

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИИ

Основные термодинамические характеристики

1. Внутренняя энергия (ΔU), кДж | $\Delta U = Q - A$

2. Энтальпия (ΔH), кДж | $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

3. Энтропия (ΔS), кДж/К | $\Delta S = \Delta Q/T$

4. Энергия Гиббса (ΔG), кДж | $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

1. Внутренняя энергия.

Внутренняя энергия (U)- это общий запас энергии системы, слагающийся из энергии движения составляющих ее частиц (атомов, молекул, ионов, электронов) и энергии их взаимодействия.

Можно определить изменение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U(\text{конеч.}) - U(\text{начал.})$$

Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом**. Процессы бывают: **изотермические ($t=\text{const}$)**, **изобарные ($p=\text{const}$)** и **изохорные ($V=\text{const}$)**.

Энтальпия (ΔH) – теплосодержание системы.



1-ый закон термодинамики (закон сохранения энергии): теплота, сообщенная системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение этой системой работы ($p \cdot \Delta V$):



$$\Delta H = \Delta U - p \cdot \Delta V$$

2. Первый закон термодинамики.
Энтальпия.

3. Второй закон термодинамики. Энтропия.

Энтропия (ΔS) – это степень беспорядка термодинамической системы.

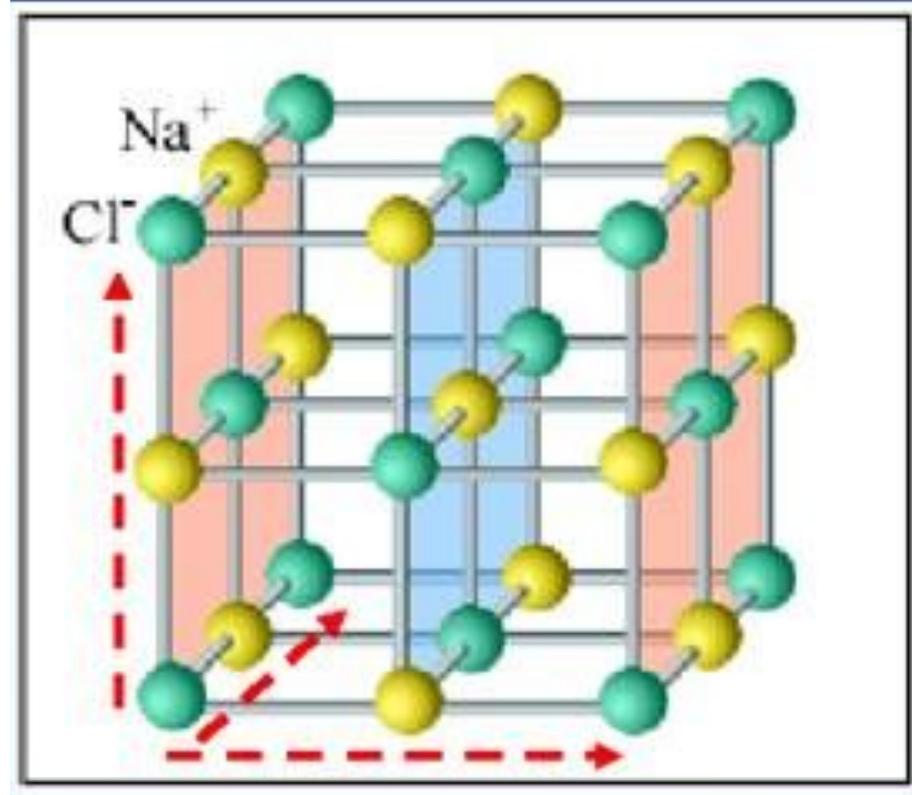
Например, $\text{CaCO}_3(\text{кр}) = \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г}); \Delta S > 0;$

$\text{CO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}); \Delta S < 0$

2-ой закон термодинамики: самопроизвольно протекают процессы в сторону увеличения энтропии ($\Delta S > 0$).

Третий закон термодинамики

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю. (М. Планк, 1911 г.)





ЗАКОН ГЕССА

Тепловой эффект (энтальпия) процесса зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода его из одного состояния в другое».

Энергия Гиббса (ΔG)

Энергия Гиббса (ΔG) – это энергия, которую система может затратить на совершение максимальной работы.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ | ΔH - энтальпийный фактор, | $T \cdot \Delta S$ – энтропийный фактор.

