

Энергетика химических реакций

Юрмазова Татьяна
Александровна



Томский политехнический университет

Основные понятия термодинамики

ТЕРМОДИНАМИКА (ТД) — это наука о взаимных превращениях различных видов энергии.

Химическая термодинамика изучает:

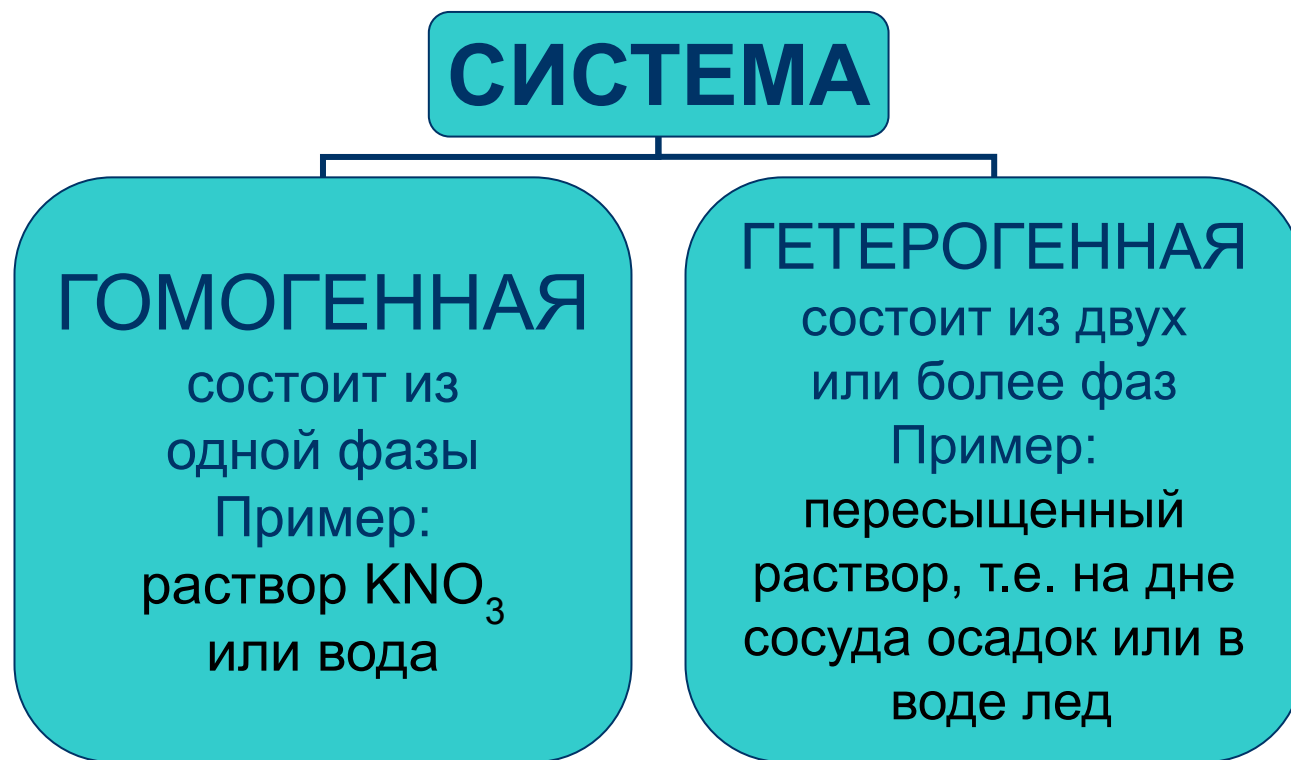
- Переходы химической энергии в другие формы- тепловую, электрическую и. т.д.,
- Каковы энергетические эффекты химических реакций,
- Возможность и направление самопроизвольно протекающей реакции,
- Состояние химического равновесия и условия его смещения.

Основные понятия ТД

Объектом изучения в термодинамике является **система**.

Система - это совокупность веществ находящихся во взаимодействии, мысленно (или фактически) обособленная от окружающей среды.

