

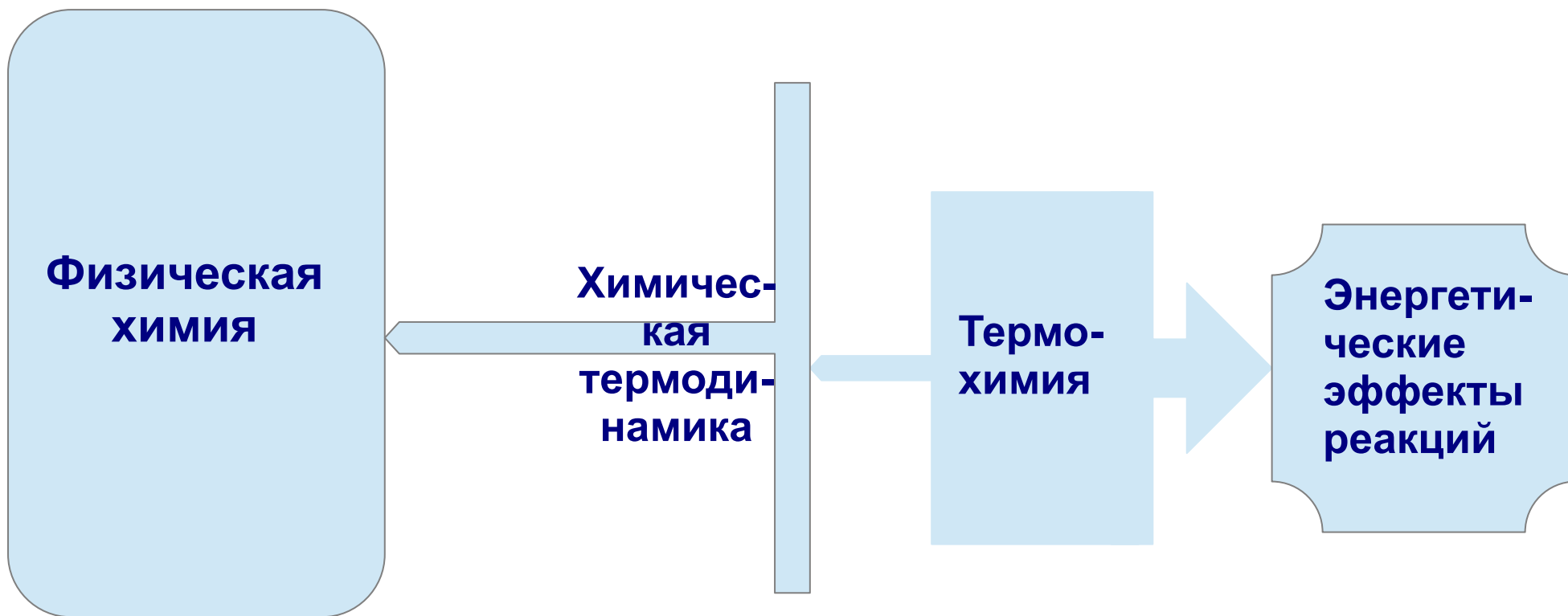
# Лекция 6

## Энергетические эффекты реакций

Рассматриваемые вопросы:

1. Термохимия, химическая термодинамика, физическая химия.
2. Термодинамическая система — объект изучения физической химии.
3. Типы термодинамических систем.
4. Свойства и параметры состояния термодинамических систем.
5. Первое начало термодинамики, внутренняя энергия системы.
6. Энтальпия — функция состояния системы.
7. Термохимические уравнения. Энтальпии некоторых процессов.
8. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.
9. Самопроизвольные процессы.
10. Энтропия. Второе и третье начало термодинамики.
11. Вероятность протекания процесса. Свободная энергия Гиббса как функция состояния системы.
12. Изотерма Вант-Гоффа.

## Термохимия — часть физической химии



## Объект изучения физической химии



Физическая химия применяет физические теории и методы к химическим явлениям.

Она объясняет **ПОЧЕМУ** и **КАК** происходит превращение веществ : химические реакции и фазовые переходы.

**ПОЧЕМУ** — химическая термодинамика

**КАК** — химическая кинетика

## Химическая термодинамика

Изучает зависимость:

1) направления,

2) пределов превращений веществ

от условий, в которых эти вещества находятся.