Критерий самопроизвольного протекания процесса: самопроизвольно протекают процессы, у которых изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$.

Тепловой эффект реакции. Закон Гесса

Тепловой эффект реакции- это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции.

Экзотермические реакции идут с выделением тепла ($\Delta H < 0$).

Эндотермические реакции идут с поглощением тепла ($\Delta H > 0$)

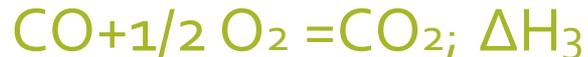
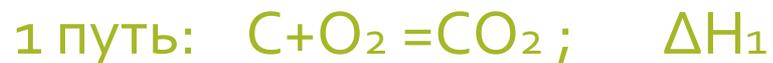
Термохимический закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Позволяет рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных химических процессов | с помощью него можно рассчитать энергию химических связей, кристаллических решеток, теплоту растворения и пр.

Термохимический закон Гесса (1841г) :

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Пример. $C \rightarrow CO_2$

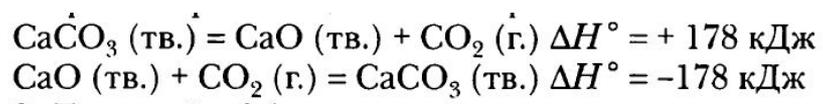


Согласно закону Гесса : $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

Следствия закона Гесса



Следствие 1: Энтальпия прямой реакции равна по величине и противоположна по знаку энтальпии обратной реакции (закон Лавуазье – Лапласа)



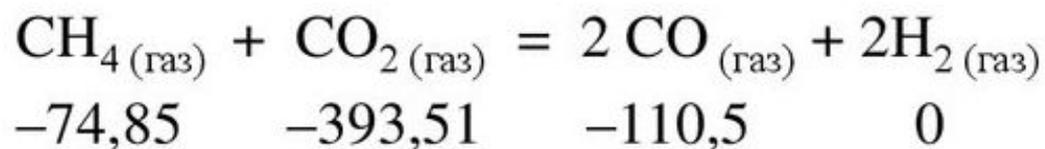
Следствие 2: Тепловой эффект реакции (энтальпия реакции) равен разности сумм теплот образования (ΔH_f) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты

$$\Delta_r H^0_{298} = (\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{продукты}} - (\sum v_i \Delta_f H^0_i)_{\text{исходные вещества}}$$

Пример.

реакция :

$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль

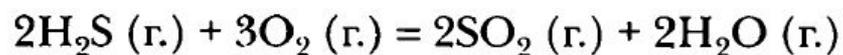


Расчет теплового эффекта реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [(-74,85) + (-393,51)] = 247,36 \text{ [кДж]}$$

Реакция эндотермическая

Рассчитайте тепловой эффект реакции:



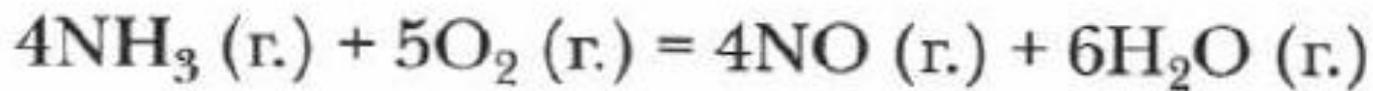
Находим значения энтальпии образования веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{H}_2\text{S (г.)}$	$\text{O}_2 \text{ (г.)}$	$\text{SO}_2 \text{ (г.)}$	$\text{H}_2\text{O (г.)}$
ΔH°_{298} , кДж/моль	-21,0	0	-296,9	-241,8

Ответ: - 1034, 0 кДж

Реакция экзотермическая

Рассчитайте тепловой эффект
реакции:



Вещество	NH_3 (г.)	O_2 (г.)	NO (г.)	H_2O (г.)
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-46,2	0	90,3	-241,8

Ответ: - 904, 8 кДж

Реакция экзотермическая



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

и способы его смещения

Химическое равновесие

Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

Обратимая реакция - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.

