

Энергетика и
направленность
химических реакций



Термохимия

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

Тепловой эффект

Тепловым эффектом называется суммарное количество энергии, выделенной или поглощенной системой в результате реакции, проводимой при постоянной температуре.

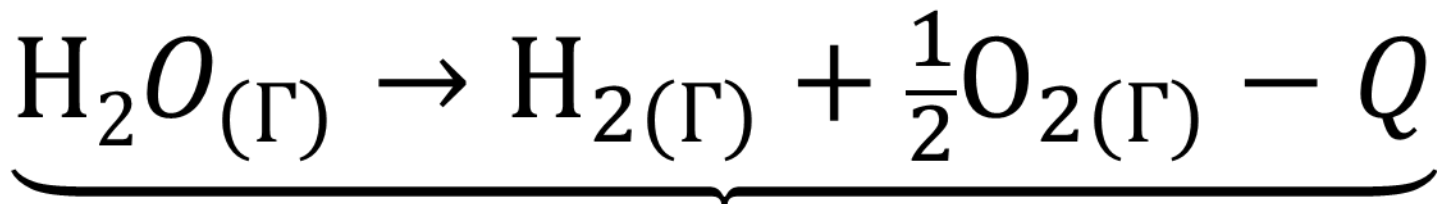
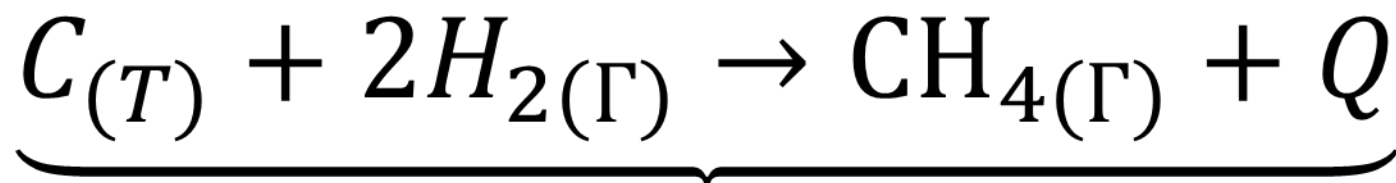
$$Q \left\{ \begin{array}{l} +Q \text{ — теплота выделяется} \\ -Q \text{ — теплота поглощается} \end{array} \right.$$

Единица измерения теплоты
в международной системе
единиц, (СИ)

Джоуль (Дж)

(1 калорий - 4,184 Дж)

Уравнения, включающие тепловой эффект называются термохимическими уравнениями.

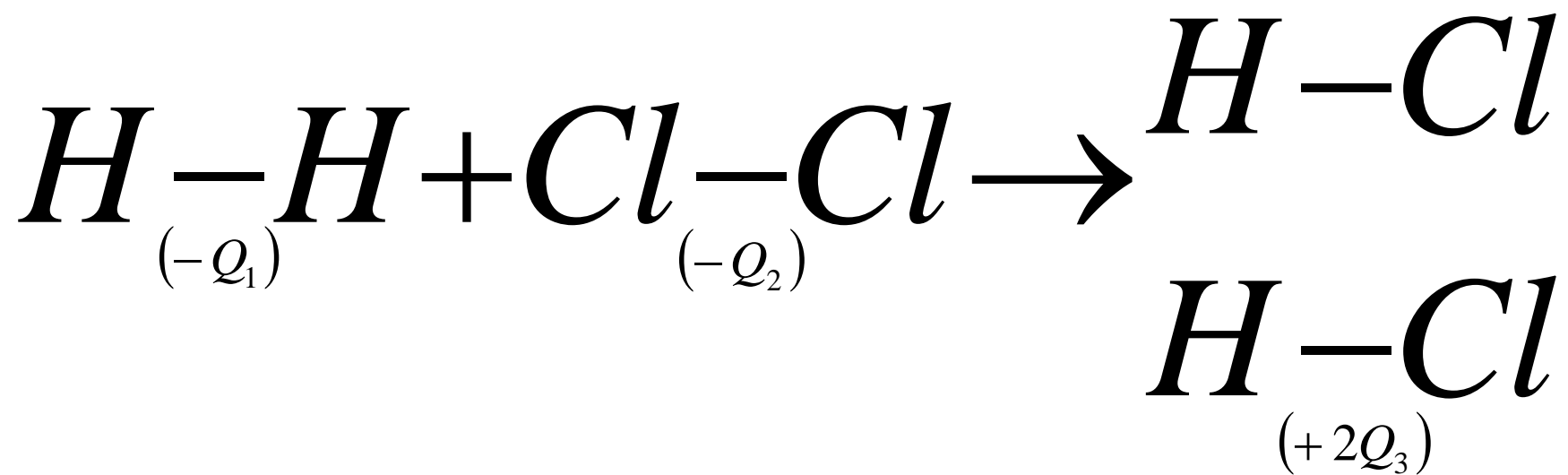
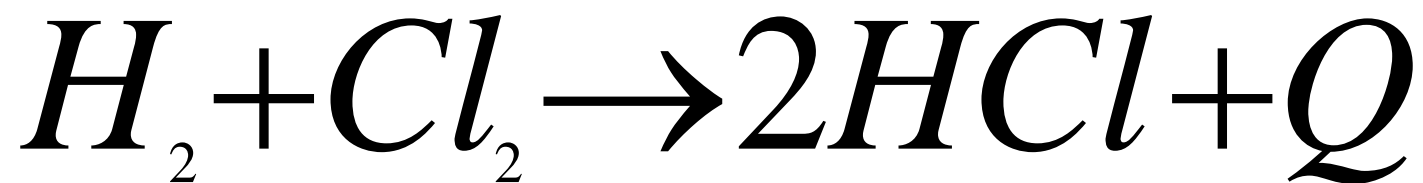


