



Энергетика химических реакций

Термодинамика

система

- открытая

- закрытая

- изолированная

Тепловая энергия Q , [Дж]

Параметры состояния:

P , T , V , состав системы

Функции состояния:

Внутренняя энергия U ,

Энтальпия H ,

Энтропия S ,

Энергия Гиббса (изобарно-
изотермический потенциал) G .

Первый закон термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в состоянии 2 и 1 соответственно.

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

Изохорный процесс:

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

$$Q_V = \Delta U$$

Изобарный процесс:

$P = \text{const}$

$$\Delta V = V_2 - V_1,$$

$$A = p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$H = U + pV,$$

Отсюда:

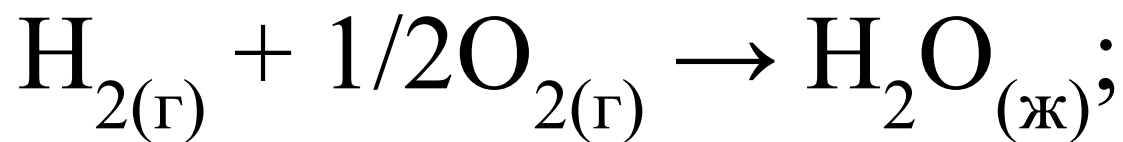
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Энтальпия, ΔH [кДж/моль]

$\Delta H > 0$ – эндотермический процесс

$\Delta H < 0$ – экзотермический процесс

$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ или $\Delta_f H^\circ_{298}$, [кДж/моль]



при 25°C и 101 кПа

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -285,84 \text{ кДж}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, реакция экзотермическая

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2) = 0,$$

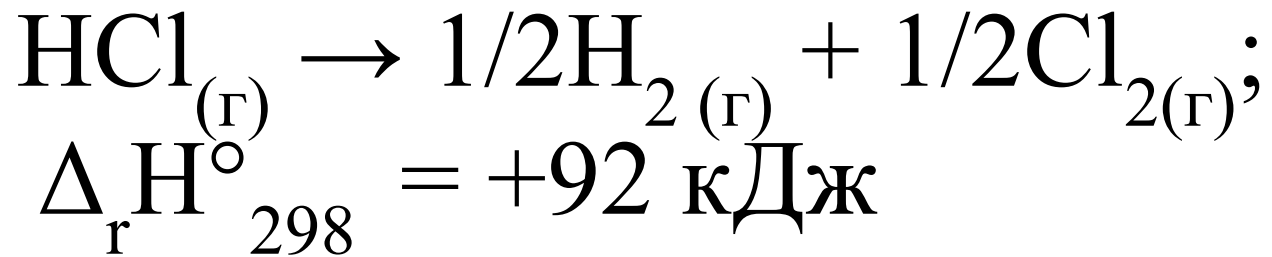
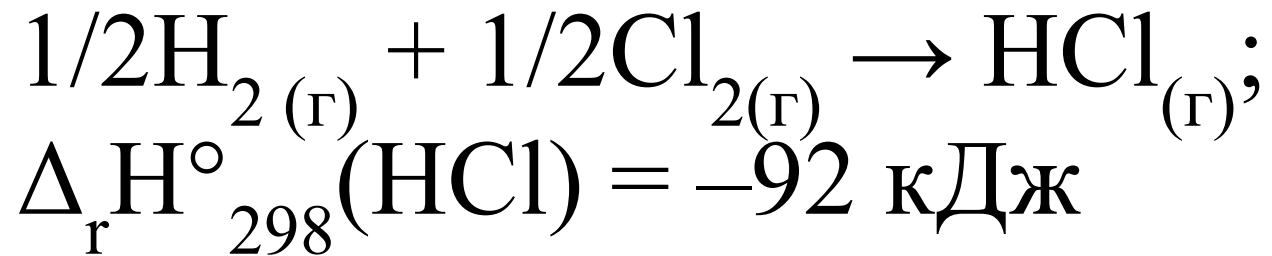
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_{(\text{графит})}) = 0,$$

Однако:

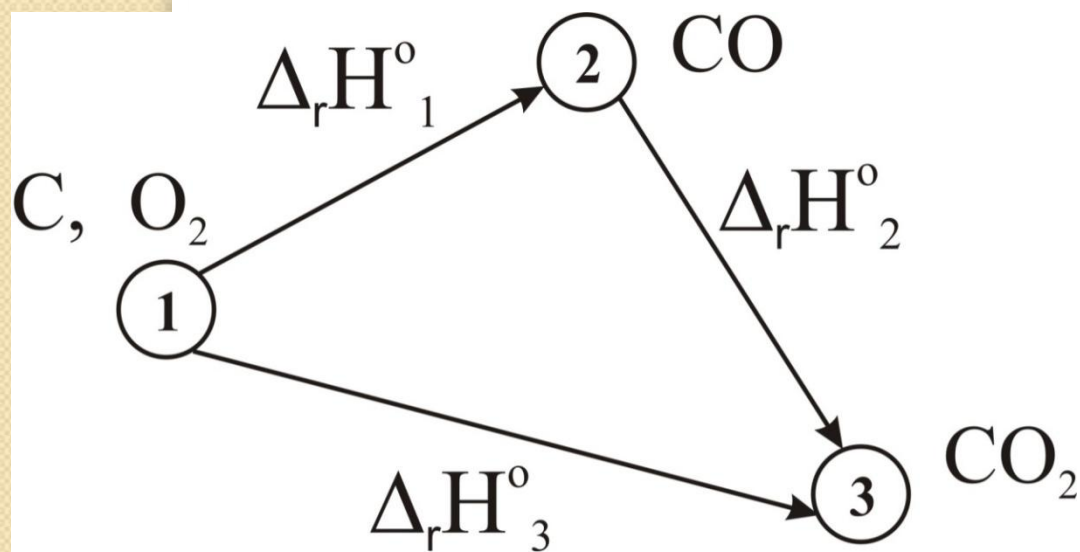
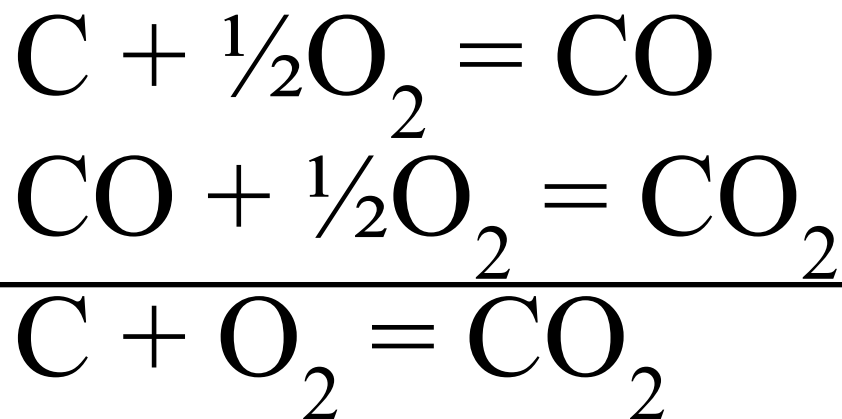
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_3) = 142,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_{(\text{алмаз})}) = 1,828 \text{ кДж/моль}$$

Закон Лавуазье-Лапласа



Закон Гесса

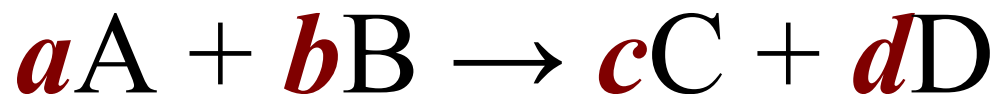


$$\Delta_r H^{\circ}_3 = \Delta_r H^{\circ}_1 + \Delta_r H^{\circ}_2$$

Следствие из закона Гесса:

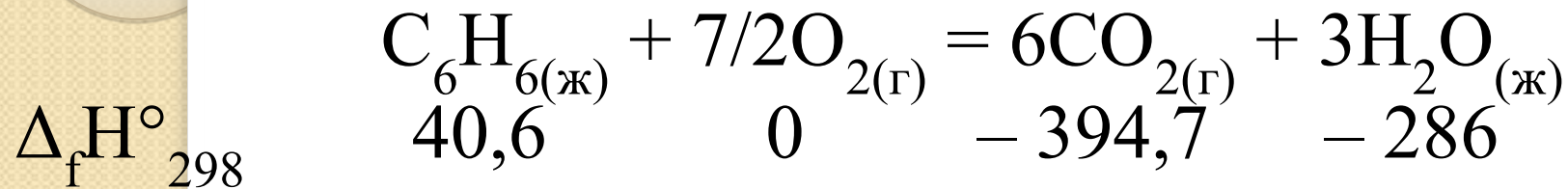
$$\Delta H = \sum \Delta_f H(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H(\text{реагентов})$$

Для реакции в общем виде:



$$\Delta H = [c\Delta H_{\text{обр}}(C) + d\Delta H_{\text{обр}}(D)] - [a\Delta H_{\text{обр}}(A) + b\Delta H_{\text{обр}}(B)]$$

Пример: Вычислить тепловой эффект реакции горения бензола по стандартным энтальпиям образования



Воспользуемся следствием из закона Гесса:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})), \\
 \Delta_r H^\circ &= 6(-394,7) + 3(-286) - (+40,6) = -3186,8 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

Энтропия, S

Процессы, для которых $\Delta S > 0$:

1) расширение газов;

2)

$$S_{\text{тв}} < S_{\text{жид}} < S_{\text{газ}}$$
$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{пар}) = 183 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$
$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{жидк.}) = 69 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$
$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{лед}) = 43,89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

3) растворение кристаллических веществ.

$$S_{\text{C}}^{\circ}(\text{алмаз}) = 2,38 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$$

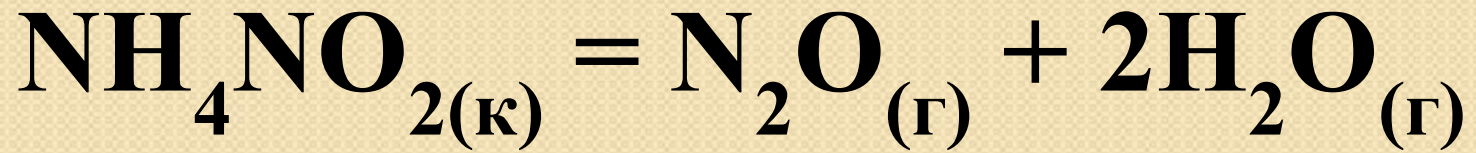
$$S_{\text{C}}^{\circ}(\text{графит}) = 5,74 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$$

Процессы, для которых $\Delta S < 0$:

- 1) сжатие газов;
- 2) конденсация и кристаллизация веществ.

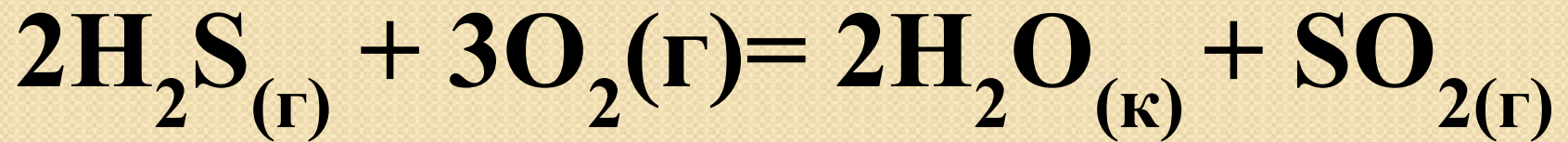
Рассчитывается по следствию из закона Гесса:

$$S_{298}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{продуктов}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{реагентов})$$



$$V_1 \quad V_2$$

$$V_1 < V_2 \quad \Delta S > 0$$



$$V_1 \quad V_2$$

$$V_1 > V_2 \quad \Delta S < 0$$

Энергия Гиббса, ΔG , [кДж/моль]

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

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{продуктов}}^{\circ} - \sum \Delta G_{\text{реагентов}}^{\circ}$$

$\Delta G < 0$ – процесс термодинамически
возможен (*реакция идет
самопроизвольно*);

$\Delta G > 0$ – процесс термодинамически
невозможен (*реакция не идет*);

$\Delta G = 0$ – система находится в
состоянии химического равновесия.