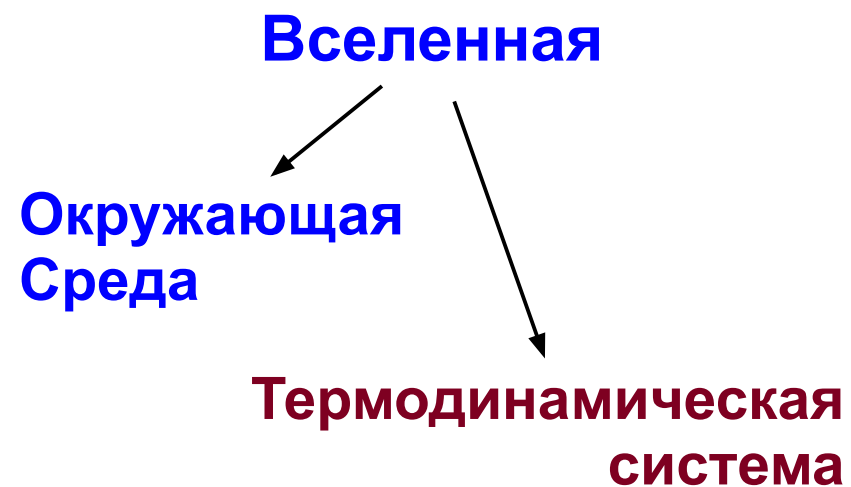
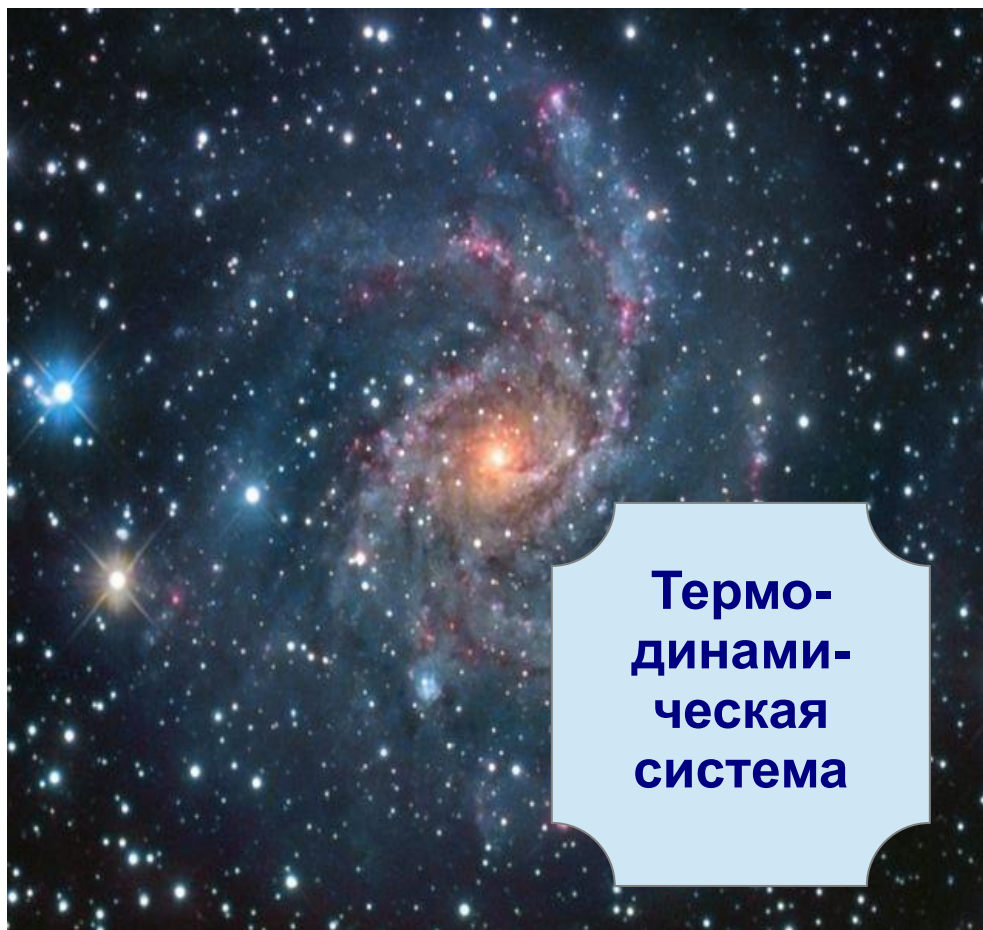
**Химическая** термодинамика – наука о химическом и фазовом равновесии.

В основе термодинамики – три закона и два постулата.

## Задачи химической термодинамики

- Получение термодинамических данных для новых соединений.
- Изучение **стабильности** соединений и фаз.
- Предсказание **направления** химической реакции.
- Расчет **состава реакционной смеси** и выхода химических реакций.
- Изучение возможности **получения энергии** из химических реакций в виде теплоты и работы.
- Применение термодинамических подходов в химической кинетике.