Отличия термохимических уравнений от химических уравнений

1. Включен тепловой эффект.
2. Обязательно указывается агрегатное состояние веществ.
3. Возможны дробные коэффициенты.

Причиной тепловых эффектов является разрыв одних химических связей и образование других химических связей.

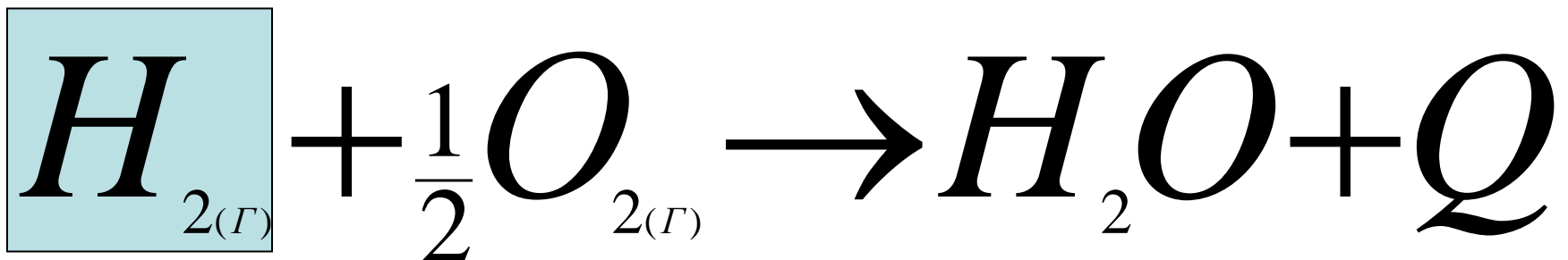
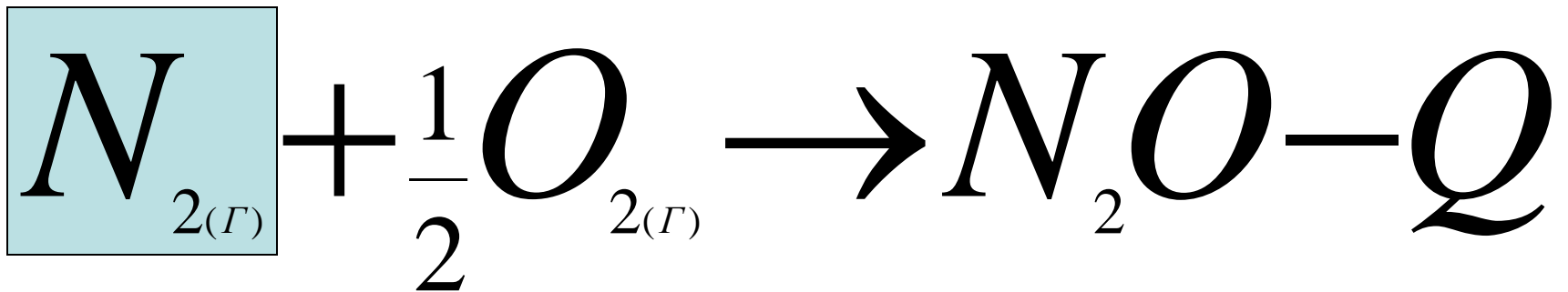
На разрыв связей энергия затрачивается, при образовании новых связей энергия выделяется.



