальпия $-\Delta H$
- Түзілу энтальпиясы
- Жану энтальпиясы
- Гесс заңы және оның 3 салдары
- $4P(қ) + 5O_2(г) = 2P_2O_5(қ) + 3010 \text{ кДж}$
- $CaCO_3(қ) = CaO(қ) + CO_2(г) - 152 \text{ кДж}$
- Энтальпия – тұрақты қысымда жылуға айналдыруға болатын энергия
- Жылу эффектісі мен энтальпия мәндерінің таңбасы қарама қарсы болады
- Энтальпияның стандартты күйі- ΔH^0 - стандартты жағдайда беріледі: температура 25градус Цельсий немесе 298 К, 1 атмосфералық қысым.

- Түзілу энтальпиясы – 1 моль күрделі зат жай заттардан түзілгенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері
- $4P(к)+5O_2(г)=2P_2O_5(к)+3010$ кДж
- $\Delta H(f) 3010/2= 1505$ кДж/ моль
- Жану энтальпиясы- 1 моль зат (жай немесе күрделі) жанғанда бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері.
- $\Delta H(жану)P=3010/4= 752,5$ кДж/моль

- $\Delta H^0 = m * c * \Delta T$
- m- реагенттердің массасы
- C-жылу сыйымдылығы
- ΔT - (K) температуралардың айырмасы
- Жай заттардың түзілу энтальпиясы үнемі нөлге тең.

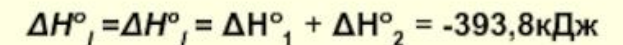
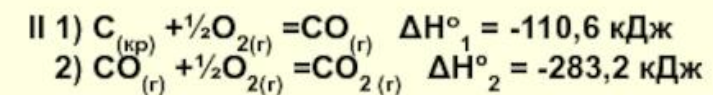
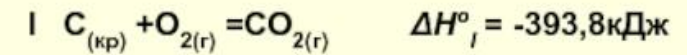
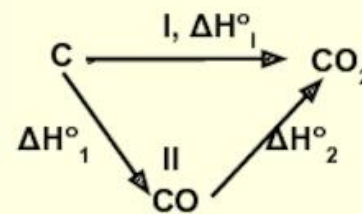
- **Гесс заңы**- химиялық реакцияның жылу эффектісі оның жүру жолына тәуелсіз, өнім мен реагенттердің энергетикалық күйлерінің айырмасымен анықталады.



1802-1850

Закон Гесса (Г.И.Гесс, 1840)

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



Гесс заңының 1-салдарына есеп



- -82,9 0 -393,5 -241,8

- кДж/моль

- ΔH -?

- $$\sum (\Delta H^0) = 12 * (-393,5) + 6 * (-241,8) - 2 * (-82,9) + 15 * 0 = (-40722 - 1450,8) - 165,8 = -6007 \text{ кДж}$$

- $\Delta H_{x.p} = -6007 \text{ кДж}$

- **1-салдар. Реакцияның энтальпиясы өнім мен реагенттердің түзілу энтальпияларының айырмасына тең.**

- $$\Delta H^0 = \sum n \cdot \Delta_f \Delta H^0 (\text{өнім.}) - \sum n \cdot \Delta_f \Delta H^0 (\text{реагент})$$

- Мұнда n – заттың мөлшері (заттың алдындағы коэффициент);

- ΔH^0

Есептер

№1 есеп.

ΔH^0	CH ₄	CH ₃ Cl(г)	HCl(г)
кДж/моль	-74,9	-82	-91,8

CH₄ (г)+Cl₂(г)=CH₃Cl(г)+HCl(г) теңдеуінің энтальпиясын есептеңіздер. Бұл қандай реакция (экзотермиялық, эндотермиялық)? Реакцияның жылу эффектісі нешеге тең болады?

№2 есеп

Fe₂O₃ (к)+3CO(г)=2 Fe(к)+3 CO₂(г) теңдеуінің энтальпиясын есептеңіздер.

ΔH^0	Fe ₂ O ₃	CO(г)	CO ₂ (г)
кДж/моль	-822.2	-110.5	-393.5

№3 есеп

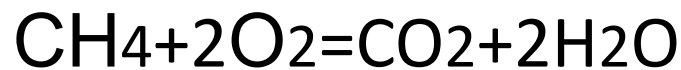
CH₄ (г)+H₂O(г)=CO(г)+3H₂(г) теңдеуінің энтропиясын есептеңіздер.

ΔS^0	CH ₄ (г)	H ₂ O(г)	CO(г)	H ₂ (г)
Дж/моль*К	186.2	188.7	197.5	130.5

Гесс заңының 1-салдарына №2-есеп

- Фосфин жанғанда фосфор ангидридi мен су түзіледі. Сонымен қатар 2452,8 кДж жылу бөлінеді. Фосфиннің түзілу жылуын есептеңіз.
- $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $-2452,8 = (-1542,9 + 3 * (-285,9)) - 2 * \Delta H_f(\text{PH}_3)$
- $-2452,8 = -2400,6 - 2x$
- $52,2 = 2x$
- $x = 26,1 \text{ кДж/моль}$
- Оң сан шықты, яғни фосфиннің түзілуі эндотермиялық реакция
- $\Delta H^0 \text{P}_2\text{O}_5 (f) = 1542,9 \text{ кДж/моль}$
- $\Delta H^0 \text{H}_2\text{O}(f) = 285,9 \text{ кДж/моль}$
- Фосфиннің түзілу жылуын есептеңіз.
- *Бұл жерде сандар жылу ретінде берілгендіктен энтальпияны жазғанда қарама-қарсы таңбамен жазамыз.*

Гесс заңының 3-салдары



С мен С, Н₂ мен Н₂ қысқарады.

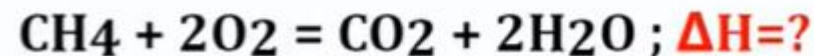
$$\Delta H_{\text{х.р}} = 74,85 + (-393,51) + (-483,62) =$$

$$74,85 + (-877,11) = -802,26 \text{ кДж/моль}$$

3-салдар. Реакцияның термохимиялық теңдеуін қосуға, азайтуға, көбейтуге және бөлуге болады, реакция қайтымды болмаса да теңдеуді оннан солға қарай жазуға болады.

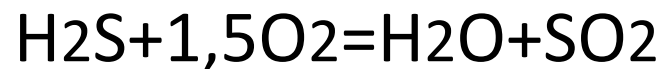
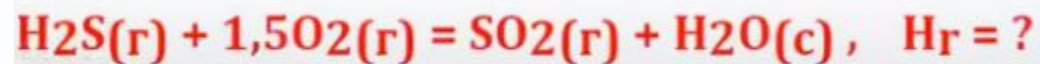
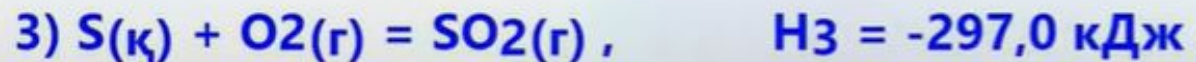
3 мысал.