## Объект изучения физической химии



## Типы термодинамических систем

# Типы термодинамических систем



(a) открытая

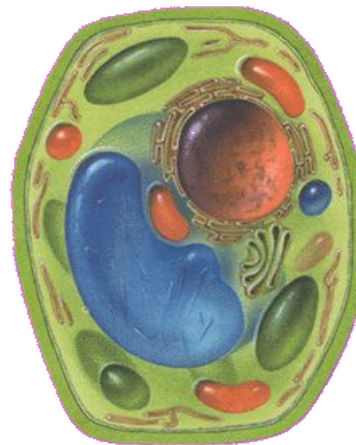


(b) закрытая



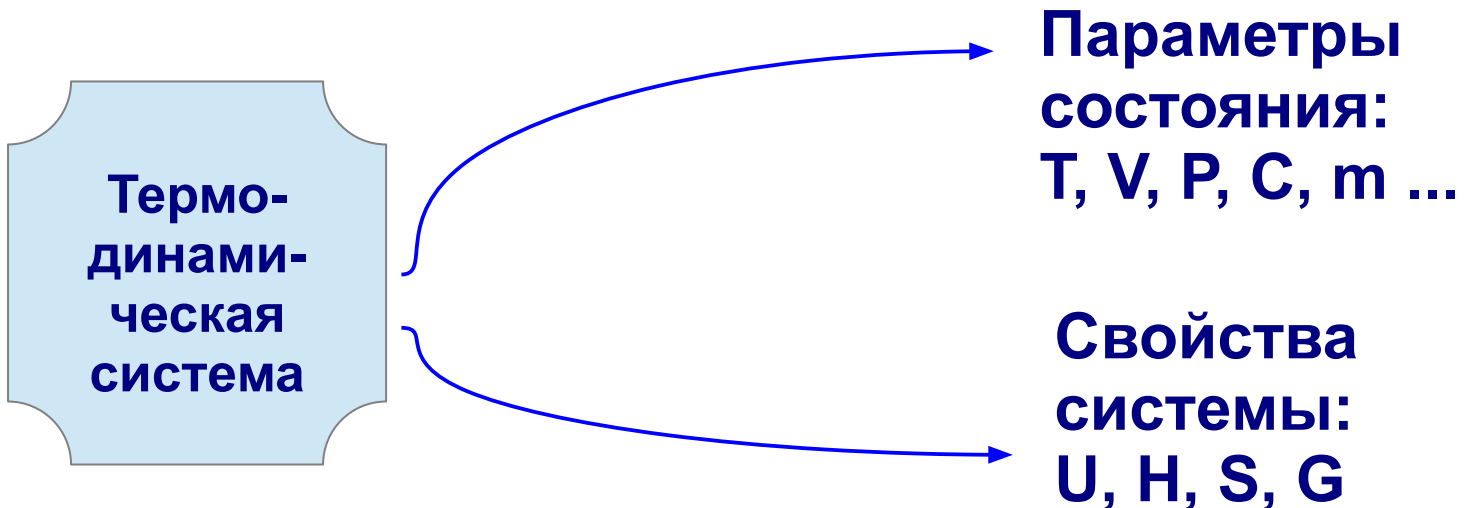
(c) изолированная

# Типы термодинамических систем





## Свойства и параметры состояния термодинамической системы



**Свойства зависят от параметров, т.е. являются функциями состояния системы.**

Термодинамические свойства, наименьшее количество которых необходимо для описания состояния системы, называют независимыми термодинамическими параметрами состояния системы.

## Первое начало термодинамики

Все верят в него: математики думают, что это экспериментальный факт, а экспериментаторы – что это математическая теорема.

А. Пуанкаре, 1892

Постулирует существование функции состояния –  
**внутренней энергии**

$$\Delta U = \delta Q - \delta A$$

## Первое начало термодинамики

Все верят в него: математики думают, что это экспериментальный факт, а экспериментаторы – что это математическая теорема.

А. Пуанкаре, 1892

Постулирует существование функции состояния –  
**внутренней энергии**

И выражает универсальный закон сохранения энергии применительно к задачам термодинамики.

**1-я формулировка: энергия не возникает и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую.**

**2-я формулировка: полная энергия Вселенной постоянна**

$$\Delta E_{\text{сист}} + \Delta E_{\text{сист}} = 0$$

**3-я формулировка: чудес не бывает!**

## Первое начало термодинамики

$$\Delta U = \delta Q - \delta A$$

Теплота, получаемая  
системой

Работа, совершаемая  
системой

**Внутренняя энергия:**

- не имеет точки отсчета:  $U(0)$  не определена
- функция состояния
- экстенсивная величина

**Изменение внутренней энергии системы происходит за счет теплообмена и совершения работы.**

**Проблема выбора знака величин  $Q$  и  $A$ .**

## Основные термодинамические процессы

- изохорный  $V = \text{const}$
- изобарный  $P = \text{const}$
- изотермический  $T = \text{const}$
- адиабатический  $\Delta Q = 0; \Delta S = 0$

**Большинство химических процессов — изобарные.**

## Энтальпия — функция состояния системы

При изобарном процессе тепловой эффект называется *изменением энтальпии* или просто *энтальпией*:

$$Q_p = -\Delta H$$

**Экзотермический процесс** — теплота переходит из системы в окружающее пространство:

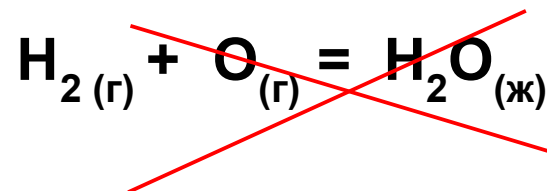
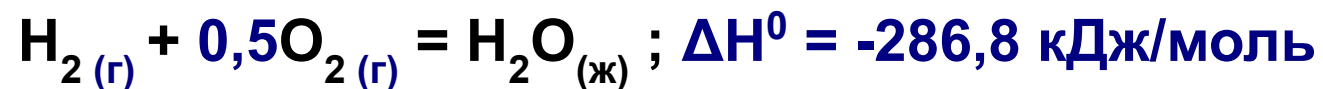
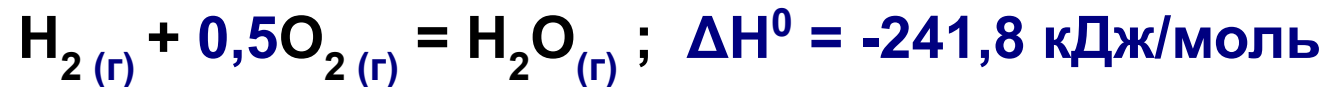
$$Q > 0; \Delta H < 0$$

