

# §12. Классификация химических реакций по тепловому эффекту

**Термодинамика** - это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую, от одних частей системы к другим, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

**Химическая термодинамика** – область химии, изучающая энергетику химических процессов, возможности и условия самопроизвольного протекания химических реакции, а также условия установления химических равновесия.

Объектам изучения термодинамики является **система**, т.е. тело или совокупность тел, состоящих из множества молекул или атомов, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

- Термодинамические системы делятся на **гомогенные** (однородные) и **гетерогенные** (неоднородные).

- Термодинамические системы могут быть **открытыми** (возможен обмен с окружающей средой как веществом, так и энергией), **закрытыми** (обмен веществом с окружающей средой невозможен) и **изолированными** (отсутствуют какие-либо формы обмена).

- В ходе различных превращений система переходит из одного энергетического состояния в другое. То или иное состояние системы определяется или характеризуется термодинамическими параметрами.

**Основными параметрами системы являются:**

- Объем,
- Давление,
- Температура,
- Концентрация.

В химических процессах наиболее часто используются следующие термодинамические функции состояния системы:

- Внутренняя энергия (U);
- **Энтальпия (H);**
- Энтропия (S);
- Энергия Гиббса (G).

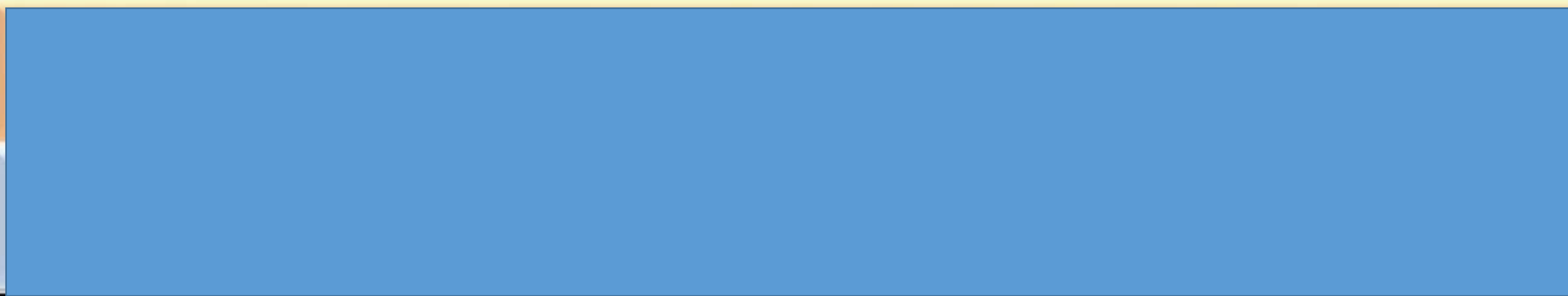
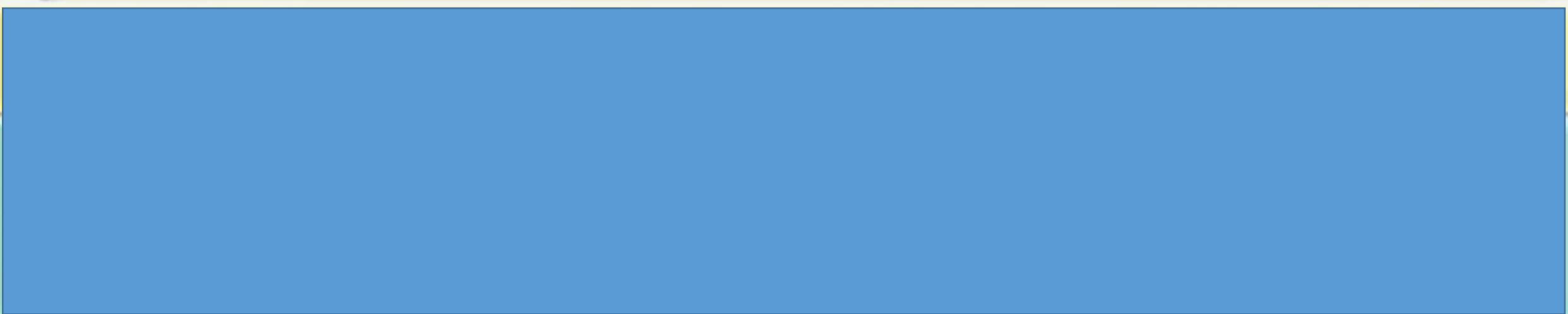
Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. В расчетах используют не абсолютные значения  $H$  и  $U$  (т.к. измерить их невозможно), а их изменение ( $\Delta H$  и  $\Delta U$ )

Уравнения химических реакций, записанные с указанием их теплового эффекта называют **термохимическими уравнениями**.

Например:  $aA + bB = cC + dD$ ;

Для проведения термохимических расчетов вводят специальные понятия - **энтальпия** (теплота) **образования** и **сгорания** вещества.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ



**ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ( $\Delta H$  х.р.)** ( $\Delta$  - дельта, означает разность,  $H$  – энтальпия или теплосодержание вещества, означает разность энтальпий ( $H$ ) конечных продуктов реакции и исходных реагирующих веществ.

$$\Delta H \text{ х.р.} = H \text{ кон.} - H \text{ исх.}$$

Тепловые эффекты реакций измеряются в Дж/моль или кДж/моль. При этом теплота в ходе реакции может, как выделяться, так и поглощаться. В тех случаях, когда теплота выделяется ( $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ ), реакции называются **экзотермическими**, а когда поглощается ( $\Delta H > 0$  или  $\Delta U > 0$ ) – **эндотермическими**.