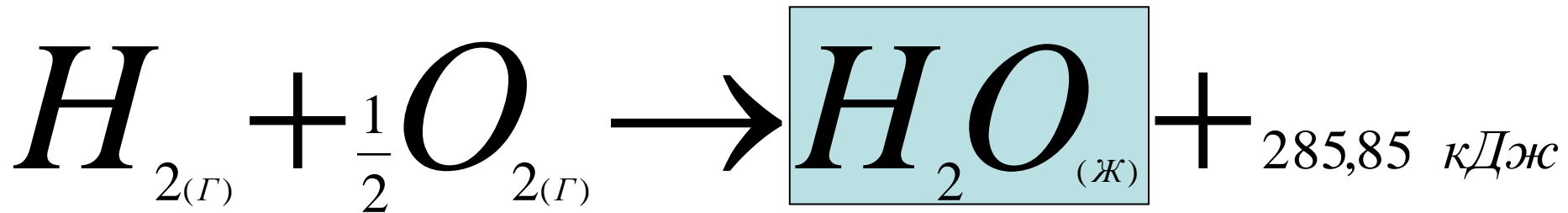
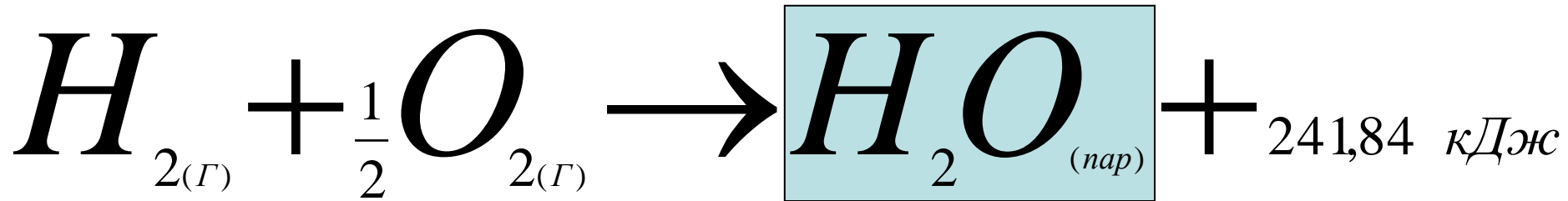
$$Q = -Q_1 - Q_2 + 2Q_3$$

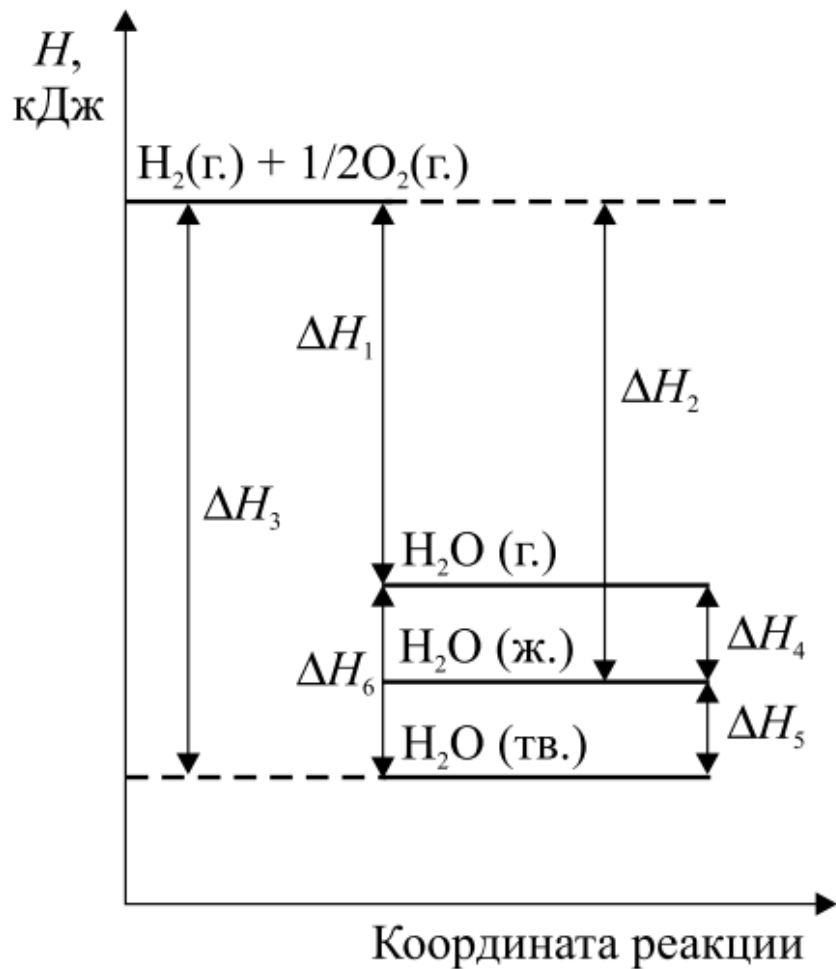
Тепловой эффект зависит:

1) от природы реагирующих веществ



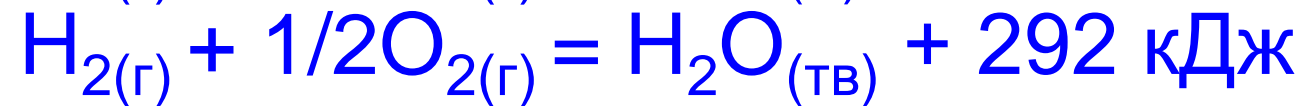
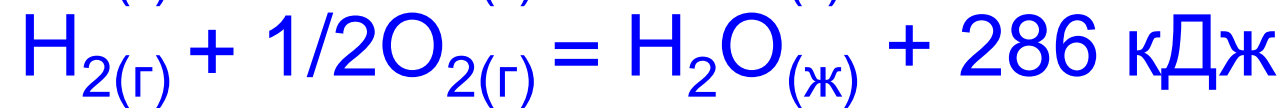
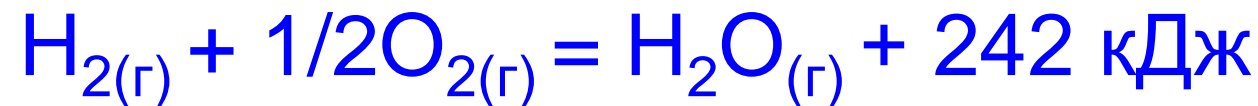
2) от агрегатного состояния образующихся веществ