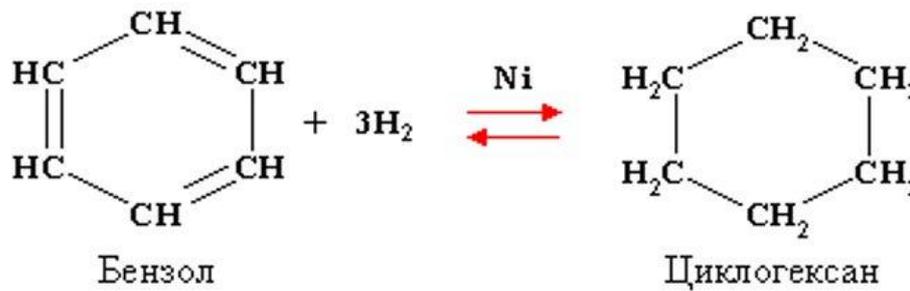
Необратимая реакция



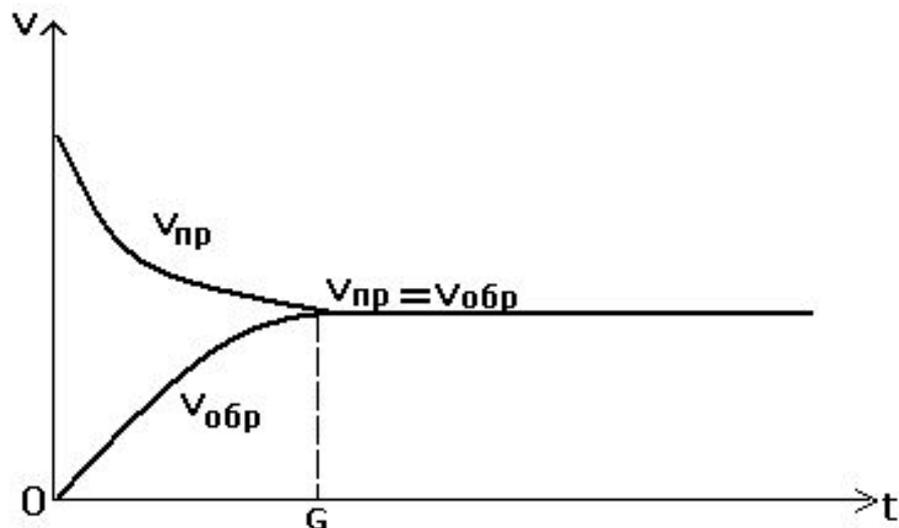
Горение метана

Необратимой называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

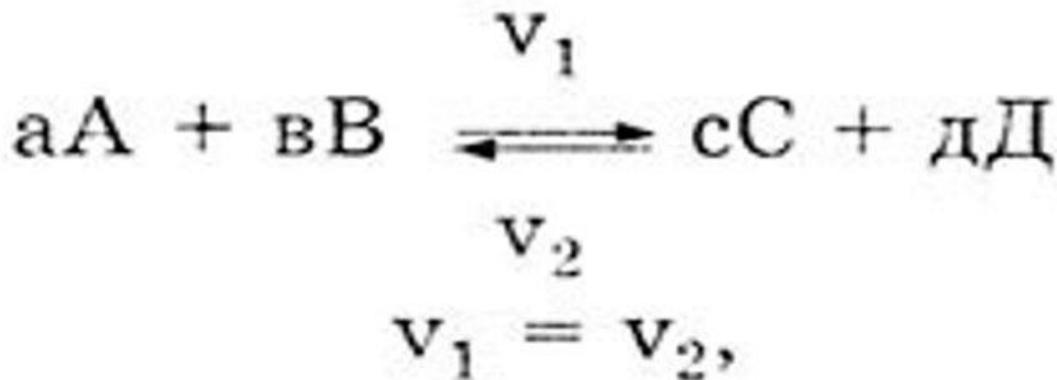
Обратимая реакция



Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скорости не станут равными и не установится состояние равновесия.



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия



Химическое равновесие - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Концентрации всех веществ в состоянии равновесия (равновесные концентрации)

постоянны.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Это значит, что и прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции (принцип Ле-Шателье).

Принцип Ле-Шателье -Если на систему,находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то система перейдет в другое состояние так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Для одностадийной обратимой реакции

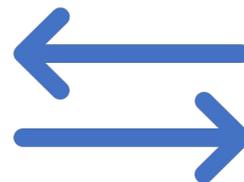


при равновесии выражения для скоростей прямой V_1 и обратной реакций V_2 имеют вид:

$$V_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$V_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

где $[a]$, $[b]$, $[c]$ и $[d]$ - равновесные молярные концентрации веществ a , b , c и d ;
 a, b, c и d - соответствующие стехиометрические коэффициенты (при условии, что реакция идет в одну стадию);
 k_1 и k_2 -коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей.