**Эндотермический процесс** — теплота переходит из окружающего пространство в систему:

$$Q < 0; \Delta H > 0$$

## Термохимические уравнения

Уравнения реакций с указанием энтальпии и агрегатных состояний веществ, называют *термохимическими*.



$\Delta\text{H}^0$

Указание на стандартные условия

Стандартные условия:

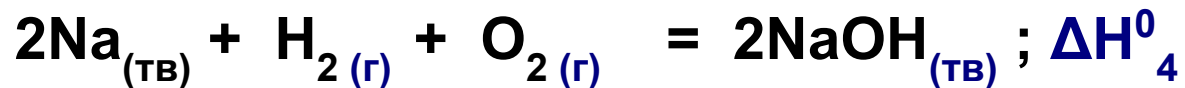
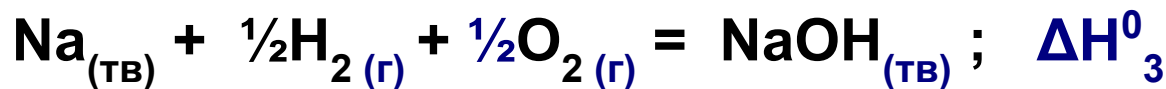
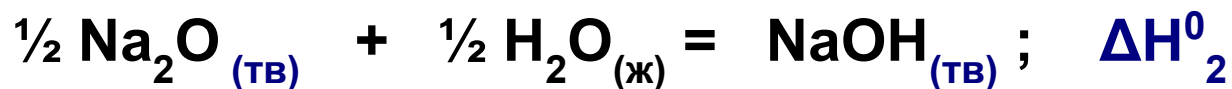
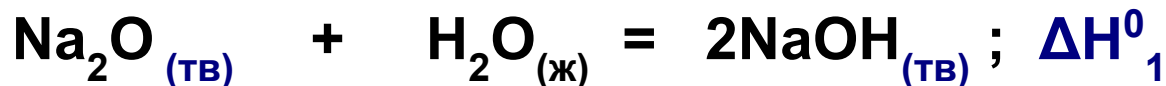
$P = 101325 \text{ Па (1 атм)}$

$T = 25^\circ\text{C}$  или  $298\text{K}$

$\nu = 1 \text{ моль}$

## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия образования:  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  или  $\Delta H^0_f$  это тепловой эффект образования **одного моль** вещества **из простых веществ** в их стандартных состояниях.



$\Delta H^0_f(\text{NaOH}) - ?$



## Энтальпии некоторых процессов

Энтальпии всех простых веществ в стандартном состоянии равны нулю

$$\Delta H_f^\circ(\text{I}_2(\text{т})) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{I}_2(\text{ж})) = 22 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{I}_2(\text{г})) = 62,3 \text{ кДж/моль}$$

## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия сгорания:  $\Delta H_{\text{сгор}}^0$   
это тепловой эффект сгорания **одного моль** вещества до **образования высших оксидов** (органики — до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ )

Теплоты сгорания негорючих веществ —  $\text{N}_2$ , галогены —  
принимаются равными нулю.

Теплота сгорания топлива характеризует его  
теплотворную способность.

## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия разрыва связи или энергия связи:

$\Delta H_{\text{св}}^0$  или  $E_{\text{св}}$   
энергия, поглощаемая при разрыве **одного моль связей**  
двух атомов, находящихся в газообразном состоянии при  
298 К.

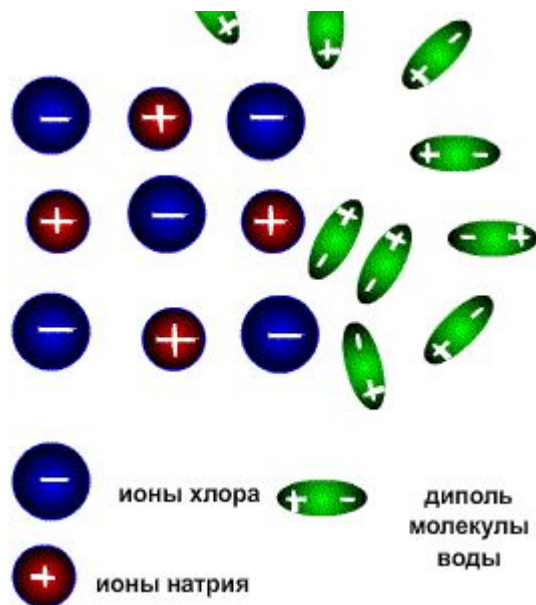


429,7 кДж/моль

$$\Delta H_{\text{св}}^0 (E_{\text{(св)}}) = 429,7 \text{ кДж/моль}$$

## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия растворения -  
сумма энтальпий разрушения кристаллической решетки  
 $\Delta H^0_{\text{реш}}$  и энтальпии гидратации  $\Delta H^0_{\text{гидр}}$

