

# Энергетика химических реакций

Юрмазова Татьяна  
Александровна

Томский политехнический университет

[pptcloud.ru](http://pptcloud.ru)

# 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



# Термодинамические параметры

Температура –  $T$

Давление –  $P$

Плотность –  $\rho$

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  $\Delta U$  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  $\Delta U$  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,

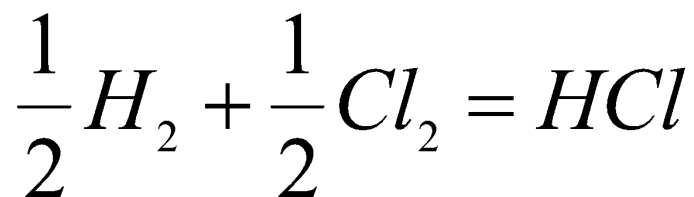
*р* – растворимое

## ПРИМЕР

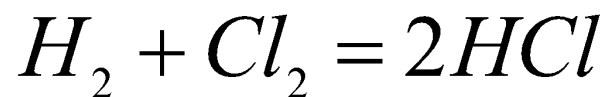


## Особенности термохимических уравнений

- 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

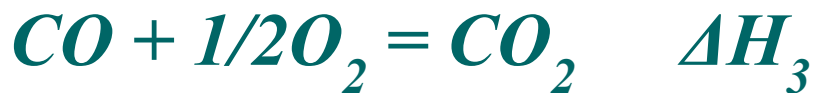
- Тепловой эффект химической реакции определяется лишь начальным и конечным состояниями системы реагирующих веществ и не зависит от пути ее протекания.

# Пример. Получение $\text{CO}_2$

- 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

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

$\Delta H_f^0$

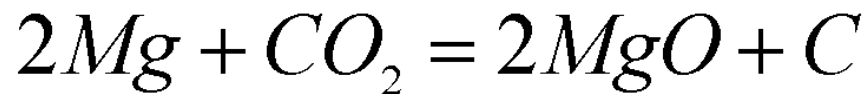
- стандартная энтальпия образования вещества

$n$

- количество вещества

## Пример.

Рассчитать  $\Delta H^0$  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 $\Delta H^0$ MgO



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

Решение :

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

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

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

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

## 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

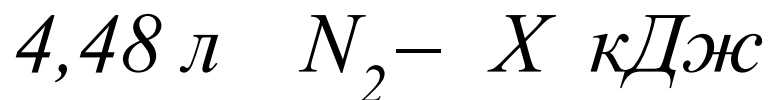
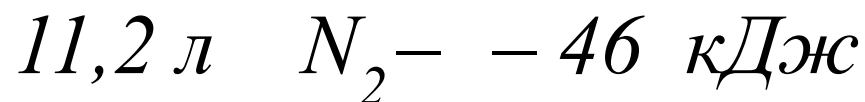
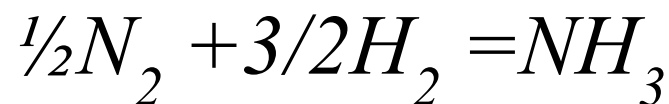
X=395 кДж тепла

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

## 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:



$X = 18,4$  кДж тепла.



A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a light green vertical bar and a dark blue horizontal bar that curves at its left end.

# **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

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

$\Delta S_f^0$

- стандартная энтропия образования вещества

$n$

- количество вещества

## Основные положения

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

## Пример:

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

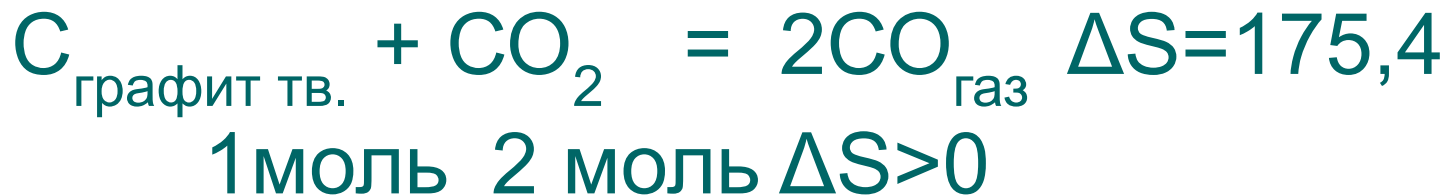
$$S_{H_2O_{ж}}^0 = 70 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