Из условия равновесия $V_1 = V_2$
следует:

Отсюда получаем выражение
для константы равновесия K_p :

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

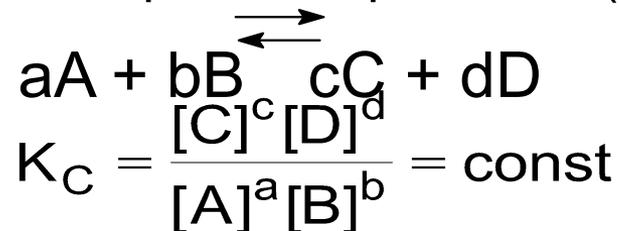
$$K_p = k_1 / k_2 = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Чем выше величина K_p , тем
больше в равновесной смеси
продуктов прямой реакции.

Закон действующих масс

- В закрытой системе в состоянии равновесия при постоянных температуре и давлении отношение произведений концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной
- В закрытой системе для обратимой реакции ($T, p = \text{const}$)

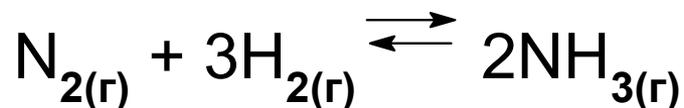


- Для реакции с участием газообразных веществ $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$,
 $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \text{const}$
 $\Delta n = (c + d) - (a + b)$.

p_A, p_B, p_C, p_D – равновесные парциальные давления

Константы равновесий в гомогенных и гетерогенных системах

■ Гомогенная система



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \quad K_p = K_c (RT)^{-2} = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

■ Гетерогенная система



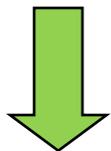
$$K_c = [\text{CO}_2] \quad K_p = p_{\text{CO}_2}$$

концентрации твердых веществ считают неизменными и в выражение константы равновесия не включают

Константа равновесия - мера глубины прохождения реакции

Константа равновесия зависит от природы веществ, образующих систему и от температуры, но не зависит от концентрации веществ

Равновесие
смещено в
сторону
обратной
реакции



$$K < 1$$

Отсутствие
взаимодействия



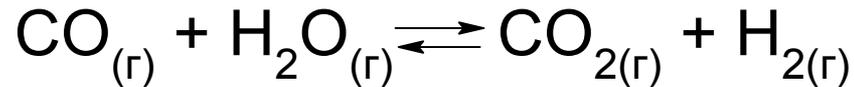
$$K \rightarrow 0$$

Равновесие
смещено в
сторону
прямой
реакции



$$K > 1$$

Расчет равновесных концентраций реагентов по известным исходным концентрациям



$$\left. \begin{array}{l} K_C = 1 \text{ при } T=1023 \text{ К,} \\ \text{Исходные концентрации веществ} \\ C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ моль / л} \end{array} \right\} \longrightarrow \begin{array}{l} [\text{CO}_2] = ? \quad [\text{H}_2] = ? \\ [\text{CO}] = ? \quad [\text{H}_2\text{O}] = ? \end{array}$$

В начальный момент времени $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{H}_2} = 0$.

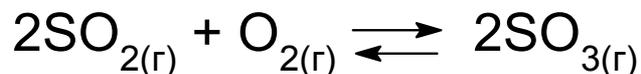
Обозначаем x (моль/л) увеличение концентрации CO_2 в ходе реакции

$$\left. \begin{array}{l} \text{увеличение концентрации } \text{H}_2 \\ \text{уменьшение концентрации } \text{CO} \\ \text{уменьшение концентрации } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} = x \longrightarrow \begin{array}{l} [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0 + x = x \\ [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 3 - x \end{array}$$

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)} = 1 \longrightarrow 9 - 6x + x^2 = x^2 \longrightarrow x = 1,5$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль / л} \quad [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1,5 = 1,5 \text{ моль / л}$$

Определение возможного направления реакции при известном значении константы равновесия