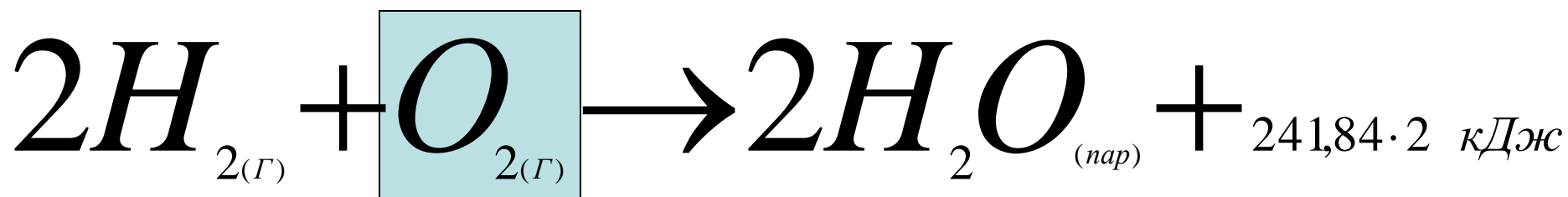
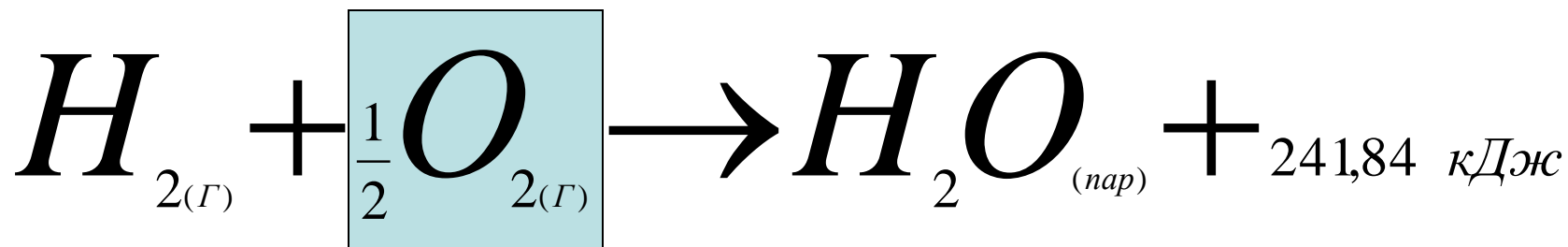


ΔH_1 – энтальпия реакции образования воды в газообразном состоянии;
 ΔH_2 – энтальпия реакции образования жидкой воды;
 ΔH_3 – энтальпия реакции образования воды в кристаллическом состоянии;
 ΔH_4 – энтальпия испарения (конденсации) воды;
 ΔH_5 – энтальпия плавления (кристаллизации) воды;
 ΔH_6 – энтальпия сублимации льда

$$Q_1 < Q_2 < Q_3$$



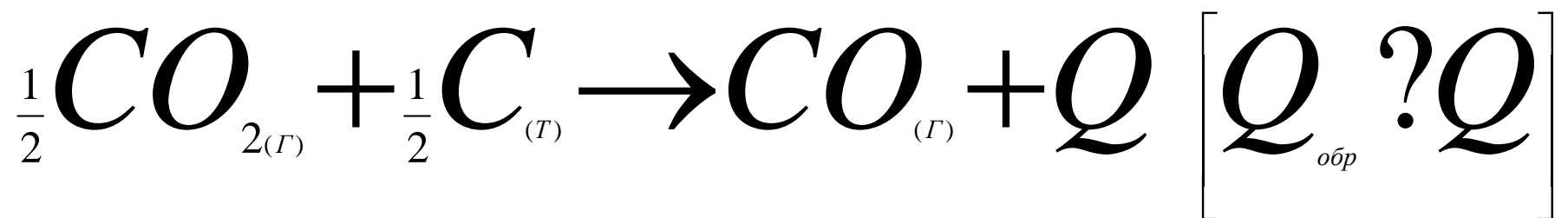
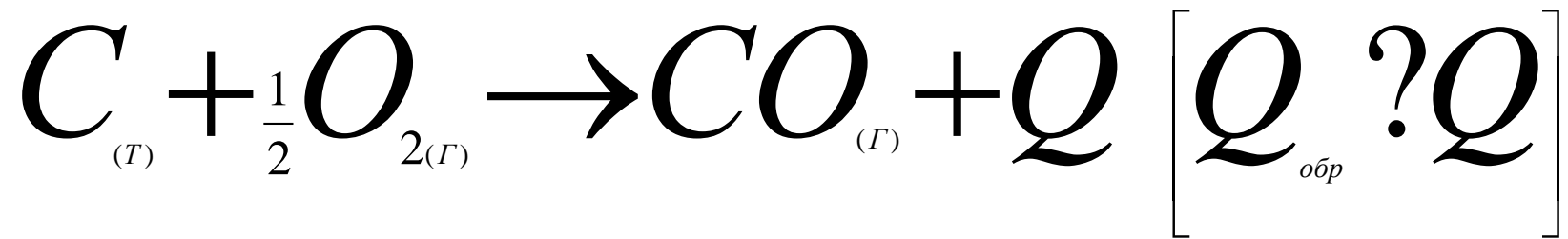
3) от количества реагирующих веществ