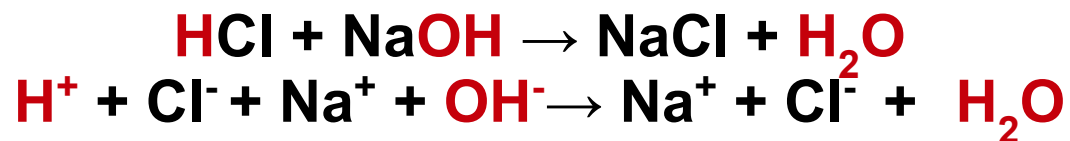


$$\Delta H^0_{\text{реш}} > 0$$
$$\Delta H^0_{\text{гидр}} < 0$$

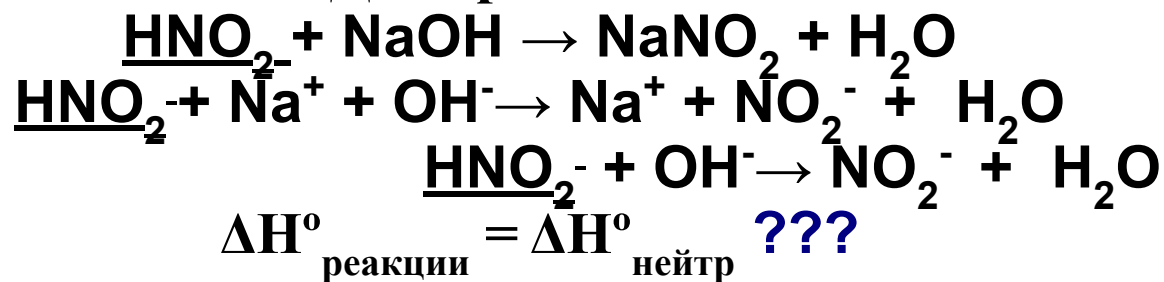
В зависимости от соотношения  
этих значений, процесс  
растворения может быть и  
экзотермическим, и  
эндотермическим.

## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия нейтрализации - тепловой эффект взаимодействия сильной кислоты и сильного основания (щелочи), приводящий к образованию одного моль воды.

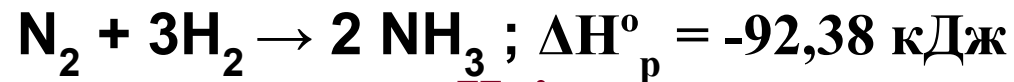


Для сравнения:



## Энтальпии некоторых процессов

Стандартная энтальпия реакции  $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$  — тепловой эффект реакции определенного числа моль реагентов, задаваемого уравнением реакции **при стандартных условиях.**



**Но!**



## Закон Гесса



### **Герман Иванович Гесс (1802-1850)**

**Окончил Дерптский университет.**

**С 1832 г. профессор химии в Горном институте в Санкт-Петербурге.**

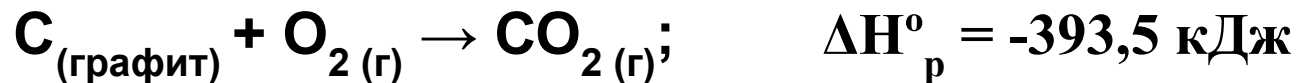
**Академик Петербургской Академии наук (1834).**

**Один из основоположников термохимии.**

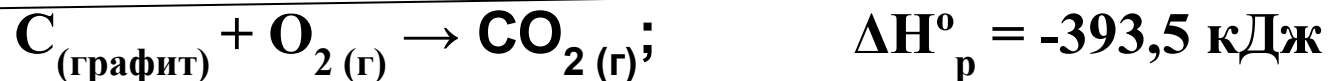
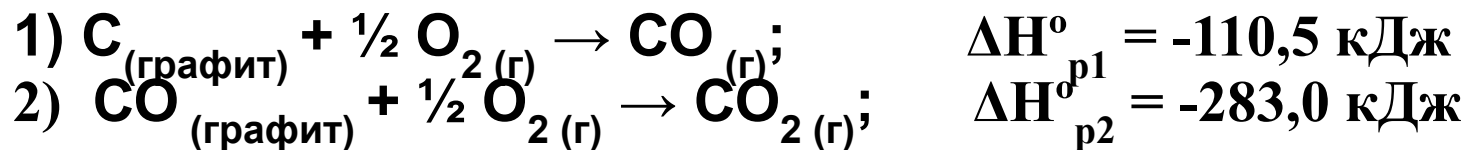
**Занимался вопросами геохимии, разработал русскую химическую номенклатуру, популяризатор химии, педагог.**

## Закон Гесса

Тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от числа и характера промежуточных стадий (1841).