Основные понятия ТД



Основные понятия ТД

Фаза-это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Основные понятия ТД

СИСТЕМА

```
graph TD; A[СИСТЕМА] --> B[открытая]; A --> C[замкнутая]; A --> D[изолированная]; B --> E[обменивается с окружающей средой веществом и энергией]; C --> F[обменивается энергией, а веществом нет]; D --> G[не обменивается ни веществом ни энергией. Это условное понятие 100% изолированных систем практически нет];
```

открытая

обменивается с
окружающей средой
веществом и
энергией

замкнутая

обменивается
энергией, а
веществом нет

изолированная

не обменивается ни
веществом ни энергией.
Это условное понятие
100% изолированных
систем практически нет

Термодинамические параметры

Температура – T

Давление – P

Плотность – ρ

Концентрация - C

Теплоемкость –

Изменение хотя бы одного параметра приводит к изменению состояния системы в целом

Параметры химической термодинамики

U - внутренняя энергия

H - энтальпия

S - энтропия

G - энергия Гиббса

Внутренняя энергия системы

Внутренняя энергия системы (U) - представляет собой ее полную энергию, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий молекул, атомов, атомных ядер и электронов.

Она не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

Единицы измерения

Единицы измерения внутренней энергии:

$$[U] = \text{Дж}, \text{кДж}.$$

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, однако можно измерить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия системы

Внутренняя энергия - это функция состояния, которая характеризует полный запас энергии системы.

Изменение внутренней энергии не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

U_2 и U_1 - внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях соответственно.

Термодинамический процесс

- это изменение состояния системы, сопровождающийся изменением хотя бы одного из параметров системы во времени.

Термодинамический процесс

В зависимости от условий перехода системы из одного состояния в другое в термодинамике различают следующие процессы:

- изотермические $T-const$,
- изобарные $P-const$,
- изохорные $V-const$.

Теплота

- является мерой энергии переданной от одного тела к другому, за счет разницы температур этих тел.

Работа

- является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

Первый закон термодинамики

Выражает количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой:

$$Q = \Delta U + A$$

Т.е. теплота Q , подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A .

работа расширения $A = P \times \Delta V$

Закон сохранения энергии

- энергия не исчезает и не возникает, она переходит из одной формы в другую в строго определенных, всегда в эквивалентных количествах.

Изохорный процесс

Первый закон ТД:

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + P \times \Delta V$$

Для изохорного процесса

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

Запишем первый закон ТД для изохорного процесса:

$$Q = \Delta U$$

Изобарный процесс

Для изобарного процесса $P = \text{const}$.

В изобарных процессах тепловой эффект химической реакции равен изменению **энтальпии** (H).

Первый закон ТД:

$$Q_p = \Delta U + P \times \Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

обозначим через $H = U + PV$

Тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величина H - характеризует теплосодержание системы.

Тепловой эффект реакции

- ЭТО КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ,
КОТОРОЕ ВЫДЕЛЯЕТСЯ ИЛИ
ПОГЛОЩАЕТСЯ СИСТЕМОЙ
ПОСЛЕ ПРОТЕКАНИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы:

- если $H_2 > H_1$
 $\Delta H = H_2 - H_1 > 0$

реакция *эндотермическая*

$$Q = \Delta H$$

- если $H_1 > H_2$
 $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$

реакция *экзотермическая*

$$Q = -\Delta H$$

Энтальпия образования

- количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ.

Стандартная энтальпия образования

- Для сравнения энтальпий образования различных соединений их определяют при одинаковых стандартных условиях:
 $T=298\text{ K}$
 $P=101,3\text{ КПа}, 1\text{ атм.}, 760\text{ мм.рт.ст.}$
- Энтальпия образования определенная при стандартных условиях называется *стандартной энтальпией образования* вещества и обозначается

$$\Delta H_{\text{обр}}^0$$

Единицы измерения

- Единицы измерения энтальпии образования:

$$[\Delta H_{\text{обр}}^0] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

- Значения *стандартных энтальпий образования* приведены в таблицах, необходимо обращать внимание на агрегатные состояния веществ

ПРИМЕР

$$\Delta H_{O_2}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{O_3}^0 = 142 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_O^0 = 246 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

ПРАВИЛО!