МЕТАННЫҢ ЖАНУ ТЕҢДЕУІНІҢ ЖЫЛУ ЭФФЕКТИСІН ЕСЕПТЕҢІЗ.



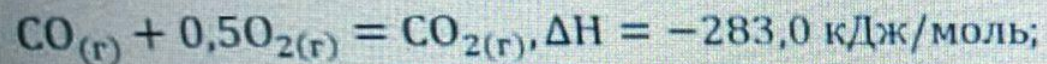
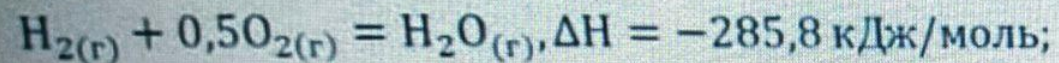
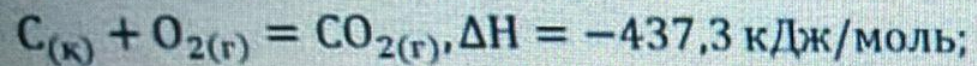
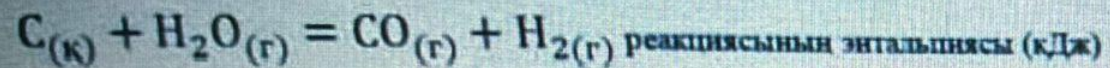
Гесс заңының 3- салдарына мысал

Төменде берілген химиялық реакция теңдеулерін қолданып, күкіртсутектің (H_2S) жану жылуын есептеңіз.



$$\Delta H_{\text{х.р}} =$$

$$\Delta H_4 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 20,17 + (-286,0 + (-297,0)) = 20,17 + (-583) = -562,83 \text{ кДж/моль}$$



A) -335,4

B) 440,1

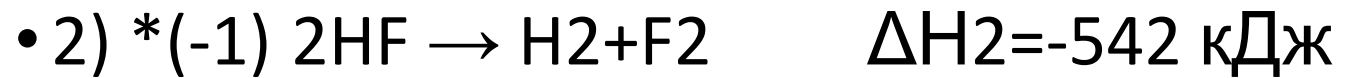
C) 131,5

D) 434,5

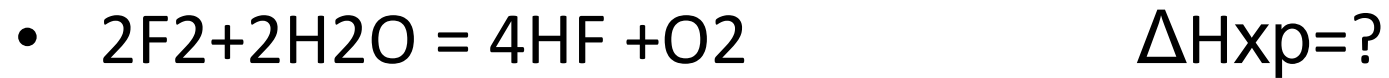
E) -1006,1

Мысал №1

• Берілгені:



•

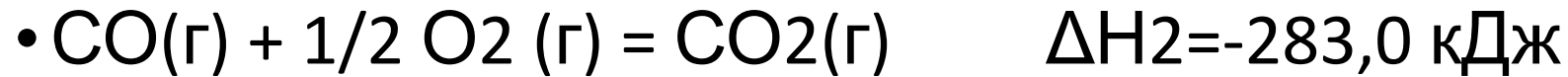
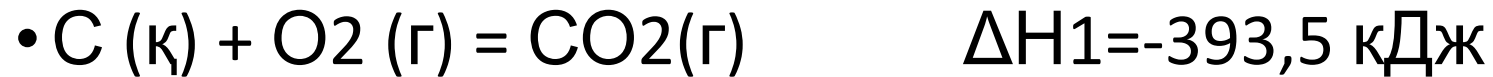


Шешуі:

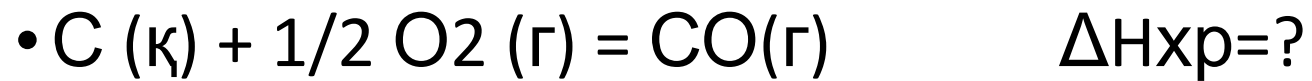
- $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ $\Delta\text{H}_1 = -572 \text{ кДж}$
- $2\text{H}_2 + 2\text{F}_2 \rightarrow 4\text{HF}$ $\Delta\text{H}_2 = 1084 \text{ кДж}$
- ---
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$
- $\Delta\text{H}_{\text{жалпы}} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2$ $\Delta\text{H}_{\text{хр}} = -512 \text{ кДж}$

Мысал №2

• Берілгені:

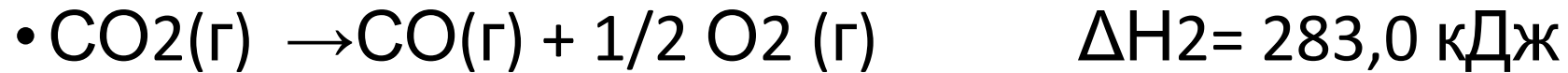
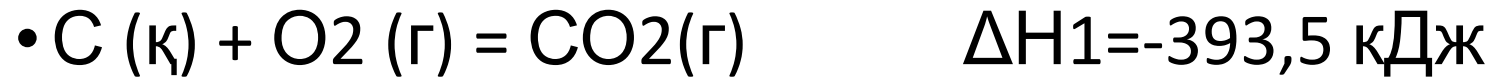


•

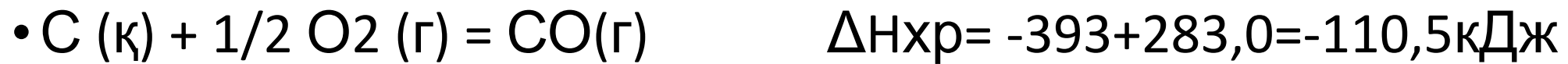


Шешуі:

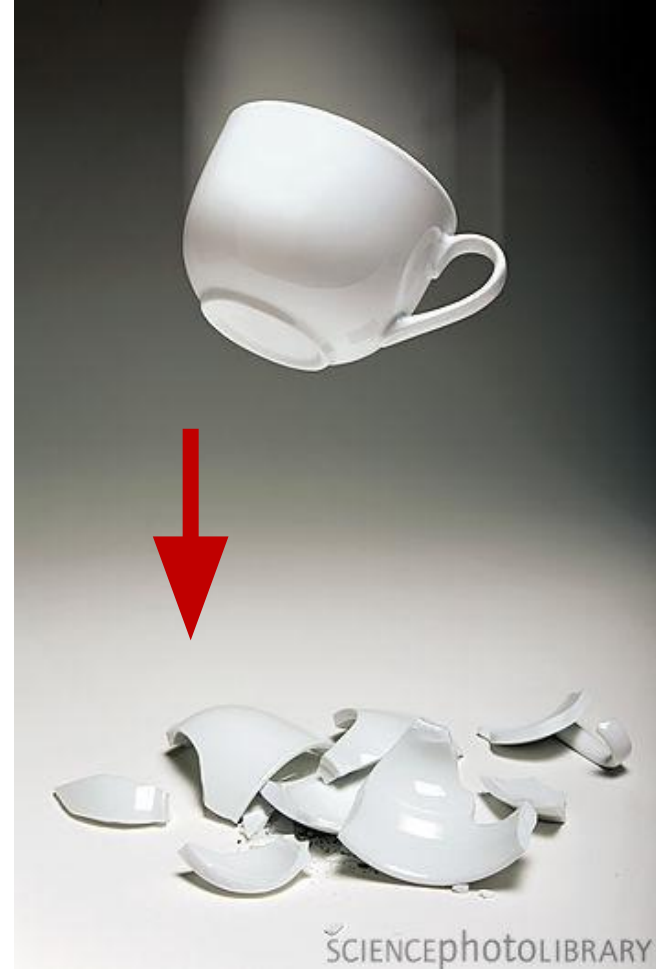
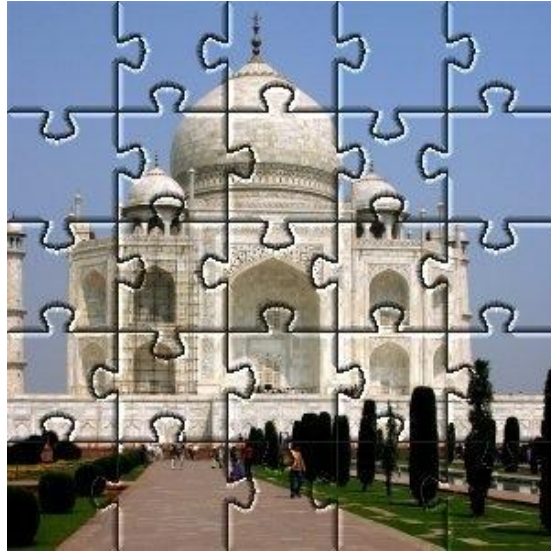
•



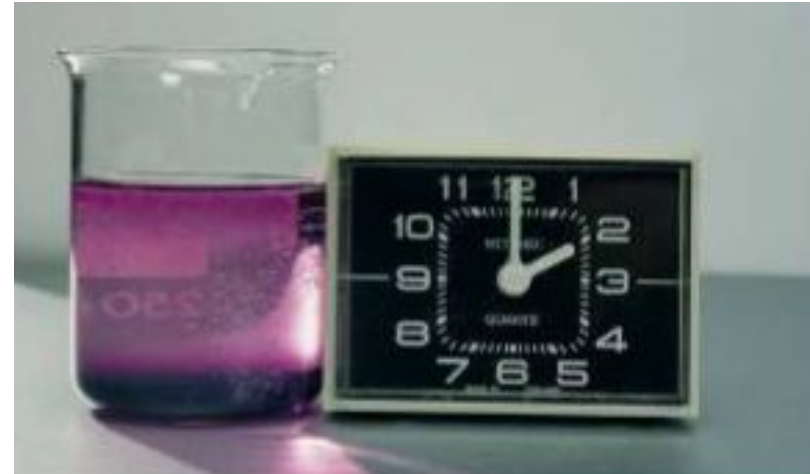
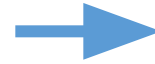
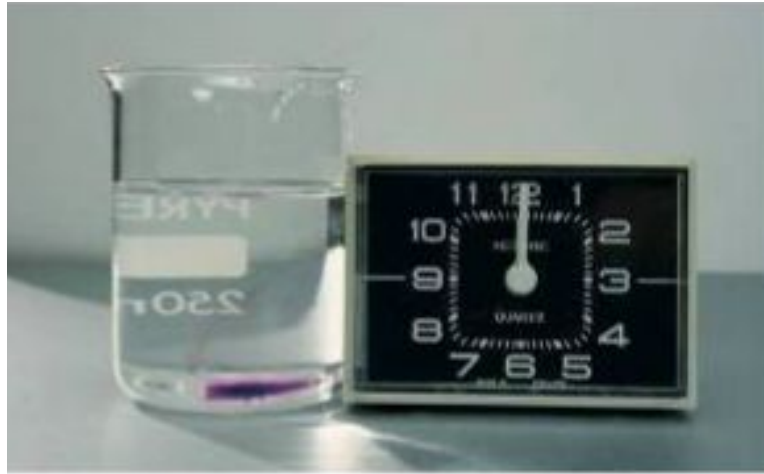
•



Суреттерді не байланыстырады?

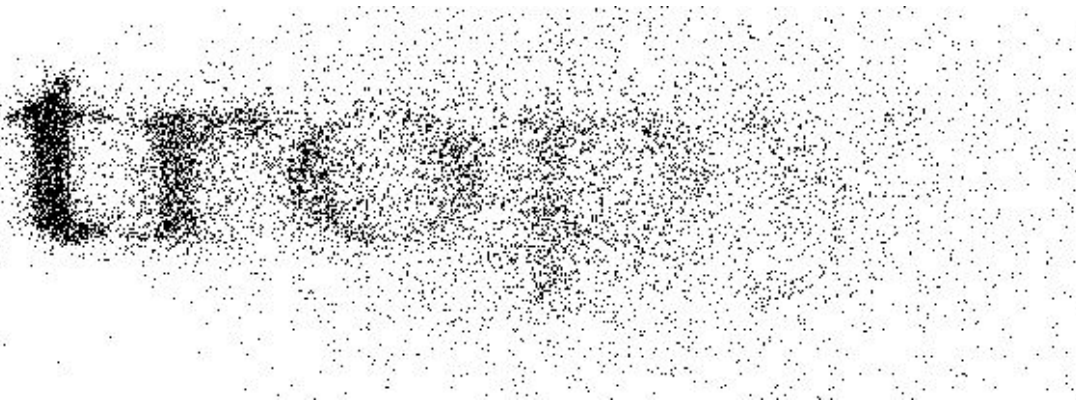


Суреттерді не байланыстырады?



