

ЛЕКЦИЯ № 8

Общие закономерности протекания химических реакций. Термодинамика химических реакций

При протекании химических реакций происходит перестройка электронных структур атомов, ионов, молекул, которая сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д. – превращением химической энергии в другие виды энергии.

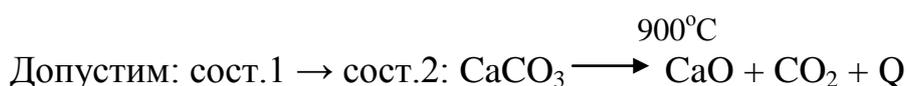
Тепловые эффекты химической реакции изучает термохимия: состояние системы, законы взаимных превращений и определение направления протекания химической реакции.

Тепловой эффект реакции: экзотермические и эндотермические реакции.

Изобарные ($P = \text{const}$), изохорные ($V = \text{const}$), изотермические ($T = \text{const}$). Состояние системы: $P, V, T, m, \Delta E$; для химиков: U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – изобарно-изотермический потенциал, F – свободная энергия и др.

Потенциал изохорно-изотермический $F = U - T \cdot S$.

8.1. Тепловой эффект реакции



$Q = \Delta U + A$ -тепло расходуется на изменение внутренней энергии ΔU , \pm работа системы против внешних сил или работа внешних сил против системы. Это Закон сохранения энергии (1-ый закон термодинамики).

Работа против внешних сил: изобарный процесс

$$A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$$

Химическая реакция при $P = \text{const}$: $aA + bB + \dots \rightarrow dD + cC + \dots$

$$\Delta V = \sum V_{\text{пр.}} - \sum V_{\text{исх}}$$

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$H = U + PV, \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

H – энтальпия (теплосодержание) – это энергия расширенной или сжатой системы.

$$V = \text{const} \quad Q_v = \Delta U = \sum \Delta U_{\text{пр}} - \sum \Delta U_{\text{исх}} \quad \Delta V = 0$$

$$Q_p = \Delta H + \sum \Delta H_{\text{пр}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} H, U \rightarrow \Delta H, \Delta U & -\Delta H, -\Delta U - \text{выделяются (экзо)} \\ S - \text{для веществ} & +\Delta H, +\Delta U - \text{эндо---} \end{array} \right.$$

$$\text{Стандартные условия: } P = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} \quad T = 298 \text{ К} (25^\circ\text{C}) \quad \Delta H^{\circ}_{298},$$

$$C_M = 1 \text{ моль/л}$$

Термохимические уравнения: г, ж, к, тв, р



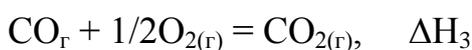
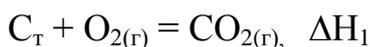
паровые машины



8.2. Термохимические расчеты

Закон Гесса (1840г): суммарный тепловой эффект ряда последовательных химических реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций с теми же самыми начальными и конечными веществами.

Следствие – тепловой эффект хим.реакции не зависит от пути реакции, по которому проходит процесс, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.



$$\Delta H_2 = -\Delta H_1 - (-\Delta H_3) = -396 \text{ кДж/моль} - (-285,5 \text{ кДж/моль}) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

8.3. Энтальпии образования

Стандартная энтальпия образования сложного вещества – из простых веществ в стандартных условиях $\Delta H^{\circ}_{обр} = 0$ для простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Следствие - $\Delta H_{х.р.}$

Системы: открытые, закрытые, изолированные:

$$\Delta H_{хр} = (\Delta H_c + d\Delta H_d + \dots) - (a\Delta H_a + b\Delta H_b + \dots)$$
 для реакции

8.4. Энтропия

Количественной мерой беспорядка в системе является энтропия. ΔS в изолированной системе, переходящей из 1 \rightarrow 2.

$$\Delta S_{хр} = R * \ell_n * W - \text{уравнение Больцмана.}$$

$$\Delta S_{хр} = R * \ell_n * \frac{\text{бесп. в сост. 2}}{\text{бесп. в сост. 1}}, R - \text{газовая постоянная}$$

Самопроизвольно протекают процессы с $\Delta S > 0$

Тепловая «смерть Вселенной». $S \rightarrow \infty$

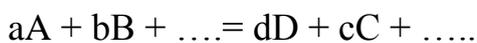
Упорядоченное состояние \rightarrow менее упорядоченное состояние, $\Delta S > 0$