- энтальпии образования простых веществ равны нулю
- для устойчивых простых веществ энтальпия равна нулю

Например:

Для твердого йода энтальпия образования равна нулю, а для газообразного йода не равна нулю.

Термохимические уравнения

- это уравнения химической реакции в котором указан тепловой эффект химической реакции и агрегатные состояния.

Виды агрегатного состояния вещества

t – твердое

к – кристаллическое,

ам. – аморфное,

ж – жидкое,

г – газообразное,

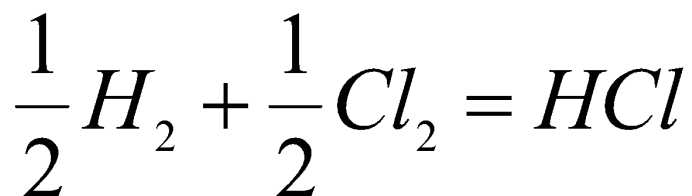
р – растворимое

ПРИМЕР

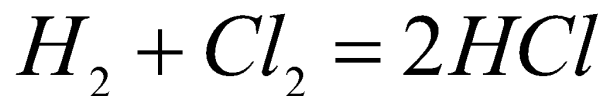


Особенности термохимических уравнений

- в термохимических уравнениях могут быть дробные стехиометрические коэффициенты.



$$\Delta H_{298}^0 = -92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



$$\Delta H_{298}^0 = -184 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

Особенности термохимических уравнений

- С термохимических уравнениями можно производить алгебраические действия. Их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом

Закон Гесса

- Тепловой эффект химической реакции определяется лишь начальным и конечным состояниями системы реагирующих веществ и не зависит от пути ее протекания.

Пример. Получение CO_2

- 1 путь:



- 2 путь:



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

Следствие из закона Гесса

- Теплота химической реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ.
- Необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект реакции

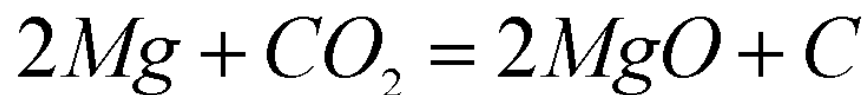
$$\Delta H_{\text{хим.р.}}^0 = \sum (n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H_{f,\text{прод}}^0) - \sum (n_{\text{исх.}} \cdot \Delta H_{f,\text{исх}}^0)$$

ΔH_f^0 • стандартная энтальпия
образования вещества

n • количество вещества

Пример.

Рассчитать ΔH^0 химической реакции



$$\Delta H_{MgO}^0 = -611 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{CO_2}^0 = -393,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{хим.р.}}^0 = 2 * \Delta H_{MgO}^0 - \Delta H_{CO_2}^0$$

$$\Delta H_{\text{хим.р.}}^0 = 2 * (-611) - (-393,5) = -828,5 \text{кДж}$$

Пример.

Рассчитать ΔH^0 MgO



$$\Delta H^0_{\text{SiO}_2} = -827.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Решение :

$$\Delta H^0_{\text{хим. р.}} = 2\Delta H^0_{\text{MgO}} - \Delta H^0_{\text{SiO}_2}$$

$$\Delta H^0_{\text{MgO}} = \frac{\Delta H^0_{\text{хим. р.}} + \Delta H^0_{\text{SiO}_2}}{2}$$

$$Q = -\Delta H \Rightarrow \Delta H^0_{\text{хим. р.}} = -350.7 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0_{\text{MgO}} = \frac{(-350.7) + (-827.2)}{2} = -588.95 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Задача

Вычислите $\Delta H^0 SO_3$ если при сгорании 64г серы выделилось 790 кДж тепла.