«Р е т с і з д і к»

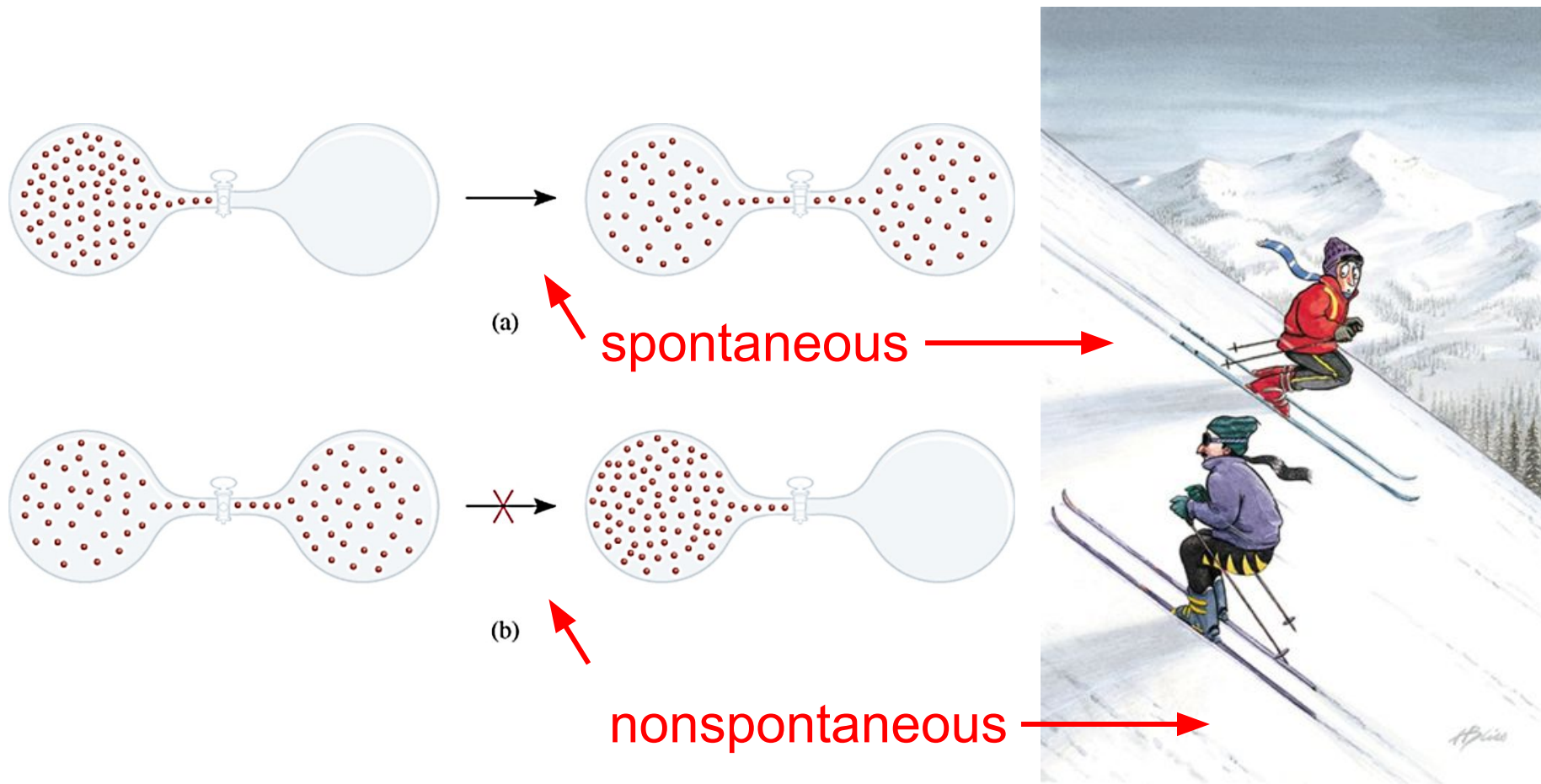
en



Өздігінен жүретін және өздігінен жүрмейтін процесстер (спонтанды, спонтанды емес)

- Өздігінен жүретін және өздігінен жүре алмайтын құбылыстар бар (мысалдар келтіріңіздер).
- **Өздігінен жүретін процесстер (спонтанды)** – сыртқы күштің әсерінсіз жүретін үрдістер.
- **Өздігінен жүрмейтін процесстер (спонтанды емес)** – қандай да бір сыртқы күштің әсерінен, яғни сыртқы энергияның жұмсалыуымен жүретін үрдістер.

Өздігінен жүретін және өздігінен жүрмейтін процесстер (спонтанды, спонтанды емес)



Өздігінен жүретін және өздігінен жүрмейтін процесстер (спонтанды, спонтанды емес)

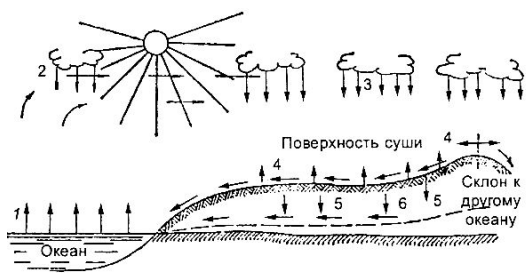
Спонтанды (өздігінен жүретін)



1. Тастың таудан құлауы



2. Терімдің таттануы

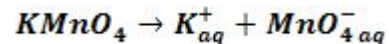


3. Судың айналымы

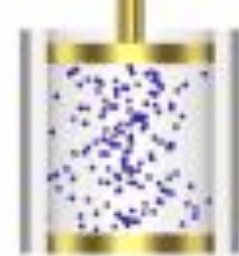


4. Газдар мен сұйықтықтардағы диффузия

5. Электролиттердің сулы ерітіндіде иондарға ыдырауы:



Спонтанды емес (өздігінен жүрмейтін) процесстер

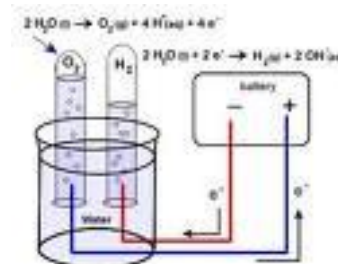


1. Газдың сығылуы

Тіршілік процесстер



2. Тоңазытқыштың жұмысы



3. Судың электролизі



4. Доңғалақты насоспен үрлеу

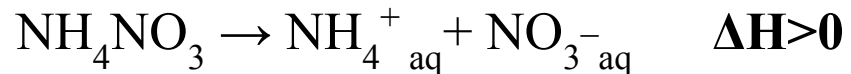
Процесстің спонтанды болатын/болмайтындығын қалай анықтауға болады? Ол тек энтальпиялық факторға тәуелді ме?