ИЛИ





## Следствия из закона Гесса

$$1) \Delta H_p = \sum \Delta H_f \text{ продуктов} - \sum \Delta H_f \text{ исх. веществ}$$

$$2) \Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{сгор}} \text{ исх. в-в} - \sum \Delta H_{\text{сгор}} \text{ продуктов}$$

$$3) \Delta H_p = \sum E_{\text{св}} \text{ исх. в-в} - \sum E_{\text{св}} \text{ продуктов}$$

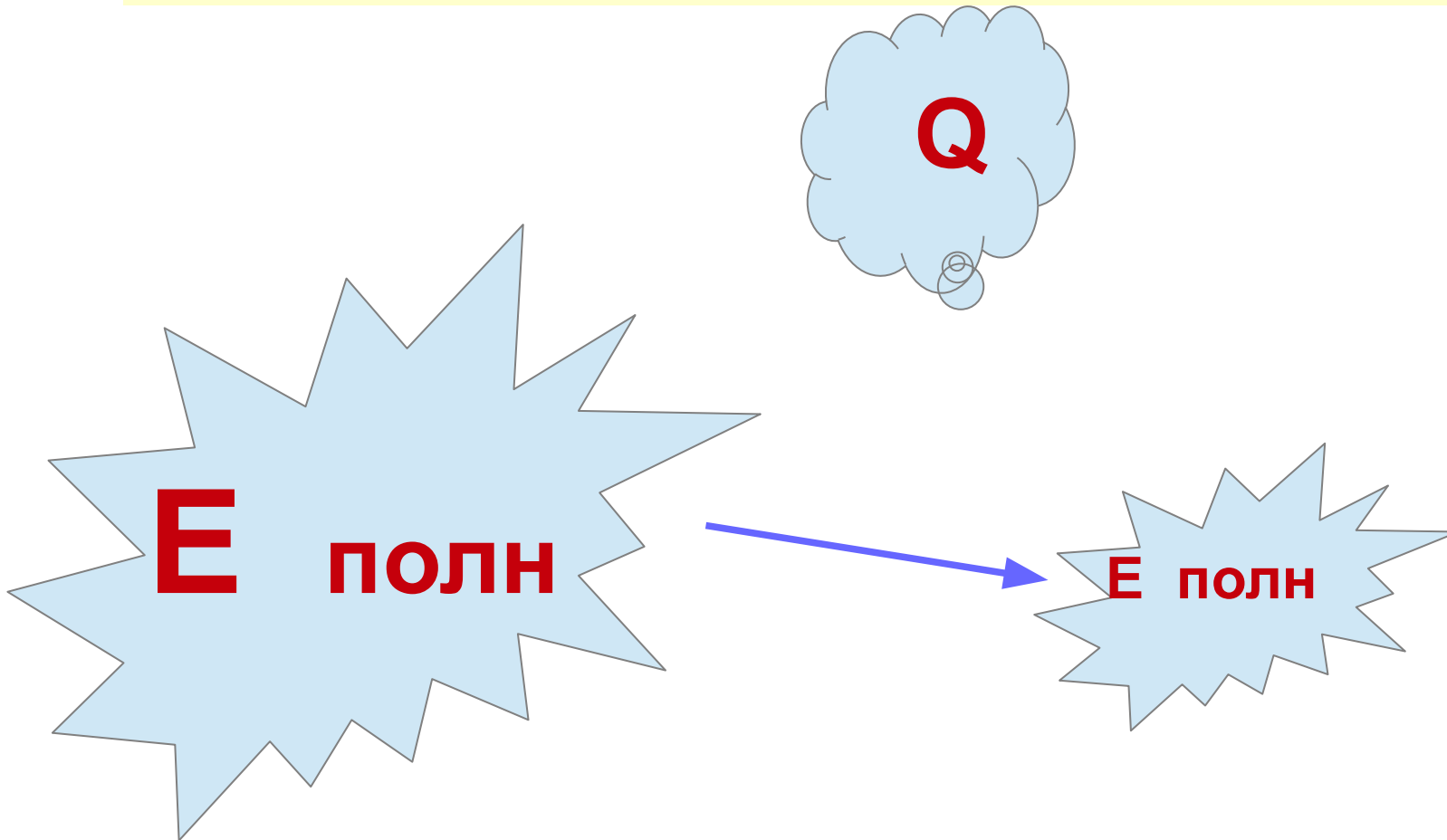
Составление «треугольников Гесса».

## Следствия из закона Гесса

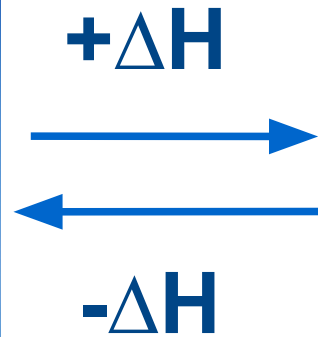
**Задача:**

**Определите стандартную энтальпию гидратации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , если при растворении первого выделяется 10,5 кДж/моль, а при растворении второго поглощается 67 кДж/моль.**

Какие процессы протекают самопроизвольно?



# Какие процессы протекают самопроизвольно?



Почему?