Решение:



64 г S – 790 кДж

32 г S – X кДж

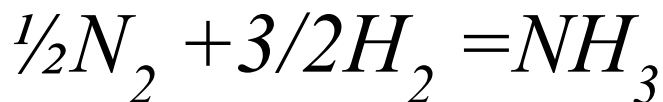
X=395 кДж тепла

$$\Delta H^0 SO_3 = - 395 \text{ кДж/моль}$$

Задача

Сколько тепла выделится при взаимодействии 4,48 литров N_2 (н.у.) с H_2 , если $\Delta H^0 (NH_3) = -46$ кДж/моль.

Решение:



11,2 л N_2 — — 46 кДж

4,48 л N_2 — X кДж

$X = 18,4$ кДж тепла.



Возможность и направление протекания химических реакций

Самопроизвольность протекания реакции

- При изучении химических взаимодействий важно оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания при данных условиях.
- Самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции.
- Самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смешение газов, передача тепла от горячего к холодному, вода стекает с крыши)

Второй закон термодинамики

Определяет критерий
самопроизвольного
протекания процесса в
изолированных системах -
энтропию

Энтропия

- это параметр характеризующий хаотичность движения частиц, является мерой молекулярного, атомного и ионного беспорядка.

Параметры состояния вещества

- Параметры макросостояния системы:
Р -давление, Т – температура ,V – объем
- Параметры микросостояния системы:
 1. мгновенные координаты каждой молекулы (X_i, Y_i, Z_i)
 2. скорости их перемещения (V_{xi}, V_{yi}, V_{zi})
- Каждому макросостоянию отвечает большое число микросостояний.

Термодинамическая вероятность состояния системы (W)

- это число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние

Уравнение Больцмана

$$S = R \cdot \ln W$$

$$[S] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \text{энтропия}$$

Уравнение Больцмана придало энтропии физический смысл.

Основные положения

- Энтропия- это мера термодинамической вероятности состояния веществ и систем.
- Любая изолированная система предоставленная самой себе, изменяется в направлении состояния обладающего максимальной вероятностью.
- Все процессы в изолированной системе происходят в направлении увеличения энтропии.

Изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

- если $\Delta S > 0$, то процесс протекает в прямом направлении,
- если $\Delta S < 0$, то процесс протекает в обратном направлении.

Энтропия химической реакции

$$\Delta S_{\text{хим.р.}}^0 = \sum (n_{\text{прод.}} \cdot \Delta S_{f,\text{прод}}^0) - \sum (n_{\text{исх.}} \cdot \Delta S_{f,\text{исх}}^0)$$

ΔS_f^0 • стандартная энтропия
образования вещества

n • количество вещества

Основные положения

- значения стандартных энтропий приведены в таблице;
- значение энтропий зависит от агрегатного состояния веществ.

Пример:

$$S_{H_2O_{тв}}^0 = 44,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{H_2O_{ж}}^0 = 70 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{H_2O_2}^0 = 189 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Абсолютное значение энтропии

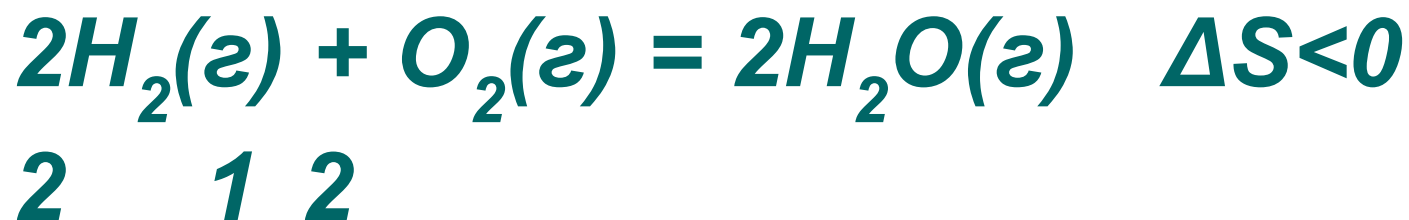
- В отличие от энтальпии и внутренней энергии можно определить абсолютное значение энтропии всех веществ, т.к. для энтропии есть нулевая точка отсчета.
- Энтропия вещества при $T=0$ К равна **нулю**, вероятность = 1. Данное макросостояние достигается единственным микросостоянием.
- При фазовых переходах (плавление, кипение) энтропия растет скачкообразно. Если в реакции участвуют газообразные вещества, то об изменении энтропии можно судить по изменению объема газообразных веществ.