При $T = 950 \text{ K}$ значение $K_c = 83,88$

Исходные концентрации

$$C_{\text{SO}_2} = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{SO}_3} = 1 \text{ моль/л}$$

Определить направление
возможной реакции
при данном составе системы

В исходной газовой смеси

$$\frac{C_{\text{SO}_3}^2}{C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}} = \frac{1^2}{0,5^2 \cdot 0,4} = 10$$

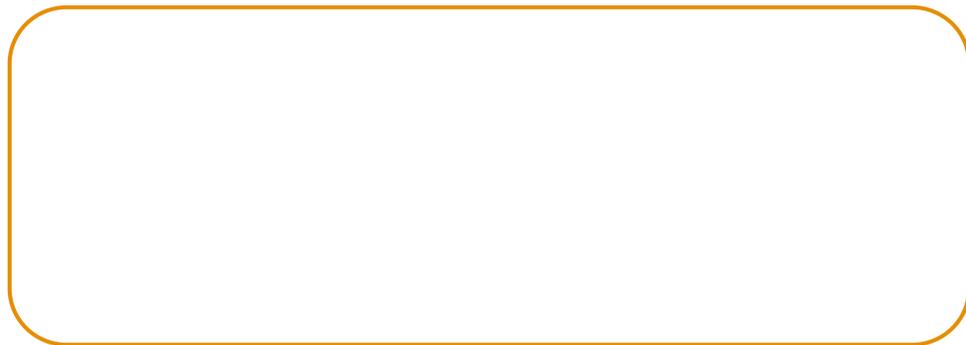
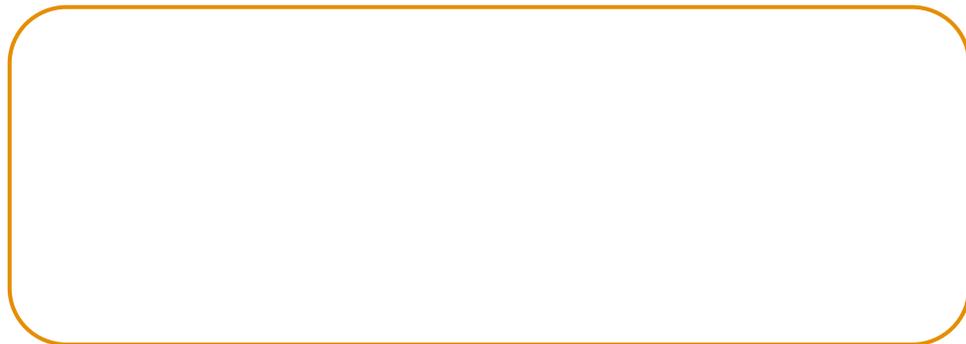
В состоянии равновесия

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 83,88 \gg 10$$



при данном составе системы возможна прямая реакция

Влияние температуры на смещение равновесия



Влияние температуры на смещение равновесия



Чтобы сместить равновесие вправо (для экзотермической реакции)---нужно понизить температуру.



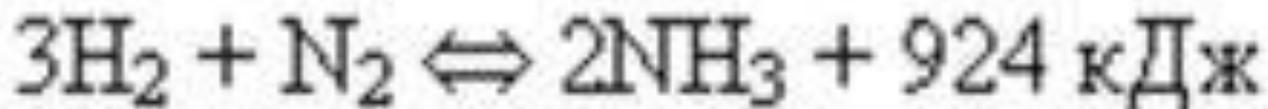
А для эндотермической---наоборот, повысить температуру.



При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции,



при понижении температуры - в направлении экзотермической реакции.



Влияние концентрации на смещение равновесия



Равновесие сместится
ВПРАВО, если:



Увеличить
концентрацию одного из
реагирующих веществ



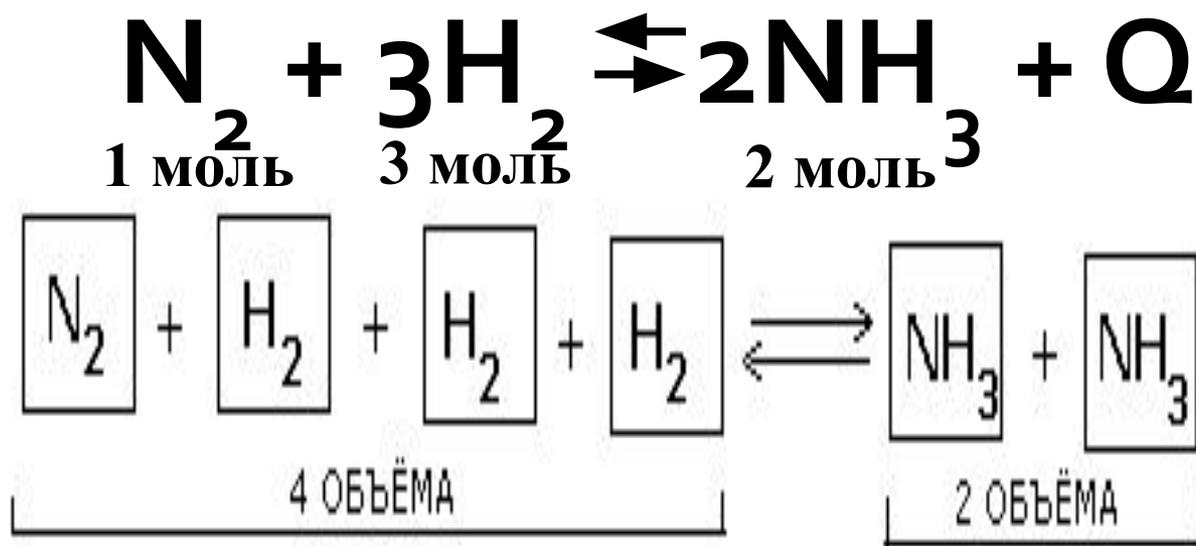
Отводить из зоны
реакции продукт

Катализаторы не влияют на
положение равновесия!

Влияние давления на смещение равновесия

Влияние давления на состояние равновесия проявляется только при наличии в системе газов !!!

При повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объемом;
при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом



При повышении давления равновесие сместится туда, где молей меньше (где объемов меньше)!!!

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие



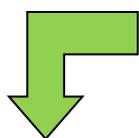
смещение равновесия в сторону **прямой** реакции означает увеличение равновесных концентраций продуктов реакции



смещение равновесия в сторону **обратной** реакции означает увеличение равновесных концентраций исходных веществ

Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы

Изменение концентраций
(парциальных давлений) веществ



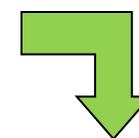
увеличение концентрации
продуктов реакции

или

уменьшение концентрации
исходных веществ



смещение равновесия
в сторону прямой реакции



увеличение концентрации
исходных веществ

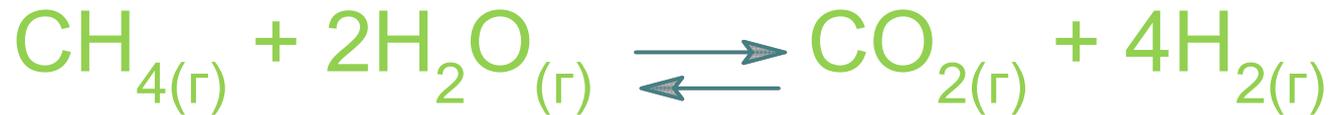
или

уменьшение концентрации
продуктов реакции

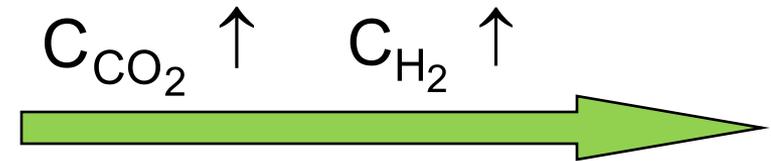


смещение равновесия
в сторону обратной реакции

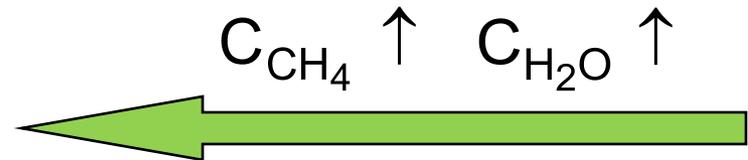
Влияние концентраций веществ на состояние равновесия системы