**Какие процессы протекают самопроизвольно?**

**Энтальпия не является критерием, однозначно определяющим направление процесса.**

# Энтропия

Энтропия — мера хаоса.



## Второе начало термодинамики

В изолированных системах возможны только такие процессы, при которых происходит рост энтропии.



$$\Delta S > 0$$



Когда энтропия достигает максимального при данных условиях уровня, в системе наступает равновесие (тепловая смерть).

# Энтропия

## Постулат Больцмана:

$$S = k \ln W$$

$W$  – число способов реализации

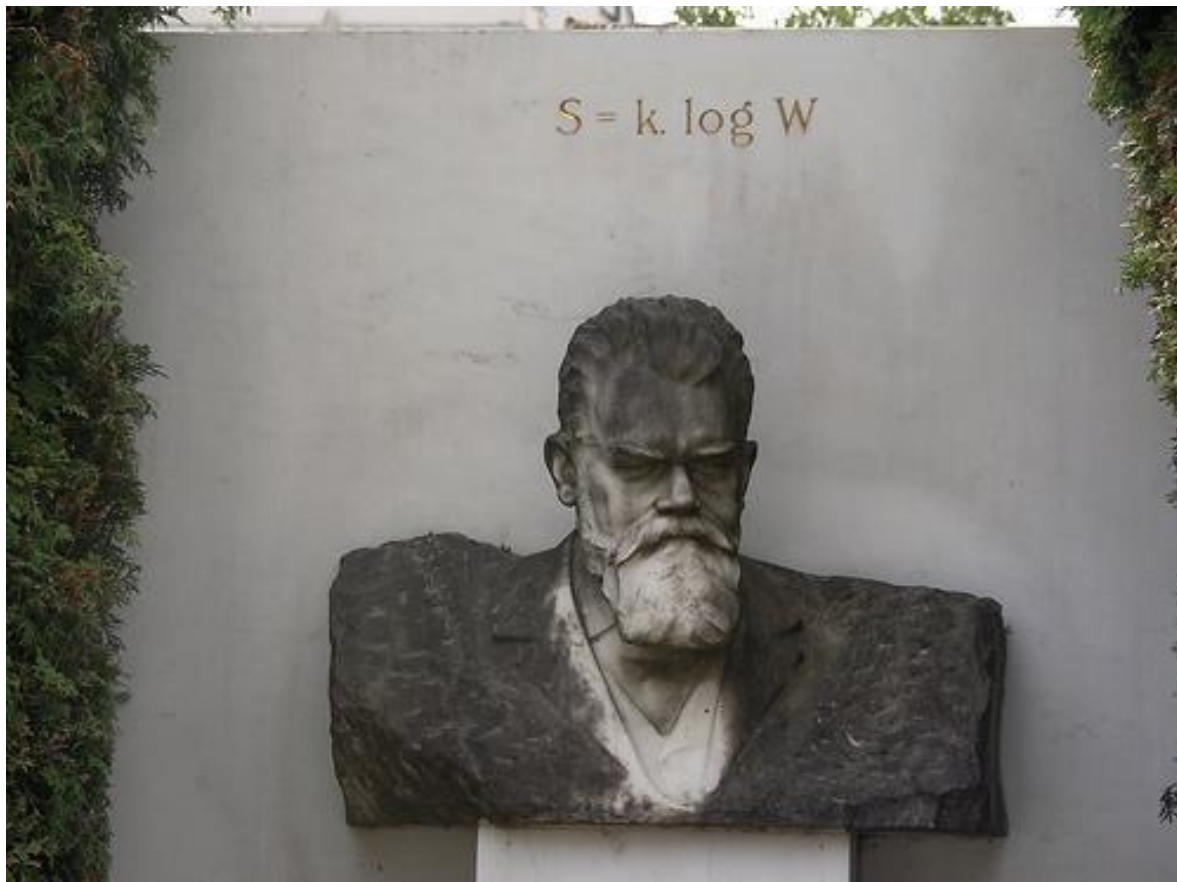
Пример:

$$2 = 1 + 1 \quad (W = 1)$$

$$7 = 1 + 6 = 2 + 5 = 3 + 4 = 4 + 3 = 5 + 2 = 6 + 1 \quad (W = 6)$$



# Энтропия



**Людвиг Больцман  
(1844 — 1906)  
Австрийский  
физик,  
Один из  
основоположников  
статистической  
механики и  
молекулярно-  
кинетической  
теории.**

## Энтропия

Расчет энтропии реакции  $\Delta S_p^0$  аналогичен расчету  $\Delta H_p^0$ :

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{f \text{ продуктов}} - \sum \Delta S_{f \text{ исх. веществ}}$$

В соответствии с законом Гесса.

Размерность энтропии совпадает с размерностью универсальной газовой постоянной: [Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>]

В отличие от стандартной энтальпии образования  $\Delta H_f^0$ , стандартная энтропия образования  $\Delta S_f^0$  простых веществ не равна нулю.

## **Третье начало термодинамики**

**Энтропия чистого, совершенного кристалла при 0К  
равна нулю.**

## Энтропийный фактор

Чем больше температура, тем больше тепловое движение частиц, тем больше энтропия.

