

§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).

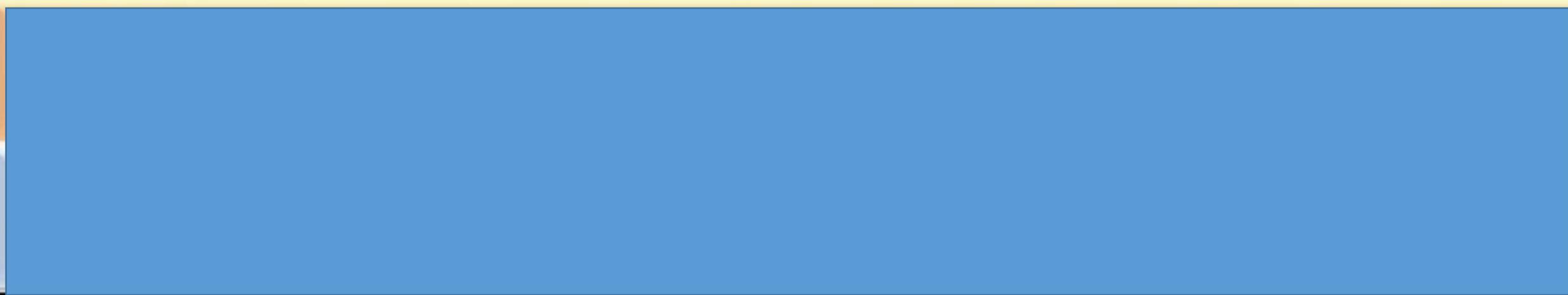
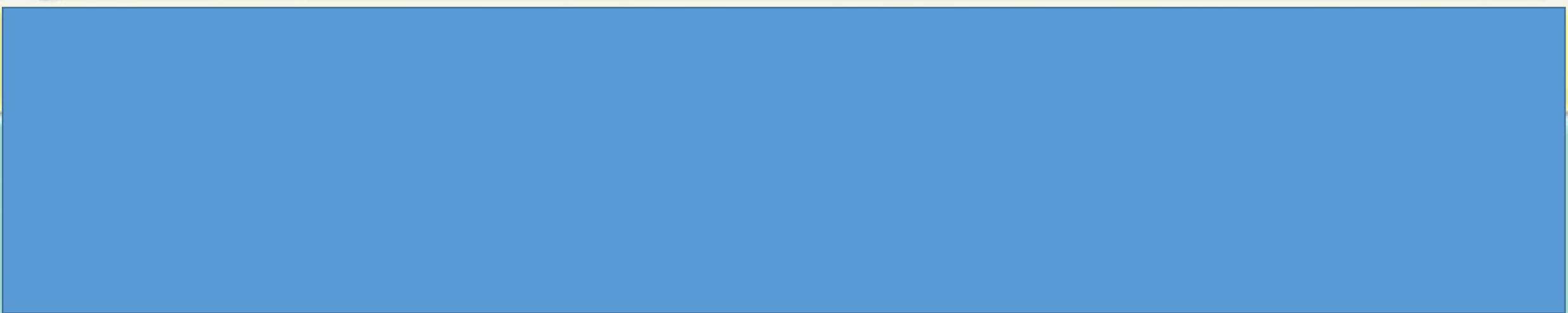
Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. В расчетах используют не абсолютные значения H и U (т.к. измерить их невозможно), а их изменение (ΔH и ΔU)

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 (ΔH х.р.) (Δ - 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

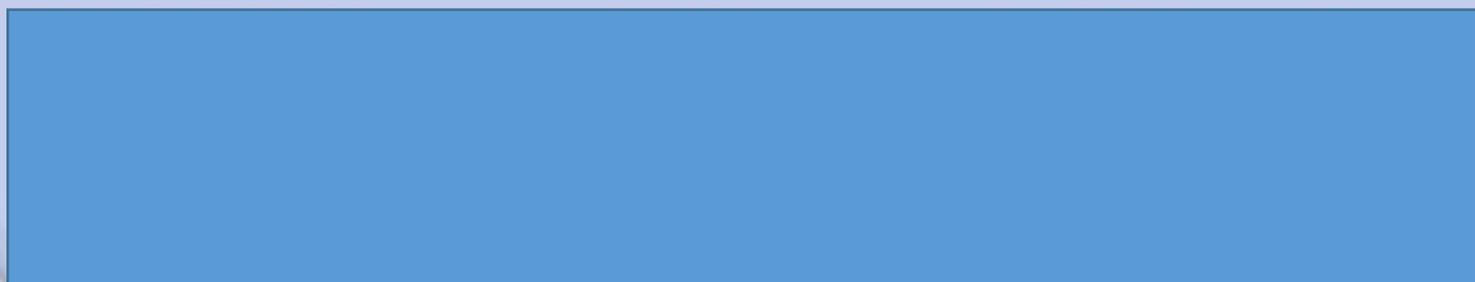
Задача. Определить теплоту образования химической реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, учитывая теплоты образования

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.

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



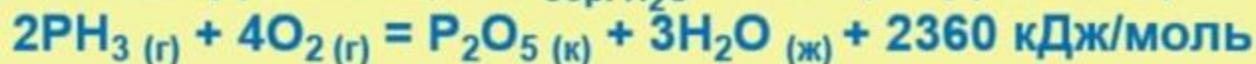
ЗАДАЧИ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

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 ΔH^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 (ΔH^0_{298}) образования 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 ΔS .

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 ΔG 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 ΔG ($\Delta G = G_2 - G_1$). 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
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможна при любых температурах
+	-	+	Невозможна при любых температурах
-	-	\pm	Возможна при достаточно низких температурах
+	+	\pm	Возможна при достаточно высоких температурах