- Бертелло -Томсен принципі (19 ғасырдың ортасы) бойынша өздігінен тек экзотермиялық реакциялар жүреді:

$A + B \rightarrow AB \quad \Delta H < 0$ (мысалы, *сутек пен оттектен судың түзілуі; метанның жануы*)

$A + B \rightarrow C + D \quad \Delta H < 0$ (мысалы, *бейтараптану реакциясы, т.с.с*)

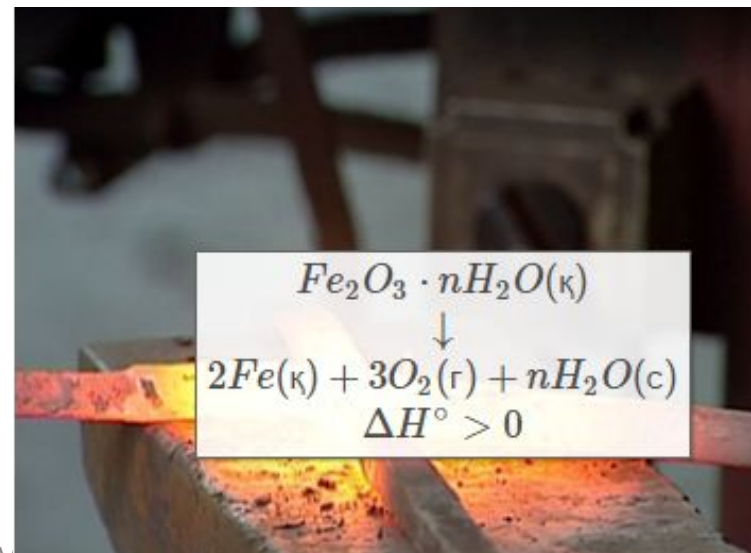
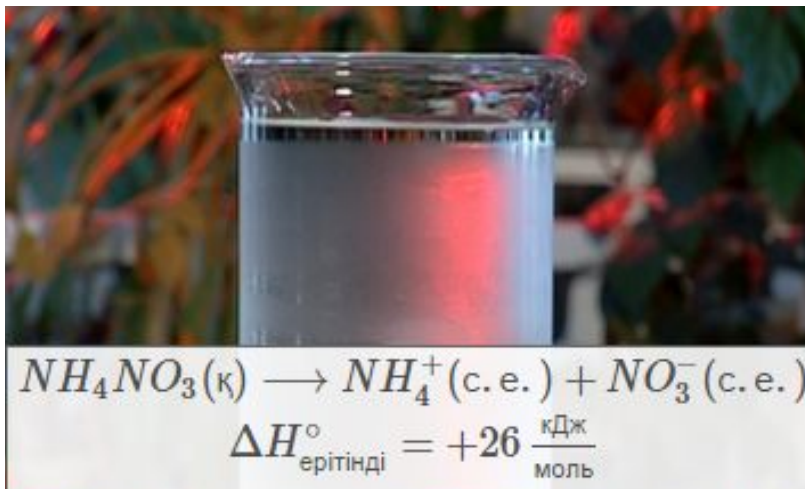
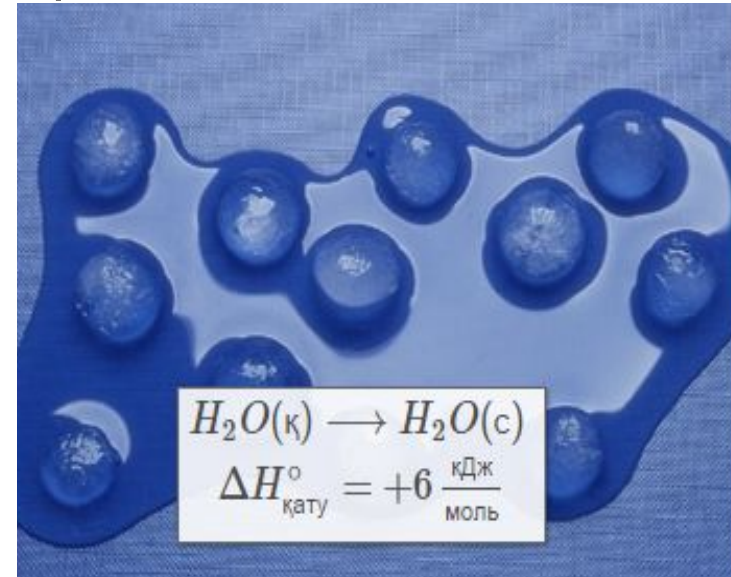
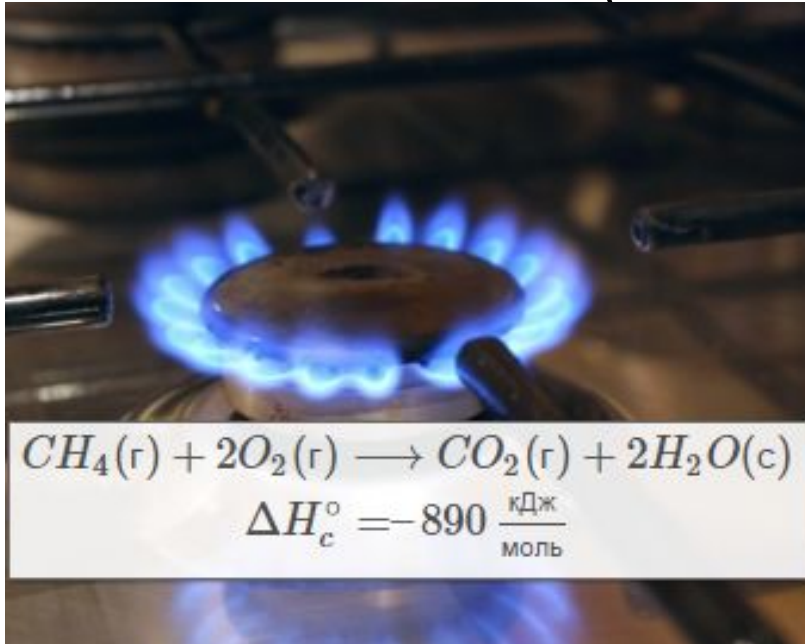
- Иә, 95% барлық қайтымсыз процесстер үшін бұл принцип сақталады, алайда 5% реакцияларда керісінше тәуелділік байқалады, мысалы:



Мұздың еруі $\Delta H > 0$

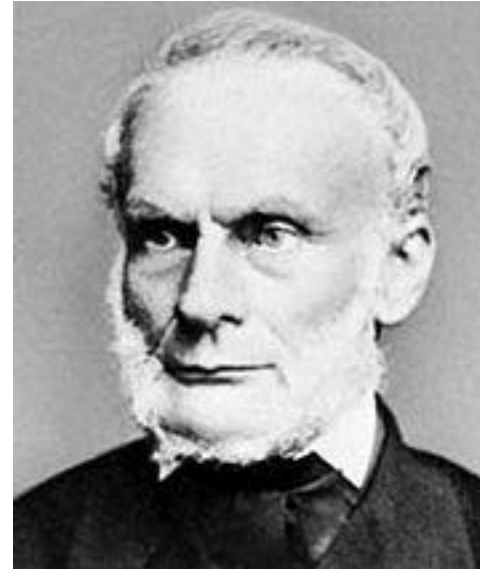
- Яғни, егер жүйе ретсіздік күйге келсе, эндотермиялық процесстер де спонтанды жүре алады.
- Сонымен, жүйенің тек жылуды сіңіру немесе бөле алатындығы жайлы ақпараты (**энтальпиялық фактор**) арқылы ғана кез келген процесстің жүре алу мүмкіндігі туралы айта алмаймыз.
- **Энтропиялық факторды** да ескеру керек

Спонтанды жүретін процесстердің кейбір мысалдары (энтальпия мәндері)