4) от внешних условий (T, P, V)

Тепловой эффект, соответствующий образованию 1 моля сложного вещества из простых веществ, называется теплотой образования.

Количество тепла, выделяющееся или поглощающееся при разложении 1 моля сложного вещества на простые вещества, называется теплотой разложения.

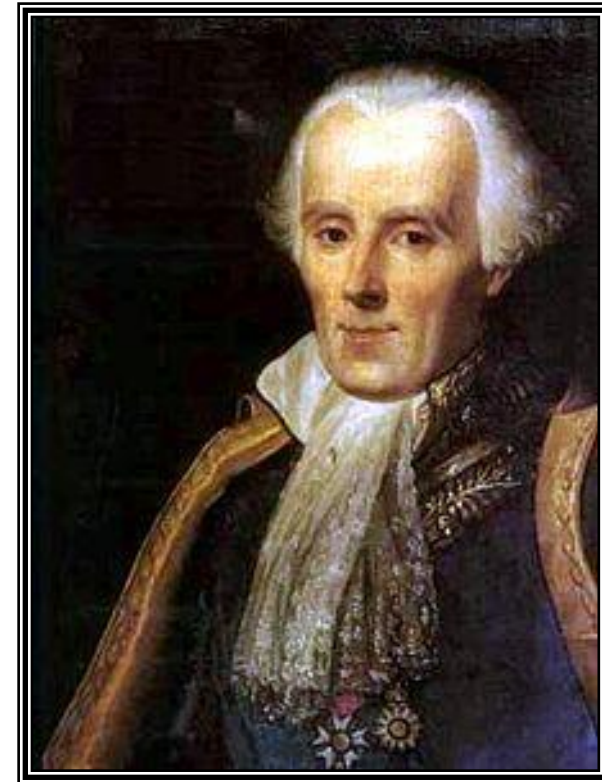


Закон Лавуазье- Лапласа

Теплота
образования
сложного вещества
равна теплоте
разложения, взятой
с обратным знаком.



