



# **Энергетика химических реакций**

# *Термодинамика*

*система*

*- открытая*

*- закрытая*

*- изолированная*

Тепловая энергия  $Q$ , [Дж]

*Параметры состояния:*

$P$ ,  $T$ ,  $V$ , состав системы

*Функции состояния:*

Внутренняя энергия  $U$ ,

Энтальпия  $H$ ,

Энтропия  $S$ ,

Энергия Гиббса (изобарно-  
изотермический потенциал)  $G$ .

# Первый закон термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

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

$U_2$  и  $U_1$  – внутренняя энергия системы в состоянии 2 и 1 соответственно.

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

## ***Изохорный процесс:***

$V = \text{const}$ ,  $\Delta V = 0$ ,  $A = 0$ , тогда

$$Q_V = \Delta U$$

## ***Изобарный процесс:***

$P = \text{const}$

$$\Delta V = V_2 - V_1,$$

$$A = p\Delta V$$

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

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

$$H = U + pV,$$

Отсюда:

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

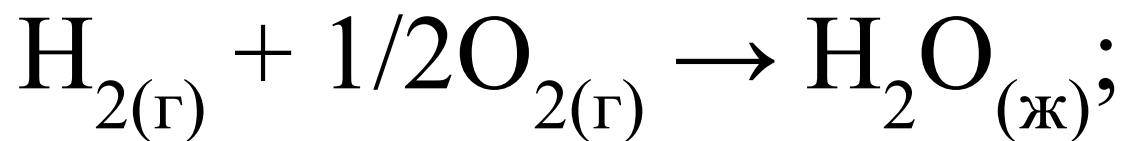
**Энтальпия,  $\Delta H$  [кДж/моль]**

$\Delta H > 0$  – эндотермический процесс

$\Delta H < 0$  – экзотермический процесс



$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  или  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , [кДж/моль]



при 25°C и 101 кПа

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -285,84 \text{ кДж}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ , реакция экзотермическая



$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2) = 0,$$

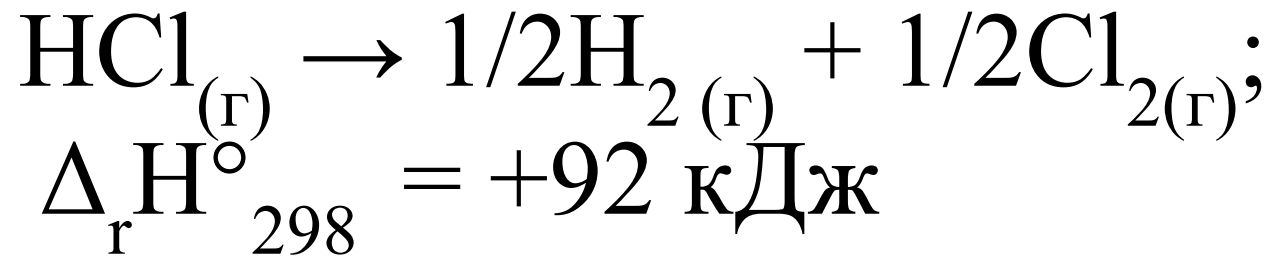
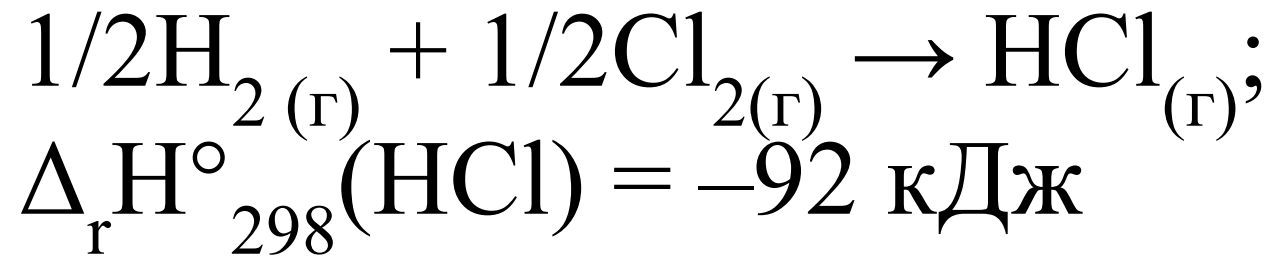
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_{(\text{графит})}) = 0,$$