# ЗАДАЧА НА ТЕПЛОТУ ОБРАЗОВАНИЯ

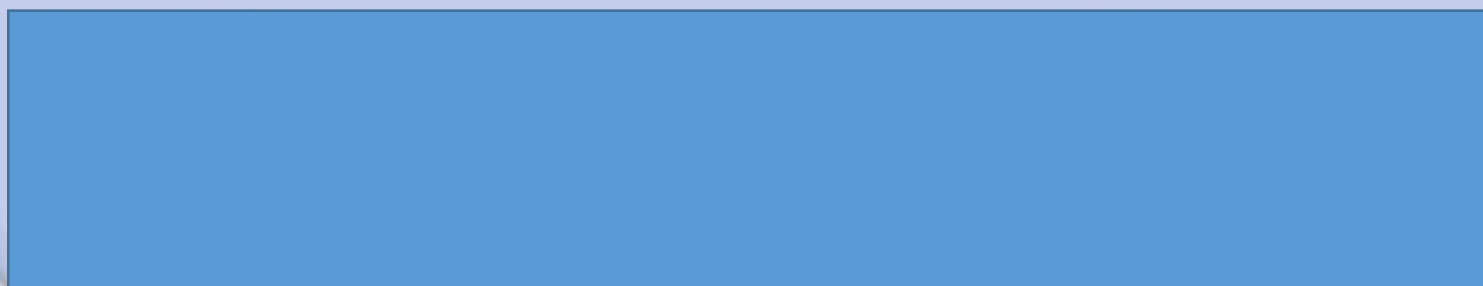
**Задача.** Определить теплоту образования химической реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , учитывая теплоты образования

1.  $\Delta H^0_{298} \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{к.р.}) = - 1674 \text{ кДж/моль}$
2.  $\Delta H^0_{298} \text{SO}_3 (\text{г}) = - 395,4 \text{ кДж/моль}$
3.  $\Delta H^0_{298} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{к.р.}) = - 3439,3 \text{ кДж/моль}$

где (к.р.) – кристаллическое состояние,  
(г) – газ,  
(ж) – жидкость.

**Решение:** Из закона Гесса.

$$\Delta H \text{ х.р.} = \sum (\Delta H \text{ обр.})_{\text{кон.}} - \sum (\Delta H \text{ обр.})_{\text{исх.}}$$





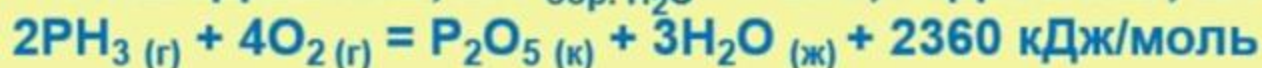
# ЗАДАЧИ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

**Задача 1.** Исходя из теплового эффекта реакции:  $3\text{CaO}_{(к)} + \text{P}_2\text{O}_{5(к)} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(к)$   $\Delta H^0_{(х.р.)} = -739$  кДж  
Определить  $\Delta H^0_{298}$  образования ортофосфата кальция, учитывая  $\Delta H^0_{\text{обр. CaO}} = -635,5$  кДж/моль,  
 $\Delta H^0_{\text{обр. P}_2\text{O}_5} = -1492$  кДж/моль.

**Решение:**

$$3\Delta H_{\text{обр. 3CaO(к)}} + \Delta H_{\text{обр. P}_2\text{O}_5(к)} = \Delta H_{\text{обр. Ca}_3(\text{PO}_4)_2} + \Delta H^0_{(х.р.)}$$

**Задача 2.** Определить стандартную энтальпию ( $\Delta H^0_{298}$ ) образования  $\text{PH}_3$ , исходя из уравнения:  $\Delta H^0_{\text{обр. PH}_3} = -1492$  кДж/моль,  $\Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O}} = -285,8$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{обр. O}_2} = 0$ .



**Решение:** из следствия закона Гесса.

$$(\Delta H_{\text{обр. P}_2\text{O}_5} + 3\Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}}) - (2\Delta H_{\text{обр. PH}_3} + 4\Delta H_{\text{обр. O}_2}) = 2360 \text{ кДж}$$

## Энтропия $S$ и её изменение $\Delta S$ .

Мерой разупорядоченности или хаотичности системы в термодинамике служит энтропия.

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии,  $S_2 > S_1$  или  $\Delta S > 0$ .

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, составляющих систему, их количества, числа степеней свободы и возрастает с повышением температуры.

Поэтому в процессах, вызываемых увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, разрыве связей между атомами и т.п., энтропия возрастает и наоборот.

Её обычно относят к молю вещества и выражают в Дж/моль К. Энтропия, отнесённая к стандартной температуре 25 С ( 298 К ) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной (  $S^0$  ).

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

## Энергия Гиббса $G$ и её изменение $\Delta G$ при $P$ - const и $T$ - const.

С учётом одновременного действия этих двух противоположных факторов такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является *энергия Гиббса ( $G$ )*, называемая также изобарно изотермическим потенциалом, или свободной энергией. В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов используется изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  ( $\Delta G = G_2 - G_1$ ). В зависимости от знака её изменения возможны три случая

- 1.  $G < 0$ , реакция термодинамически возможна;**
- 2.  $G > 0$ , реакция термодинамически невозможна;**
- 3.  $G = 0$ , термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция.**

Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой:

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

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно принимается равной нулю.

Знак изменения функции			Возможность протекания реакции
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	Возможна при любых температурах
+	-	+	Невозможна при любых температурах
-	-	$\pm$	Возможна при достаточно низких температурах
+	+	$\pm$	Возможна при достаточно высоких температурах