Антуан-Лоран Лавуазье
(1743-1794) -
французский химик



Пьер-Симон Лаплас
(1749-1827) —
французский математик,
физик и астроном



$$Q_{\text{обр}} = -Q_{\text{раз}}$$

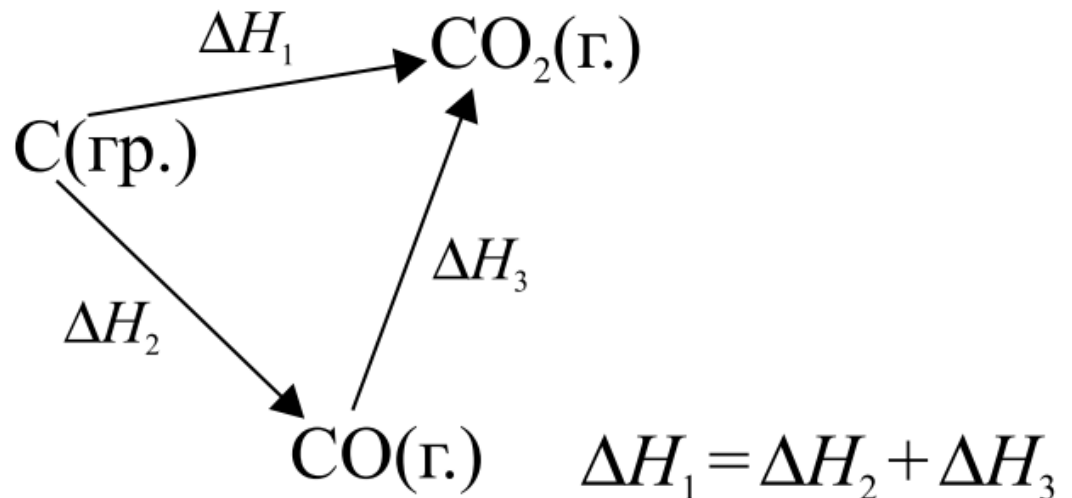


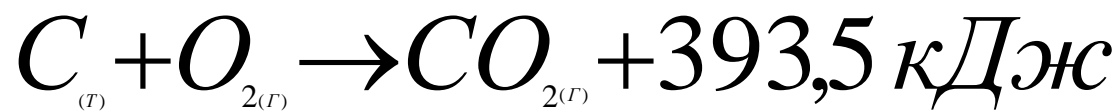
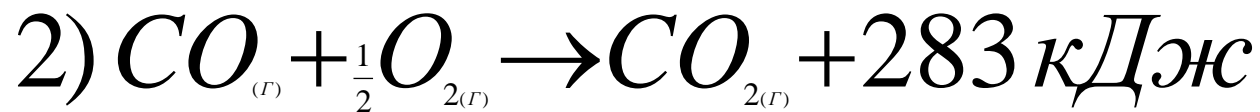
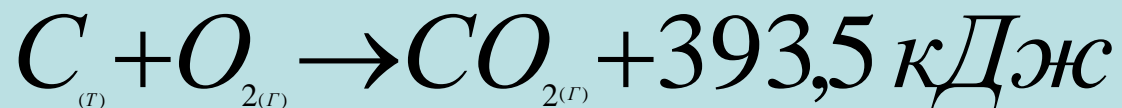
Закон Гесса

Тепловой эффект химического процесса не зависит от пути его прохождения, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы и равен алгебраической сумме тепловых эффектов промежуточных стадий.



Герман Иванович Гесс
(1802-1850) —
российский химик

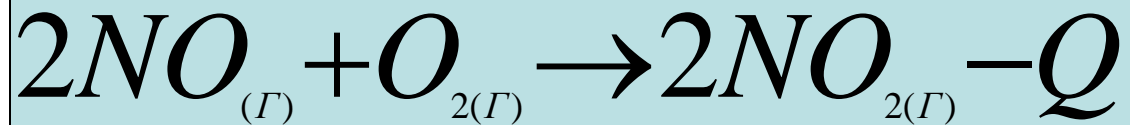




Следствие из закона Гесса

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов.

$$Q_{\text{реакции}} = \underbrace{\sum Q_{\text{обр}}}_{\text{(продуктов реакции)}} - \underbrace{\sum Q_{\text{обр}}}_{\text{(исходных веществ)}}$$



$$Q_{реакции} = 2 \cdot Q_{обр}(NO_2) - \left(2 \cdot Q_{обр}(NO) + Q_{обр}(O_2) \right)$$

$$Q_{реакции} = 2 \cdot Q_{обр}(NO_2) - 2 \cdot Q_{обр}(NO) - \underbrace{Q_{обр}(O_2)}_0$$



0

$$Q_{реакции} = 2 \cdot Q_{обр}(NO_2) - 2 \cdot Q_{обр}(NO)$$

Теплота образования
простых веществ
равна нулю!

При сгорании 3,2 г серы выделилось 27,9 кДж. Рассчитать теплоту образования SO_2

При разложении 200 г CaCO_3 затрачивается 314 кДж.
Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

Термохимическое уравнение реакции горения фосфора:

$P + O_2 = P_2O_5 + 3010 \text{ кДж}$. Какое количество теплоты

выделится, если будет израсходовано:

- а) 1 моль фосфора;
- б) 10 г фосфора;
- в) 1,12 л (н.у.) кислорода?

От чего зависит количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в результате реакции?

Количество теплоты,
выделившейся или
поглотившейся в результате
реакции зависит только от
относительного запаса
энергии продуктов и исходных
веществ.

Относительный запас энергии, измеренный при постоянном давлении ($p = \text{const}$), называется энтальпией.

Энтальпия

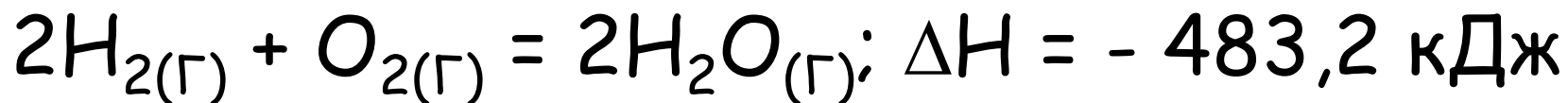
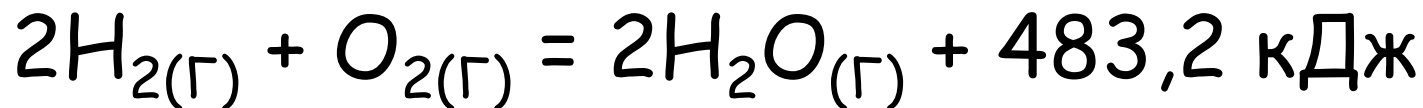
H , кДж/моль

ΔH , кДж/моль

Положительная величина теплового эффекта (экзотермическая реакция) соответствует отрицательной величине энтальпии реакции.

$$Q = -\Delta H$$

Значения ΔH относятся к определенному числу молей:





$$Q > 0$$
$$\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$$

- В экзотермической реакции происходит выделение теплоты из системы в окружающую среду.
- Энтальпия системы уменьшается, энергия уходит из системы во внешнюю среду.



$$Q < 0$$
$$\Delta H_{\text{р-ции}} > 0$$

- В эндотермической реакции происходит поглощение теплоты системой из окружающей среды.
- Энтальпия системы увеличивается, система забирает энергию из внешней среды.