Пример



твердые и жидкие вещества не учитываются, в данной реакции объем увеличивается, беспорядок системы возрастает $\Delta S > 0$.

Пример



*в данной реакции объем уменьшается,
беспорядок системы уменьшается*

Факторы неизолированных систем

1. **Энтальпийный ΔH** - отражает стремление системы к образованию связей в результате взаимного притяжения частиц, что приводит к их усложнению. Энергия при этом выделяется и **$\Delta H < 0$** . (Стремление системы перейти в состояние с минимальной **E** , при этом выделяется тепло **$\Delta H < 0$** .)

2. **Энтропийный ($T\Delta S$)** – отражает стремление к усилению процессов диссоциации сложных частиц на более простые и их менее упорядоченному состоянию в результате **$\Delta S > 0$** . (Стремление системы перейти в состояние с большим беспорядком **$\Delta S > 0$** .)

Энергия Гиббса

- Энтропийный и энтальпийный факторы обычно действуют в противоположных направлениях и общее направление реакции определяется влиянием преобладающего фактора.
- В неизолированных системах критерием является **ΔG – энергия Гиббса**, ее рассчитывают при разных температурах.

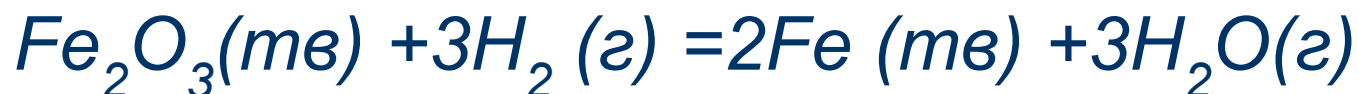
Уравнение энергии Гиббса

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

Величина и знак ΔG позволяют судить о принципиальной возможности и направлении процесса.

- $\Delta G < 0$ самопроизвольно протекает в прямом направлении,
- $\Delta G > 0$ прямая реакция невозможна и протекает в обратном направлении,
- $\Delta G = 0$ реакция находится в состоянии равновесия, т.е. скорость прямой реакции равна скорости обратной.

Пример



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 96,61 \text{ кДж}$$

Возможна ли данная реакция при стандартных условиях, если $\Delta S_{\text{х.р.}} = 138,7 \text{ Дж/град?}$

Решение:

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

$$\Delta G = 96,61 - 298 \times 138,7 \times 10^{-3} = 55,28 \text{ кДж,}$$

т.к. $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна, в этих условиях идет обратная

Пример

При какой температуре начнется эта реакция?

Решение:

Найдем температуру при которой $\Delta G=0$?

$$\Delta H = T \Delta S$$

$$T = \Delta H / \Delta S = 96,61 / 0,1387 = 696.5 \text{ K}$$

Следовательно при температуре $>696,5\text{K}$ начнется реакция восстановления Fe_2O_3 водородом.

Значение ΔG можно определить приблизительно:

$\Delta H < 0$	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
при любых T	T низкое	T высокое	при любых T
$\Delta G < 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$

Энергия Гиббса химической реакции

$$\Delta G_{\text{хим.р.}}^0 = \sum (n_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{f,\text{прод}}^0) - \sum (n_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_{f,\text{исх}}^0)$$

$$\Delta G_f^0$$

- стандартная энергия Гиббса образования вещества

$$n$$

- количество вещества

Стандартная энергия Гиббса образования химического соединения ΔG°

- это энергия Гиббса реакции образования одного моля этого соединения находящегося в стандартных условиях, из простых веществ
- ΔG° простых веществ так же как ΔH° , ΔS° равны нулю
- Единицы измерения ΔG° - кДж/моль
- Стандартная энергия Гиббса образования химического соединения ΔG° приведена в справочниках