Энтропия

- 1865 жылы **Рудольф Клаузиус** алғашқы рет осы түсінікті енгізген.
- Реттілігі жоғары күйден **реттілігі төмен** күйге ауыса жүретін физикалық немесе химиялық өзгерістер спонтанды түрде жүреді. Бұл бақылау жүйедегі және оның айналасындағы жалпы өзгеріске қатысты.
- *Жүйедегі ретсіздік деңгейінің өлшемі энтропия деп аталады, белгіленуі «S»*
- Энтропия – оқшауланған жүйелер үшін процестің жүру мүмкіндігін, бағытын көрсететін негізгі белгі



Clausius, Rudolf Julius Emanuel
1822-1888

ent



Solid



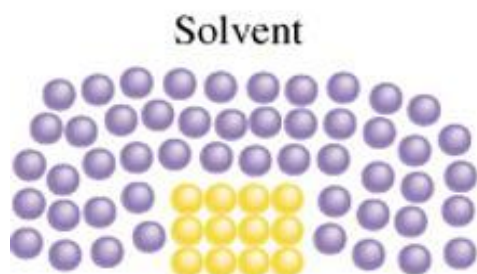
Liquid



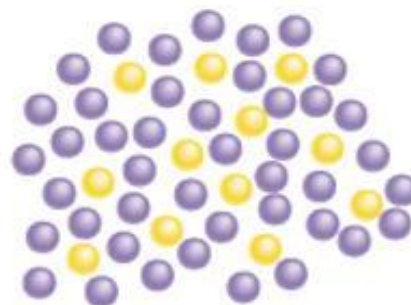
Liquid



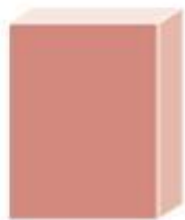
Vapor



Solute



Solution



System at T_1



System at T_2 ($T_2 > T_1$)

**Энтропия артады
($\Delta S > 0$)**

Дұрыс жауап

100°C-тағы сұйық су

100°C-тағы су буы

55°C-тағы сұйық этанол

25°C-тағы сұйық этанол

ауамен араласқан,
колбаны толтырып тұрған
бром буы

ауамен толтырылған
колбаның төменгі
бөлігіндегі бром буы

қатты натрий хлориді

натрий хлоридінің сұйық
ерітіндісі

-39°C-тағы сұйық сынап

-39°C-тағы қатты сынап

бір ұшы 50°C-қа дейін
қыздырылған, екінші ұшы
0°C-қа дейін суытылған
металл пластинка

біркелкі 25°C
температурадағы металл
пластинка

Кейбір элементтер мен қосылыстардың стандартты энтропия мәндері S^0_{298}

- Заттың 298 К (25 °С) және 100 кПа стандартты жағдайда анықталған энтропиясы *стандартты энтропия* деп аталады және қысқаша S°_{298} немесе жай S° түрінде жазылады.

Қосылыс	S^0_{298} (Дж/К*моль)
HCl(г)	187
H ₂ O(с)	70
H ₂ O(г)	189
H ₂ O ₂ (с)	110
N ₂ O ₄ (г)	304
NH ₃ (г)	192
NO ₂ (г)	240
NaCl(к)	72
NaCl(с.е.)	116
NH ₄ NO ₃ (к)	151
NH ₄ NO ₃ (с.е.)	260
CH ₄ (г)	186
CO ₂ (г)	214
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	209

Элемент	S^0_{298} (Дж/К*моль)
H ₂ (г)	131
O ₂ (г)	205
N ₂ (г)	193
Cl ₂ (г)	223
He(г)	126
Ne(г)	146
C(к,алмас)	2.4
C(к,графит)	5.7
S(к)	32

Химиялық реакцияның стандартты ЭНТРОПИЯ ӨЗГЕРІСІН ЕСЕПТЕУ

Физикалық және химиялық процестердегі стандартты энтропия өзгерісін өнімдер мен реагенттердің жалпы энтропияларының айырмасы ретінде есептеуге болады

$$\Delta S^0_{\text{реак}} = \Sigma \Delta S^0(\text{өнімдер}) - \Sigma \Delta S^0(\text{реагенттер})$$

$\Delta S^0_{\text{реак}}$ – реакцияның стандартты энтропия өзгерісі

$\Sigma \Delta S^0(\text{өнімдер})$ – барлық өнімдердің стандартты энтропияларының қосындысы

$\Sigma \Delta S^0(\text{реагенттер})$ – барлық реагенттердің стандартты энтропияларының қосындысы

Энтропия

- Термодинамикалық **жабық жүйеде** энтропия өздігінен жүретін процесстердің жүру бағытын сипаттайды.

- Клаузиус теңсіздігі $dS \geq \frac{dQ}{T}$

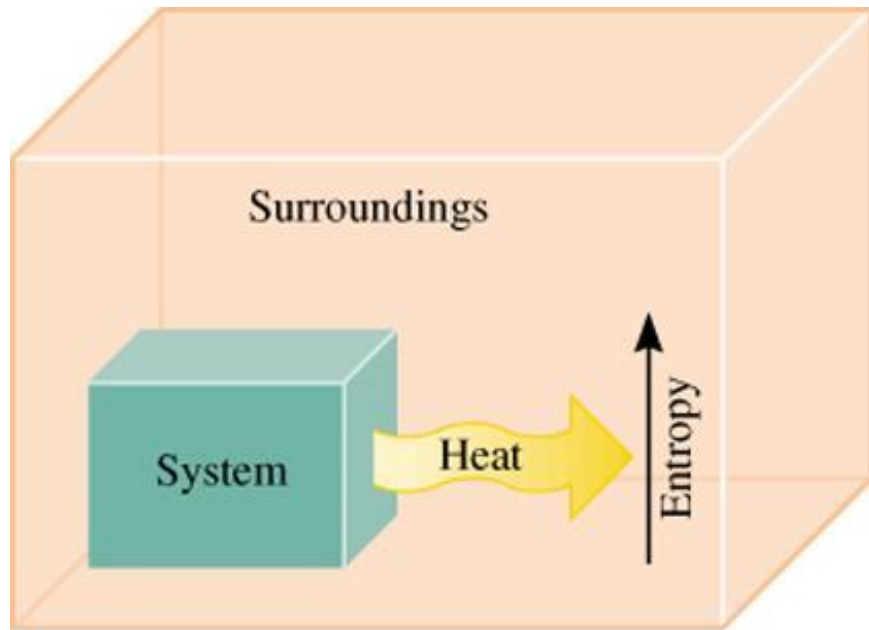
- **Қайтымды үрдістер үшін энтропия тұрақты** болып қалады

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- **Қайтымсыз үрдістер үшін энтропия өзгерісі** әрдайым оң мәнді қа