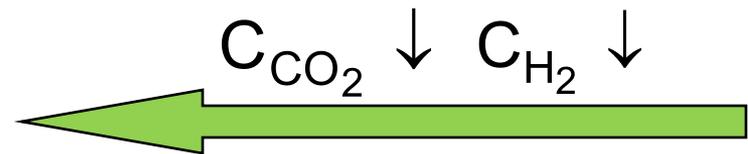
Увеличение концентрации CH_4 или H_2O



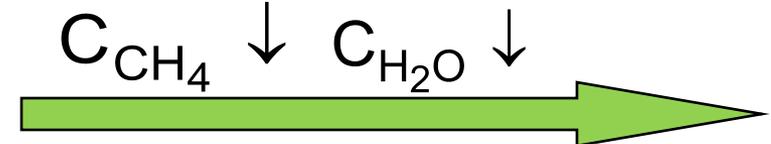
Увеличение концентрации CO_2 или H_2



Уменьшение концентрации CH_4 или H_2O



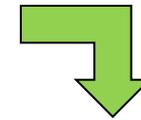
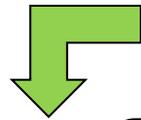
Уменьшение концентрации CO_2 или H_2



Влияние общего давления в системе

Давление оказывает влияние на равновесие реакций, сопровождающихся изменением количества газообразных

веществ



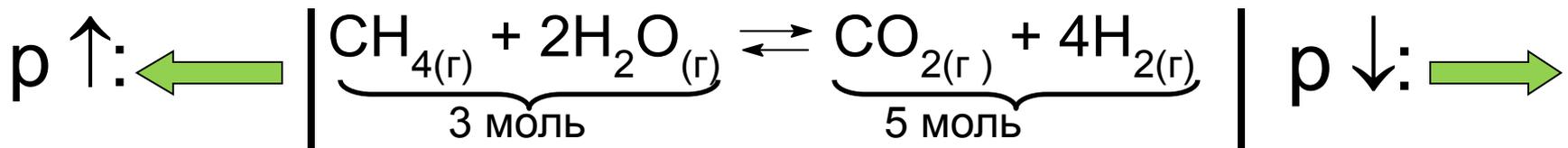
увеличение общего
давления

понижение общего
давления



смещение равновесия в
сторону уменьшения
количества газообразных
веществ

смещение равновесия в
сторону увеличения
количества газообразных
веществ



Влияние температуры на состояние равновесия



Нагревание



смещение равновесия в сторону эндотермических реакций



Охлаждение



смещение равновесия в сторону экзотермических реакций



прямая реакция эндотермическая
обратная реакция экзотермическая

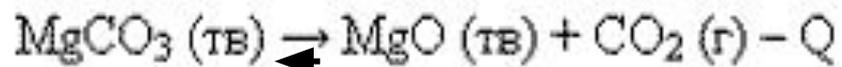
нагревание



охлаждение



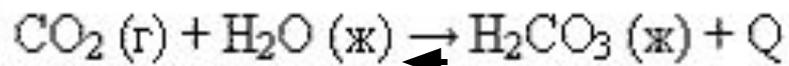
В какую сторону сместится равновесие?



$t^\circ \downarrow$ $C_{\text{CO}_2} \downarrow$

$t^\circ \uparrow$ $C_{\text{CO}_2} \downarrow$

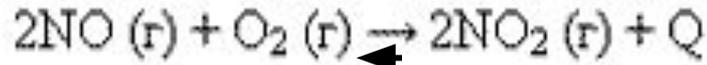
$t^\circ \uparrow$ $C_{\text{CO}_2} \uparrow$



$t^\circ \uparrow$ $C_{\text{CO}_2} \uparrow$

$t^\circ \downarrow$ $C_{\text{CO}_2} \uparrow$

$t^\circ \uparrow$ $C_{\text{CO}_2} \downarrow$



$p \uparrow$ $C_{\text{O}_2} \uparrow$ $t^\circ \downarrow$

$p \downarrow$ $C_{\text{O}_2} \uparrow$ $t^\circ \uparrow$

$p \uparrow$ $C_{\text{O}_2} \downarrow$ $t^\circ \uparrow$



Концентрацию, каких веществ надо увеличить, чтобы сместить равновесие $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl} + Q$ влево?

- а) NO ;
- б) Cl_2 ;
- в) NOCl ;
- г) само сместится со временем.

- <https://learningapps.org/13506607>
- <https://learningapps.org/4377831>
- <https://learningapps.org/13843030>
- <https://learningapps.org/8084586>