Стандартная энтальпия образования

вещества ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$) – энтальпия реакции образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартном состоянии при стандартных условиях ($t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ (298 K) и $p = 101,3$ кПа).

Для Кислорода, водорода, азота устойчивое состояние – газообразное.

Для углерода – графит.

Для серы – ромбическая модификация.

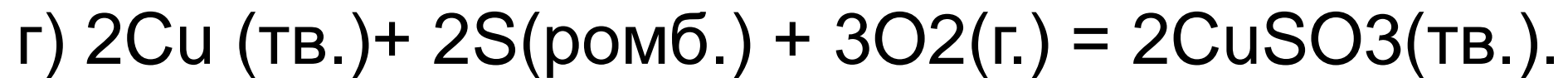
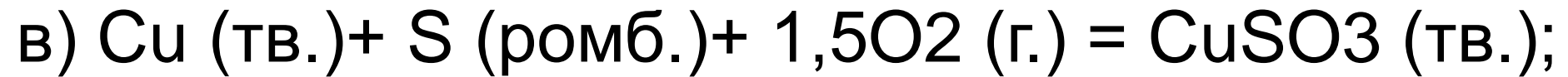
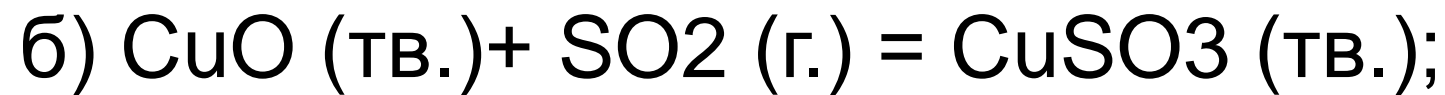
Для воды – жидкое состояние.

Для большинства солей – твердое кристаллическое состояние и т.д.

А л г о р и т м
определения стандартной
энтальпии образования
вещества

- 1) Энтальпия какой реакции?
(Химической реакции образования.)
- 2) Какое количество вещества должно образоваться в ходе этой реакции?
(1 моль.)
- 3) Из чего образуется это вещество?
(Из простых веществ.)
- 4) В каком состоянии должны быть взяты исходные вещества?
(В стандартных состояниях.)
- 5) В каких условиях должна протекать реакция?
(В стандартных условиях.)

Задача 1. Выберите уравнение реакции, энтальпия которой будет равна стандартной энтальпии образования сульфита меди(II) (CuSO_3):



Задача 2. Используя алгоритм построения определения, напишите уравнение химической реакции, энтальпия которой равна энтальпии образования гидроксида алюминия.

Энтальпия образования простого
вещества $(\Delta H^\circ_{\text{обр}})$ в
стандардном состоянии при
стандартных условиях равна нулю.

Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \underbrace{\sum \Delta H^0_{\text{обр}}}_{\text{(продуктов реакции)}} - \underbrace{\sum \Delta H^0_{\text{обр}}}_{\text{(исходных веществ)}}$$

Рассчитать ΔH^0 реакции взаимодействия магния с оксидом углерода (IV).

$$\Delta H^0_{\text{обр}} (\text{Mg}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} (\text{CO}_2) = -395,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} (\text{MgO}) = -601,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} (\text{C}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

При полном восстановлении 80 г оксида железа (III) оксидом углерода (II) выделяется 13,4 кДж. Рассчитать $\Delta H^0_{\text{обр}}$ оксида железа (III).

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{Fe}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

Энтропия

Энтропия является количественной мерой беспорядка в системе.

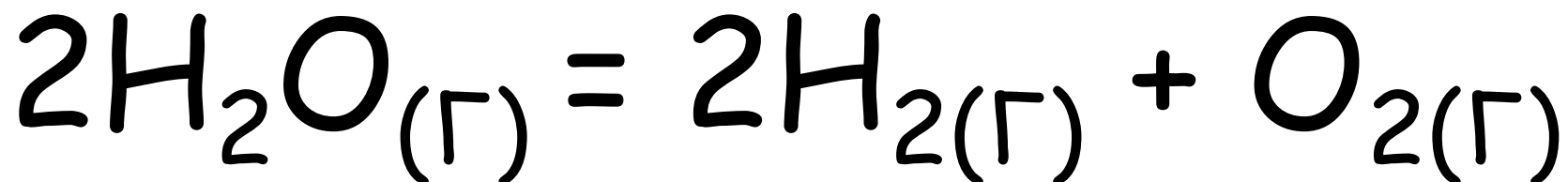
Энтропия веществ при стандартных условиях называется стандартной энтропией.

$$S, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Для химических реакций направление изменения энтропии можно предсказать, зная состояние участвующих в реакции веществ.