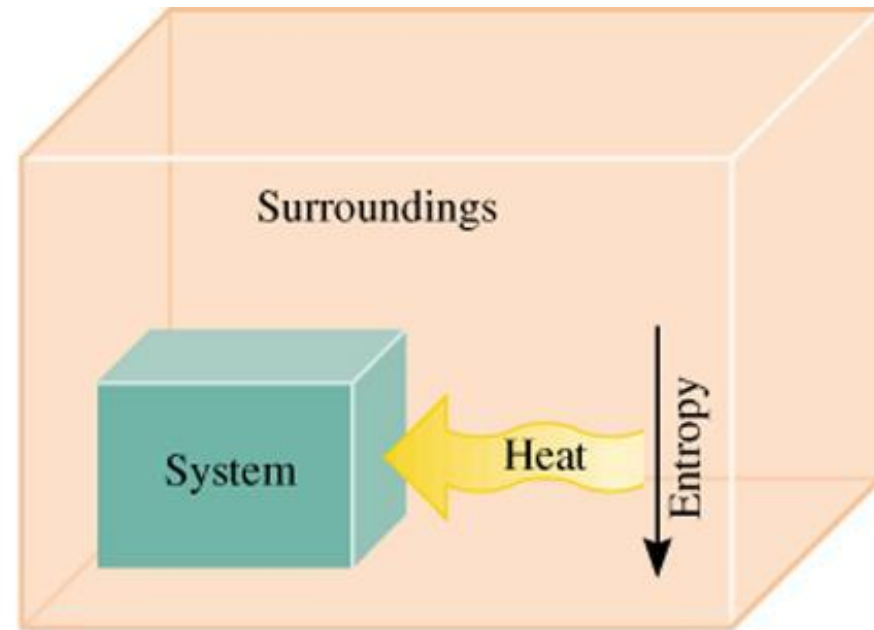
$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Қоршаған ортаның энтропия өзгерісі ($\Delta S_{\text{қорш. орта}}$)



Exothermic Process

$$\Delta S_{\text{surr}} > 0$$



Endothermic Process

$$\Delta S_{\text{surr}} < 0$$

қоршаған ортаның энтропия өзгерісі.

Жалпы энтропия өзгерісі.

$$\Delta S^{\circ}_{\text{қорш. орта}} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{реак.}}}{T}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{жалпы}} = \Delta S^{\circ}_{\text{жүйе}} + \Delta S^{\circ}_{\text{қорш. орта}}$$

Егер жүйе мен қоршаған ортаның жалпы энтропия өзгерісі **оң** мәнге ие болса, онда химиялық немесе физикалық өзгеріс **спонтанды** жүреді

Жүйенің ΔH және ΔS мәндері нені білдіреді?

$\Delta H < 0$ және $\Delta S > 0$	Үрдіс спонтанды жүреді
$\Delta H > 0$ және $\Delta S < 0$	Үрдіс ешбір температурада спонтанды жүрмейді
$\Delta H > 0$ және $\Delta S > 0$	Үрдіс $\Delta H < T\Delta S$ кезінде, яғни жоғары температурада спонтанды жүреді
$\Delta H < 0$ және $\Delta S < 0$	Үрдіс $\Delta H > T\Delta S$ кезінде, яғни төмен температурада спонтанды жүреді

*Қайтымды және қайтымсыз процесстер

Қайтымды химиялық процесстер

- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}; \Delta\text{H}<0$
- $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2; \Delta\text{H}>0$
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
- Тұздардың гидролизі
- Термоқраскалар (термоиндикаторлар):

Ag_2HgJ_4 (сары-қара қоңыр, 50°C)

Cu_2HgJ_4 (қызыл-қоңыр, 65°C)

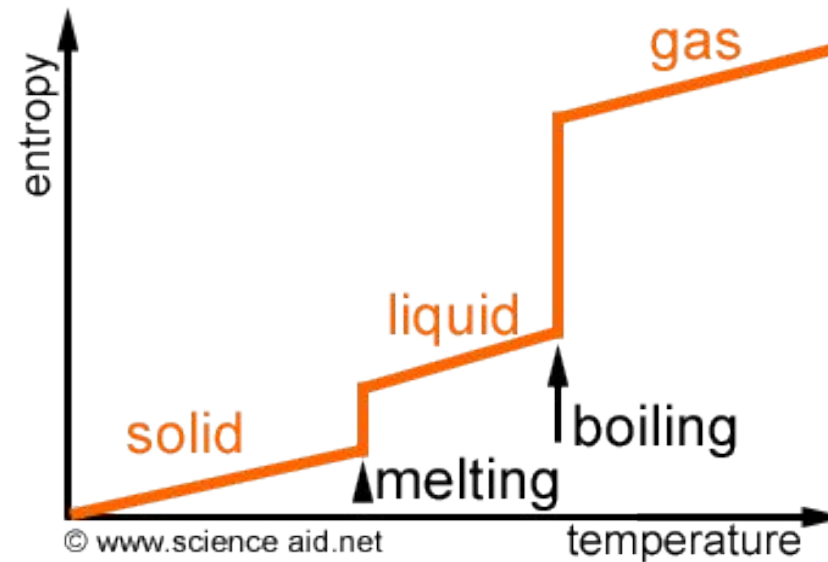
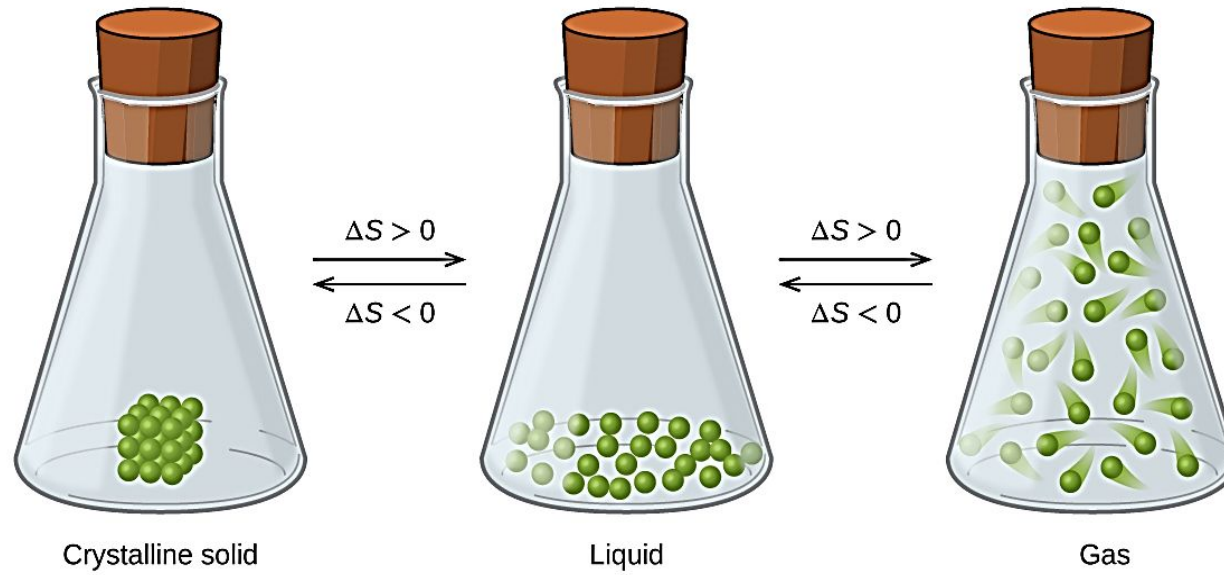
Қайтымсыз химиялық процесстер