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

# Абсолютное значение энтропии

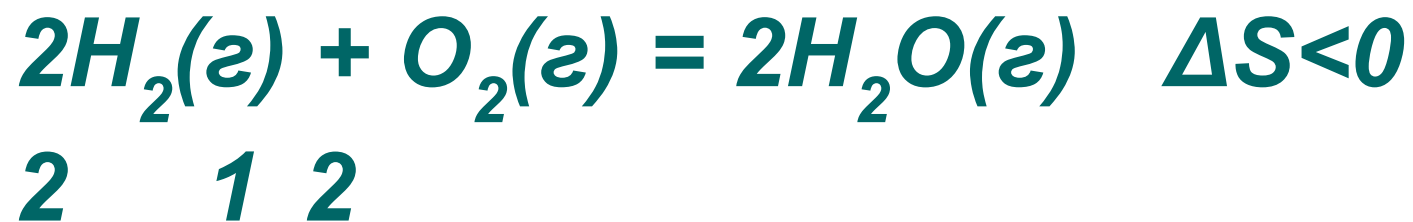
- В отличие от энтальпии и внутренней энергии можно определить абсолютное значение энтропии всех веществ, т.к. для энтропии есть нулевая точка отсчета.
- Энтропия вещества при  $T=0$  К равна **нулю**, вероятность = 1. Данное макросостояние достигается единственным микросостоянием.
- При фазовых переходах (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 неизолиторованных систем

1. **Энтальпийный  $\Delta H$** - 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  **$\Delta G$  – энергия Гиббса**, ее рассчитывают при разных температурах.

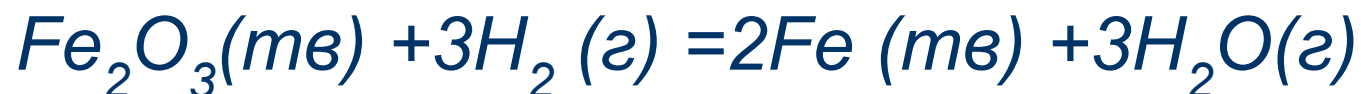
## Уравнение энергии Гиббса

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

Величина и знак  $\Delta G$  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:

$$\text{Вычисляем : } \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

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

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом.*

Значение  $\Delta G$  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 $\Delta G^\circ$

- это энергия Гиббса реакции образования одного моля этого соединения находящегося в стандартных условиях, из простых веществ
- $\Delta G^\circ$  простых веществ так же как  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  равны нулю
- Единицы измерения  $\Delta G^\circ$  - кДж/моль
- Стандартная энергия Гиббса образования химического соединения  $\Delta G^\circ$  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, NO<sub>2</sub> , 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

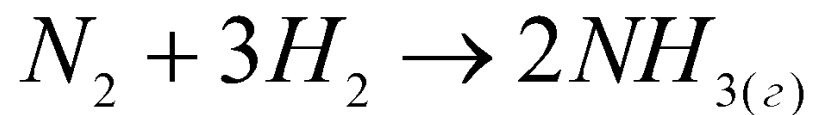
- Для расчета константы равновесия используются равновесные концентрации.
- Если в реакции все вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо равновесных концентраций можно использовать значения парциальных давлений.

# Парциальное давление

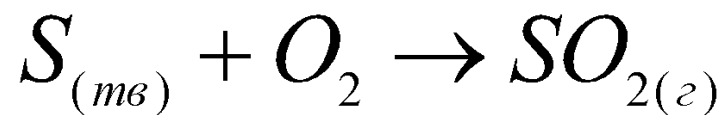
- это такое давление газа, входящего в смесь, которое он оказывал бы, если бы занимал тот объем, который занимает вся смесь.



## 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 $\Delta G^\circ$

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса следующим соотношением:

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

Зная значения  $\Delta G^\circ$  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

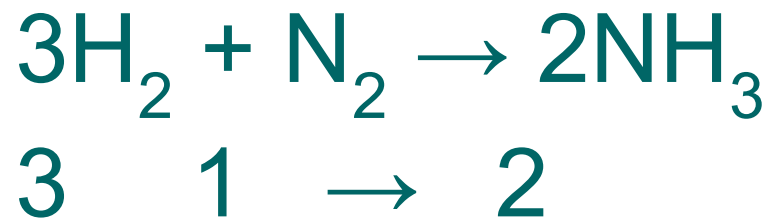
*При внешнем воздействии равновесие смещается в сторону ослабления этого воздействия.*

# 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.