Произведение  $T$  на  $\Delta S$  называется энтропийным фактором.

$T\Delta S$  — энтропийный фактор.

## **Вероятность протекания процесса**

**Ни энтальпия, ни энтропия не могут порознь предсказать вероятность протекания процесса. Для этого требуются дополнительные функции**

**состояния:**

**Энергия Гельмгольца**

**И**

**Энергия Гиббса.**

## Вероятность протекания процесса

Энергия Гельмгольца или  
изохорно-изотермический потенциал:

$$\Delta A^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0$$

## Вероятность протекания процесса

Если процесс протекает при постоянных Р и Т,  
вероятность его протекания определяет  
энергия Гиббса или изобарно-изотермический

потенциал системы:

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

Свободная  
Энергия  
Гиббса

энтальпийный  
фактор

энтропийный  
фактор

От чего свободна энергия Гиббса?

## Вероятность протекания процесса

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

$\Delta G^0 < 0$  - процесс термодинамически разрешен

$\Delta G^0 > 0$  - процесс термодинамически запрещен

(в прямом направлении, а в обратном разрешен);

$\Delta G^0 = 0$  - в системе установилось равновесие.



## Вероятность протекания процесса

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

Анализ уравнения Гиббса:

Экзотермический процесс,  $\Delta H < 0$

а) если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G < 0$  **ВСЕГДА РАЗРЕШЕН** (при любой  $T$ )

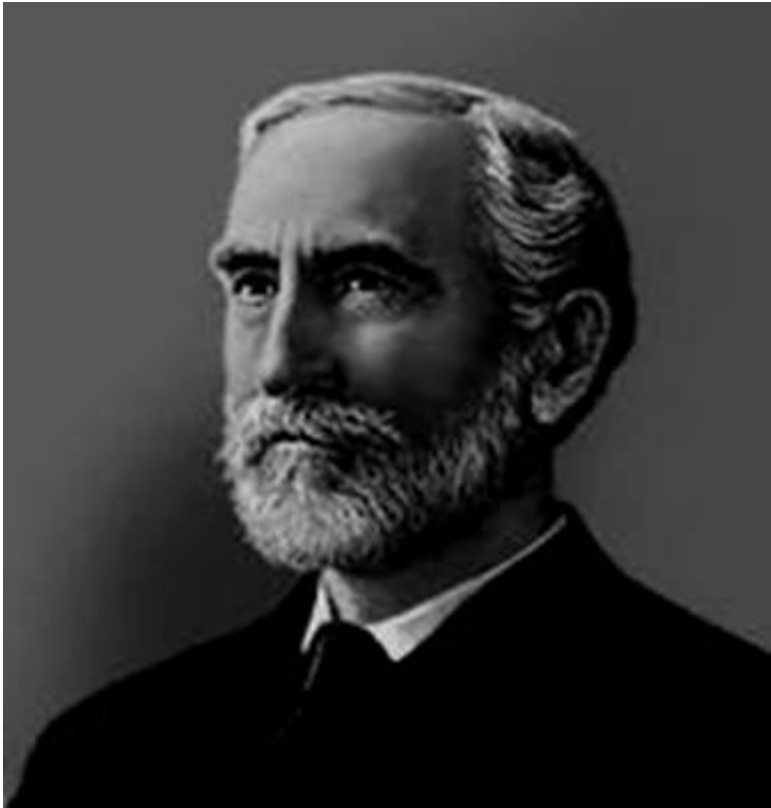
б) если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G < 0$ , если  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ;  $T < \Delta H/\Delta S$

Эндотермический процесс,  $\Delta H > 0$

а) если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G < 0$ , если  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ;  $T > \Delta H/\Delta S$

б) если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G > 0$  **ВСЕГДА ЗАПРЕЩЕН** (при любой  $T$ )

## Вероятность протекания процесса



**Гиббс Джозайя Уиллард  
(1839 — 1903)  
американский физик,  
физикохимик, математик и  
механик, один из создателей  
векторного анализа,  
статистической физики,  
математической теории  
термодинамики.**

## Вероятность протекания процесса

$\Delta G^0$  можно рассчитать не только по уравнению

Гиббса

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

но и в соответствии с законом Гесса, используя

табличные значения  $\Delta G^0_f$  веществ:

$$\Delta G^0_p = \sum \Delta G^0_f \text{ продуктов} - \sum \Delta G^0_f \text{ исх. веществ}$$

## Изотерма Вант-Гоффа

Энергия Гиббса  $\Delta G^0$  позволяет не только определять направление процесса, но и оценивать полноту его прохождения.

Полнота прохождения основывается на взаимосвязи между энергией Гиббса и константой равновесия реакции  $K_p$ .

## Изотерма Вант-Гоффа

Для любого произвольного процесса



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_B^b}{a_D^d a_E^e}$$

При наступлении равновесия  $\Delta G = 0$ , тогда

$$\Delta G^0 = - RT \ln \frac{[L]^l [B]^b}{[D]^d [E]^e} \quad \text{или} \quad \Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

## Изотерма Вант-Гоффа

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_B^b}{a_D^d \cdot a_E^e}$$