Однако:

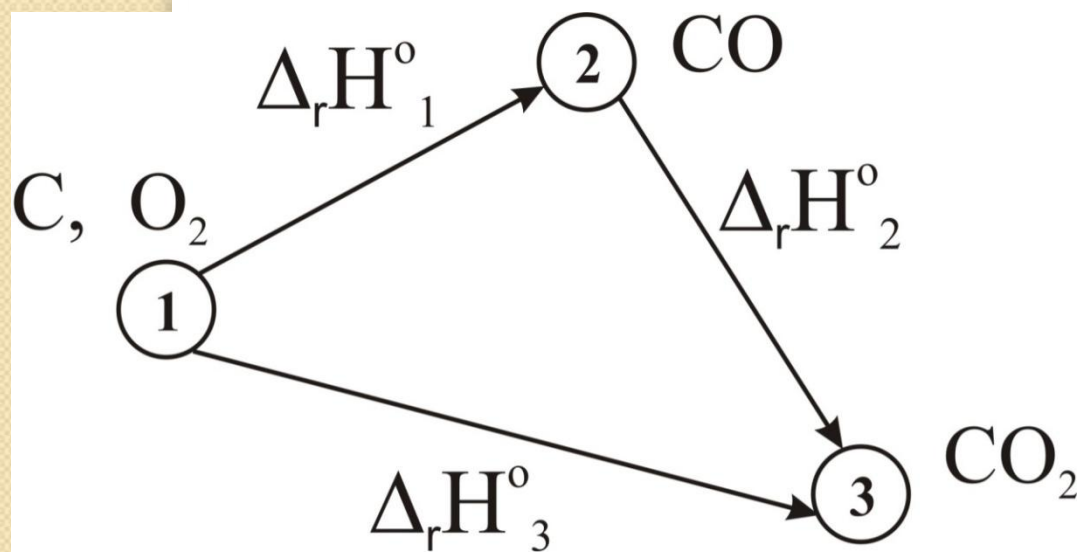
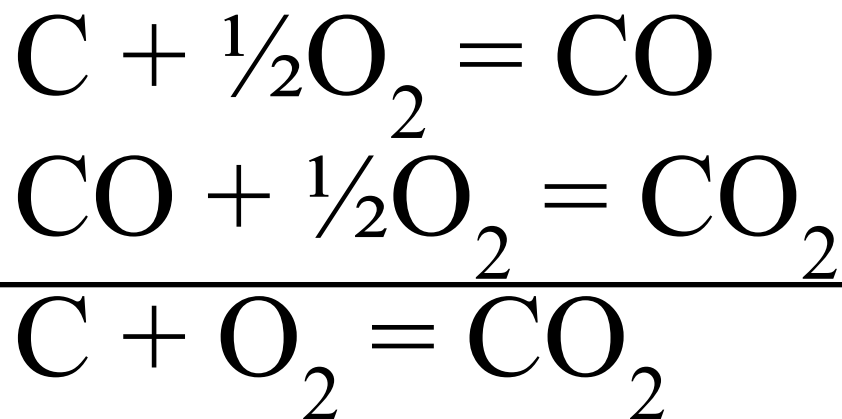
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_3) = 142,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_{(\text{алмаз})}) = 1,828 \text{ кДж/моль}$$