Возможность протекания реакции

$$\Delta G = \Delta H -$$

Реакция экзотермическая $T\Delta S$

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$,
то всегда $\Delta G < 0$, т.е. реакция
протекает при всех t .

$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,

то реакция протекает при низких t (т.е. должно
выполняться условие $|\Delta H| > |T\Delta S|$) ($\Delta G < 0$).

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

Реакция эндотермическая

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S < 0,$$

то всегда $\Delta G > 0$, т.е. реакция не протекает.

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S > 0,$$

то реакция протекает при высоких t (т.е. должно выполняться условие $|\Delta H| < |T\Delta S|$) ($\Delta G < 0$).

Тип реакции	Знак			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	
1	–	+	–	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах.
2	–	–	– $T_1 < T_p$ + $T_2 > T_p$	Самопроизвольно может идти реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах.
3	+	+	+ $T_1 < T_p$ – $T_2 > T_p$	Самопроизвольно может протекать реакция при высоких температурах и обратная реакция – при низких температурах.
4	+	–	+	Прямая реакция не может идти самопроизвольно при любых температурах.



$$\Delta_r H^\circ = ?$$

$$\Delta_r S^\circ = ?$$

$$\Delta_r G^\circ = ?$$

Выписываем из справочных данных:

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$
ΔH° , кДж/моль	-46,19	-92,3	-315,39
ΔS° , Дж/моль · К	192,50	186,7	94,56

Из 3-на Гесса энтальпия реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}) - \Delta H^\circ(\text{NH}_{3(г)}) - \Delta H^\circ(\text{HCl}_{(г)}) \\ &= -315,39 - (-46,19 - 92,3) = -176,9 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}) - S^\circ(\text{NH}_{3(г)}) - S^\circ(\text{HCl}_{(г)}) = \\ &= 94,56 - 192,50 - 186,70 = -284,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

Используем ур-е Гиббса:

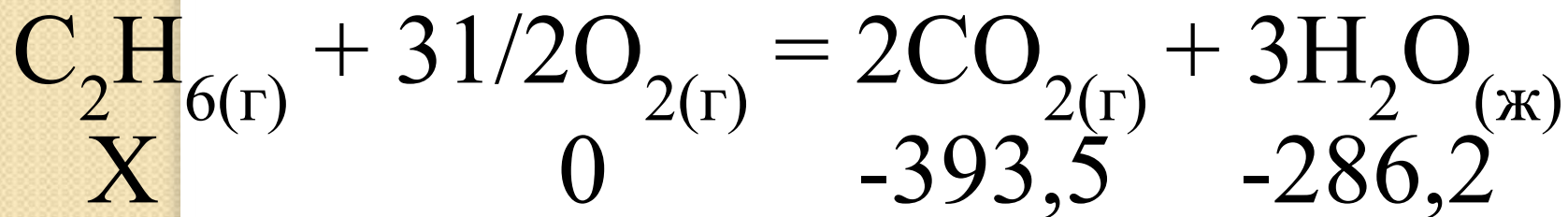
$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G^\circ &= -176,9 + 284,64 \cdot 10^{-3} \cdot 303 = -90,55 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ < 0, \text{ реакция идет}$$

Энтальпия сгорания этана

$$\Delta_f H^\circ_{298} = -1560 \text{ кДж/моль}$$

Вычислить энтальпию образования этана



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= 2\Delta_f H^\circ_{298} \text{CO}_2 + 3\Delta_f H^\circ_{298} \text{H}_2\text{O} - \\ &-\Delta_f H^\circ_{298} (\text{C}_2\text{H}_6) \\ -1560 &= 2(-393,5) + 3(-286,2) - X \end{aligned}$$

$$X = -85,6 \text{ кДж/моль}$$