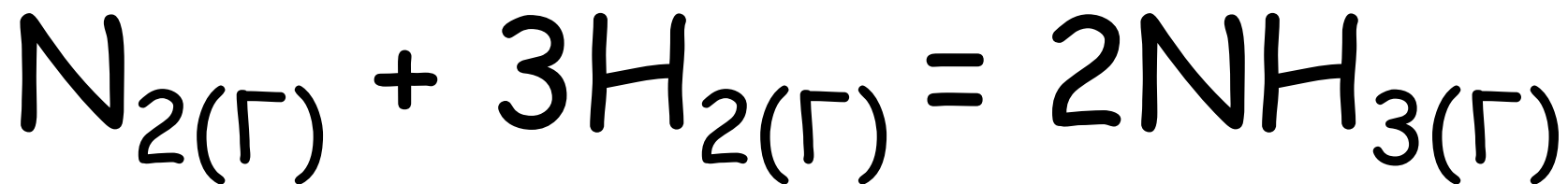
Например:



Для реакции разложения воды объем продуктов реакции больше объема исходных веществ. Следовательно, беспорядок и вероятность больше в правой части уравнения, т.е. сумма энтропий 2 моль водорода и 1 моль кислорода больше энтропии 1 моль воды.

$$\Delta S > 0$$

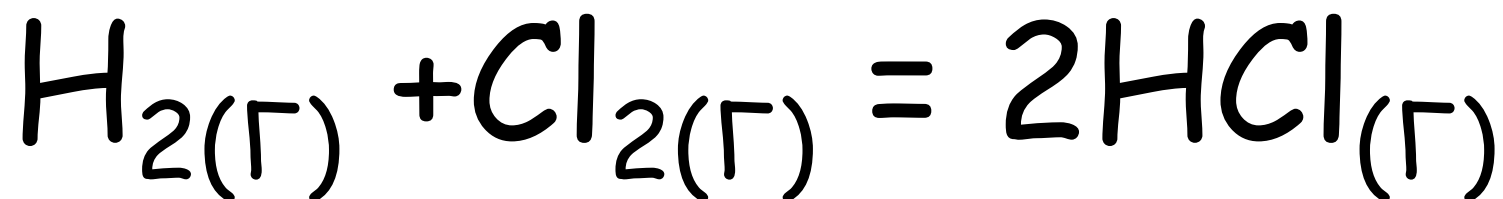
Например:



Для реакции синтеза аммиака объем продуктов реакции меньше объема исходных веществ. Следовательно, беспорядок и вероятность больше в левой части уравнения, т.е. энтропия 2 моль аммиака меньше суммы энтропий 1 моль азота и 3 моль водорода.

$$\Delta S < 0$$

Например:



Для реакции синтеза хлороводорода объем продуктов реакции равен объему исходных веществ. Следовательно, беспорядок и вероятность одинакова в левой и правой частях уравнения, т.е. энтропия 2 моль хлороводорода равна сумме энтропий 1 моль хлора и 1 моль водорода.

$$\Delta S \approx 0$$

Для расчета энтропии реакции по справочным данным из суммы энтропий полученных веществ вычитают сумму энтропий исходных веществ (с учетом коэффициентов).

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = \underbrace{\sum S^0}_{\substack{\text{(продуктов} \\ \text{реакции)}}} - \underbrace{\sum S^0}_{\substack{\text{(исходных} \\ \text{веществ)}}$$

Энергия Гиббса

Суммарный эффект влияния движущих сил на процессы, протекающие при постоянных температурах и давлении, отражается изменением изобарно-изотермического потенциала (энергией Гиббса).

G , кДж/моль

ΔG^0 , кДж/моль

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \underbrace{\sum \Delta G_{\text{обр}}}_{\text{(продуктов реакции)}} - \underbrace{\sum \Delta G_{\text{обр}}}_{\text{(исходных веществ)}}$$

Изменение энергии Гиббса одновременно учитывает изменение энергетического запаса системы и степени ее беспорядка.

В условиях $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса, и устойчивое состояние системы соответствует его минимальному значению.

При наступлении равновесия $\Delta G = 0$. При этом в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = 0$), ни изменений степени беспорядка ($\Delta S = 0$).

Величина ΔG реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ.

При вычислении стандартных ΔG реакций используют стандартные ΔG образования веществ ($\Delta G^0_{\text{обр}}$).

При этом $\Delta G^0_{\text{обр}}$ наиболее устойчивых форм простых веществ, так же как и стандартные энтальпии образования, принимаются равными нулю.

Энергия Гиббса связана с величинами изменения энергии системы и беспорядка в ней:

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

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции
-	+	-	Реакция протекает самопроизвольно
+	-	+	Реакция не возможна (возможно протекание обратной реакции)
+	+	+/-	Реакция возможна при высокой температуре
-	-	-/+	Реакция возможна при низкой температуре