Устойчивость соединений

$$\Delta G_{обр}^0 \leq 0$$

такие вещества
термодинамически
неустойчивы, они не
могут быть получены из
простых веществ

$$\Delta G_{обр}^0 \geq 0$$

вещество
термодинамически
устойчиво и может быть
получено из простых
веществ

ПРИМЕР

NO, NO₂ , при стандартных условиях их получают косвенным путем:



ВАЖНО!

Любая реакция при постоянных температуре и давлении протекает самопроизвольно в направлении убыли энергии Гиббса.

Химическое равновесие и константа равновесия



Состояние равновесия

это такое состояние системы при которой $\Delta G = 0$, а скорость прямой реакции равна скорости обратной:



$$V_{\text{прямой}} = V_{\text{обратной}}$$

Константа равновесия

характеризует количественное
состояние равновесия

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

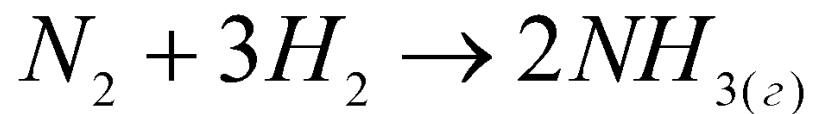
Расчет константы равновесия

- Для расчета константы равновесия используются равновесные концентрации.
- Если в реакции все вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо равновесных концентраций можно использовать значения парциальных давлений.

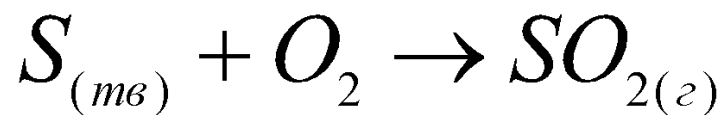
Парциальное давление

- это такое давление газа, входящего в смесь, которое он оказывал бы, если бы занимал тот объем, который занимает вся смесь.

ПРИМЕР



$$K_p = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$



$$K_p = \frac{[SO_{2(g)}]}{[O_2]}$$

Связь K_p и ΔG°

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса следующим соотношением:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -5,71 \cdot \lg K_p$$

Зная значения ΔG° для химической реакции можно рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации.

Смещение равновесия

При изменении внешних условий меняются равновесные концентрации, происходит смещение равновесия. Направление смещения химического равновесия при изменении внешних условий определяется ***правилом Ле-Шателье.***

Принцип Ле–Шателье

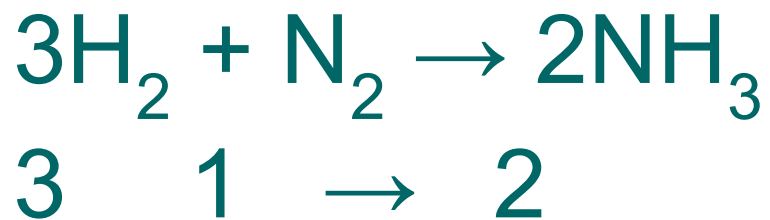
При внешнем воздействии равновесие смещается в сторону ослабления этого воздействия.

1. Влияние температуры на равновесие химической реакции

- Повышение температуры - смещает равновесие в сторону *эндотермической реакции*
- Понижение температуры - смещает равновесие в сторону *экзотермической реакции.*

2. Влияние давления на равновесие химической реакции

- Повышение давления смещает равновесие в сторону меньшего объема.



- Если равные объемы, то давление не влияет на смещение равновесия.

3. Влияние концентрации на равновесие химической реакции

- Повышение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону продуктов реакции.
- Повышение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону исходных веществ.

4. Влияние катализатора на равновесие химической реакции

Введение катализатора не влияет на смещение равновесия, но ускоряет процесс достижения равновесия.