# Закон Лавуазье-Лапласа



# Закон Гесса

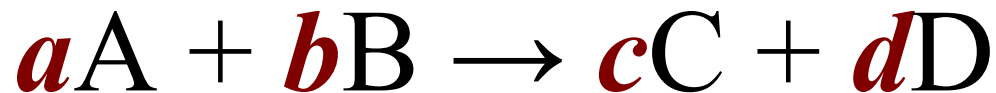


$$\Delta_r H^{\circ}_3 = \Delta_r H^{\circ}_1 + \Delta_r H^{\circ}_2$$

## Следствие из закона Гесса:

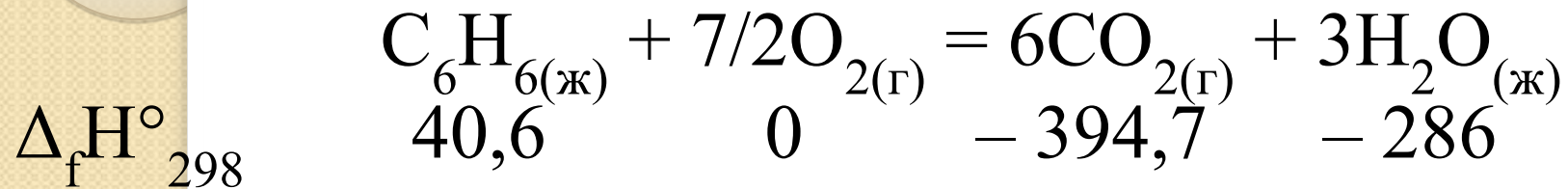
$$\Delta H = \sum \Delta_f H(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H(\text{реагентов})$$

Для реакции в общем виде:



$$\Delta H = [c\Delta H_{\text{обр}}(C) + d\Delta H_{\text{обр}}(D)] - [a\Delta H_{\text{обр}}(A) + b\Delta H_{\text{обр}}(B)]$$

Пример: Вычислить тепловой эффект реакции горения бензола по стандартным энтальпиям образования



Воспользуемся следствием из закона Гесса:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}), \\
 \Delta_r H^\circ &= 6(-394,7) + 3(-286) - (+40,6) = -3186,8 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

# Энтропия, $S$

Процессы, для которых  $\Delta S > 0$ :

[Дж/(моль · К)]

1) расширение газов;

$$2) \quad S_{\text{тв}} < S_{\text{жид}} < S_{\text{газ}}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{пар}) = 183 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{жидк.}) = 69 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{лед}) = 43,89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

3) растворение кристаллических веществ.

$$S_{\text{C}}^{\circ}(\text{алмаз}) = 2,38 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$$

$$S_{\text{C}}^{\circ}(\text{графит}) = 5,74 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$$



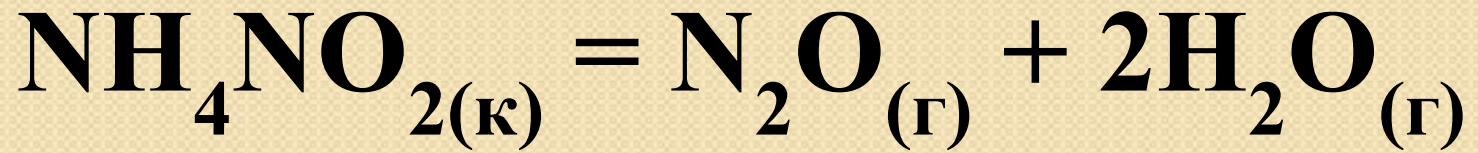
Процессы, для которых  $\Delta S < 0$ :

- 1) сжатие газов;
- 2) конденсация и кристаллизация веществ.

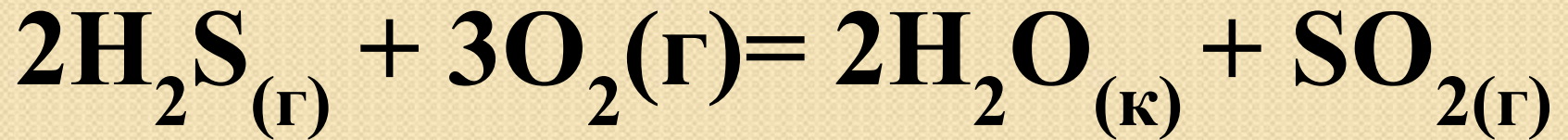
**Рассчитывается по следствию из закона Гесса:**

$$S_{298}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{продуктов}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{реагентов})$$





$$V_1 < V_2 \quad \Delta S > 0$$



$$V_1 > V_2 \quad \Delta S < 0$$

# Энергия Гиббса, $\Delta G$ , [кДж/моль]

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

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{продуктов}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{реагентов}}^{\circ}$$



$\Delta G < 0$  – процесс термодинамически  
возможен (*реакция идет  
самопроизвольно*);

$\Delta G > 0$  – процесс термодинамически  
невозможен (*реакция не идет*);

$\Delta G = 0$  – система находится в  
состоянии химического равновесия.