- Нәтижесінде тұнба түзіле жүретін реакциялар:
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$
- Нәтижесінде газ түзіле жүретін реакциялар:
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Жану реакциялары:
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Ыдырау реакцияларының көбі:
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- Бейтараптану реакциялары (қышқылдық-негіздік титрлеу)
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Қайтымсыздық – ашық жүйелерде

Қорытындылау

Increasing entropy



Гиббстің еркін энергиясы- G бұл максимал жұмысты орындау үшін қолданылатын жүйенің жалпы энергиясының бір бөлігі. Ол изобаралық-изотермиялық жағдайларда, яғни $p=\text{const}$, $T=\text{const}$ шарттарындағы өздігінен жүретін процестердің бағытын сипаттайды. Бұл шаманың абсолюттік мәнін өлшеу мүмкін емес, сондықтан функционалдық өзгерісі қолданылады.

Гиббс энергиясының теңдеуі

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG мен реакцияның жүру мүмкіндігін болжау

When ΔH is	And ΔS is	ΔG will be	And the process is	Example
Negative	Positive	Negative	Always spontaneous	$2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
Positive	Negative	Positive	Always nonspontaneous	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
Negative	Negative	Negative when $T\Delta S < \Delta H$ Positive when $T\Delta S > \Delta H$	Spontaneous at low T Nonspontaneous at high T	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$ (freezing of water)
Positive	Positive	Negative when $T\Delta S > \Delta H$ Positive when $T\Delta S < \Delta H$	Spontaneous at high T Nonspontaneous at low T	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции	Пример
-	+	Всегда «-»	Самопроизвольна при любых температурах	$2\text{O}_3(r) \rightarrow 3\text{O}_2(r)$
+	-	Всегда «+»	Несамостоятельна при любых температурах	$3\text{O}_2(r) \rightarrow 2\text{O}_3(r)$
-	-	«-» при низких температурах, «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамостоятельна при высоких температурах	$2\text{H}_2(r) + \text{O}_2(r) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(r)$
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамостоятельна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2\text{H}_2\text{O}(r) \rightarrow 2\text{H}_2(r) + \text{O}_2(r)$

Гиббс энергиясын есептеу

ΔG^0 – күй функциясы:

$$\Delta G^0_{\text{реакция}} = \sum n_i \cdot G^0_{\text{түз}} (\text{өнім}) - \sum n_j \cdot G^0_{\text{түз}} (\text{реагенттер})$$

- $\Delta G^0_{\text{түз}} (\text{жай зат}) = 0$
- Өлшем бірлігі: кДж/моль
- $T_p = \Delta H^0 / \Delta S^0$ – тура және кері реакцияның теңгерімсіздік температурасы

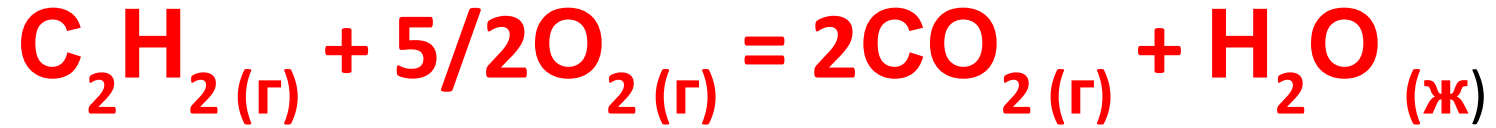
Стандартты Гиббс түзілу энергиясы

Стандартты Гиббс түзілу энергиясы ($\Delta G^{\circ}_{\text{түз.298}}$) - стандартты жағдайда 1 моль зат өзін құраушы жай заттардан түзілген кездегі Гиббс энергиясының өзгерісі, реакция стандартты жағдайда жүреді, өлшем бірлігі кДж/моль

Стандартты Гиббс түзілу энергиясы

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	ZnO	к	-318,2
CaCO ₃	к	-1128,75	FeO	к	-244,3
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	ж	-237,19
BeCO ₃	к	-944,75	H ₂ O	г	-228,59
CaO	к	-604,2	PbO ₂	к	-219,0
BeO	к	-581,61	CO	г	-137,27
NaF	к	-541,0	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20

Мысал 1. Ацетиленнің жану реакциясы:

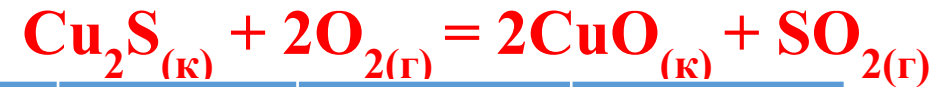


тура реакцияның Гиббс энергиясын табу үшін арнайы кестедегі берілгендерді қолданамыз

Шешу жолы:

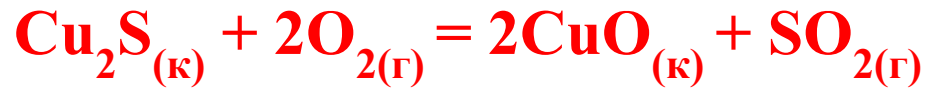
$$\begin{aligned}\Delta G &= [2(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O})] - [(\text{C}_2\text{H}_2) + 5/2(\text{O}_2)] = \\ &= 2(-394,38) + (-237,19) - [(209,20) = -1235,15 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Мысал 2. Берілген процесс үшін энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясының өзгерісін есептеңіз, түсіндіріңіз :



Қосылыс	$\text{Cu}_2\text{S}_{(к)}$	$\text{O}_{2(г)}$	$\text{CuO}_{(к)}$	$\text{SO}_{2(г)}$
S^0 , Дж/(К·моль)	119,24	205,04	42,64	248,1
ΔH^0 , кДж/(моль)	- 82,01	0	- 162	-296,9

Шенуі:



$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0; \Delta S_{x.p.}^0 = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot (-162) + (-296,9) - (-82,01 + 0) = -324 - 296 + 82,01 = -538 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0 = (2S^0 \text{ CuO (к)} + S^0 \text{ SO}_2(\text{г})) - (S^0 \text{ Cu}_2\text{S(к)} + 2 S^0 \text{ O}_2(\text{г})) = (2 \cdot 42,64 + 248,1) - (119,24 + 205,04) = 9,1 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -538 - 298 \cdot (9,1 \cdot 10^{-3}) = -540,7 \text{ кДж}$$