# Возможность протекания реакции

$$\Delta G = \Delta H -$$

Реакция экзотермическая  $T\Delta S$

$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0,$   
то всегда  $\Delta G < 0$ , т.е. реакция  
протекает при всех  $t$ .

$\Delta H < 0, \quad \Delta S < 0,$

то реакция протекает при низких  $t$  (т.е. должно  
выполняться условие  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ) ( $\Delta G < 0$ ).



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

**Реакция эндотермическая**

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S < 0,$$

то всегда  $\Delta G > 0$ , т.е. реакция не протекает.

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S > 0,$$

то реакция протекает при высоких  $t$  (т.е. должно выполняться условие  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ) ( $\Delta G < 0$ ).

Тип реакции	Знак			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	
1	–	+	–	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах.
2	–	–	– $T_1 < T_p$ + $T_2 > T_p$	Самопроизвольно может идти реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах.
3	+	+	– $T_1 < T_p$ + $T_2 > T_p$	Самопроизвольно может протекать реакция при высоких температурах и обратная реакция – при низких температурах.
4	+	–	+	Прямая реакция не может идти самопроизвольно при любых температурах.



$$\Delta_r H^\circ = ?$$

$$\Delta_r S^\circ = ?$$

$$\Delta_r G^\circ = ?$$

Выписываем из справочных данных:

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{Г})}$	$\text{HCl}_{(\text{Г})}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{К})}$
$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	-46,19	-92,3	-315,39
$\Delta S^\circ$ , Дж/моль · К	192,50	186,7	94,56



Из 3-на Гесса энтальпия реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}) - \Delta H^\circ(\text{NH}_{3(г)}) - \Delta H^\circ(\text{HCl}_{(г)}) \\ &= -315,39 - (-46,19 - 92,3) = -176,9 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}) - S^\circ(\text{NH}_{3(г)}) - S^\circ(\text{HCl}_{(г)}) = \\ &= 94,56 - 192,50 - 186,70 = -284,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

Используем ур-е Гиббса:

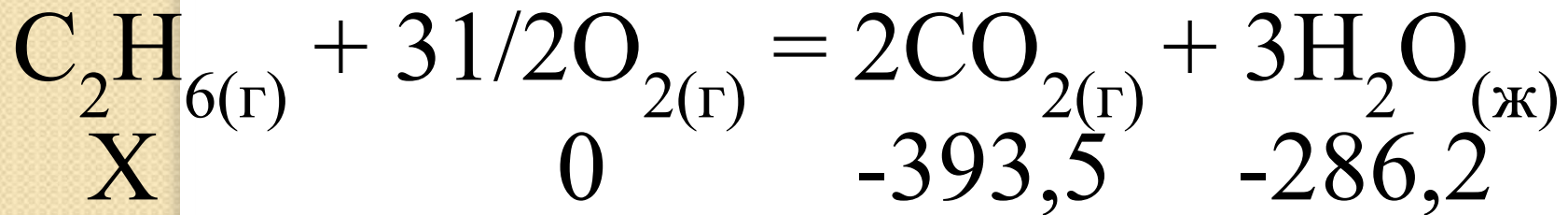
$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G^\circ &= -176,9 + 284,64 \cdot 10^{-3} \cdot 303 = -90,55 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ < 0$ , реакция идет

Энтальпия сгорания этана

$$\Delta_f H^\circ_{298} = -1560 \text{ кДж/моль}$$

Вычислить энтальпию образования этана



$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298} \text{CO}_2 + 3\Delta_f H^\circ_{298} \text{H}_2\text{O} - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$-1560 = 2(-393,5) + 3(-286,2) - X$$

$$X = -85,6 \text{ кДж/моль}$$