Менее упорядоченное состояние \rightarrow упорядоченное состояние, $\Delta S < 0$

ТВ. \rightarrow Ж \rightarrow Г (пар) S [Дж/моль град]

$$\Delta S_1 < \Delta S_2 \ll S_3 \quad \Delta S^{\circ}_{298}$$

Фазовые переходы! $O(S = 161 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}), O_2(S = 205), O_3(S = 238,8)$



$$\Delta S = (dS_d + cS_c + \dots) - (aS_a + bS_b + \dots) \quad Br_2(ж) \quad Br_2(г)$$

$$\Delta S = \sum S_{прод} - \sum S_{исх} \quad S = 152 \quad S = 245 \text{ Дж/моль К}$$

8.5. Изобарно – изотермический потенциал

Две тенденции: $\Delta H \downarrow$, $\Delta S \uparrow$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{при } P \text{ и } T = \text{const}$$

$$\Delta G^\circ < 0$$

$$\Delta G^\circ > 0$$

$$\Delta G^\circ = 0 (\pm 40 \text{ кДж/моль})$$

1) $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$. Необратимо \rightarrow

$$T \cdot \Delta S^\circ > 0$$

Самопроизвольно все

2) $\Delta H^\circ < 0$, $T \cdot \Delta S^\circ < 0$ $|\Delta H^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$

3) $\Delta H > 0$, $T \cdot \Delta S > 0$ $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$

$\Delta G^\circ \downarrow$ – устойчивость

$\Delta G^\circ < -40$ кДж/моль – возможно

$\Delta G^\circ > +40$ кДж/моль – невозможно

ΔH° [кДж/моль] S° [Дж/моль*К]

Теплотворная способность топлив

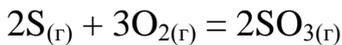
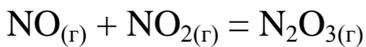
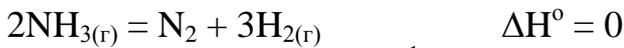
1 кг (1 м³) [кДж/кг], [кДж/м³]

$$\Delta H(\text{H}_2) = 14,1 \text{ МДж/кг};$$

T, К

$$\Delta H(\text{бензин}) = 4,8 \text{ МДж/}$$

Определить, какие из перечисленных процессов возможны в изолированной системе:

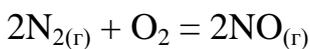


Какие самопроизвольно:

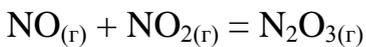


$$\Delta H^\circ_{298} > 0$$

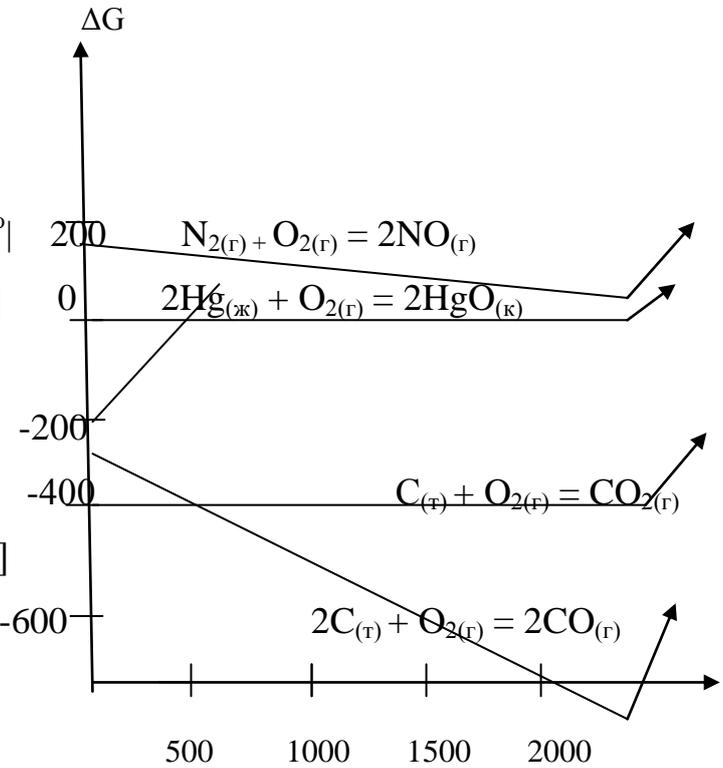
$$\Delta S^\circ - ?$$



$$\Delta H^\circ_{298} > 0$$



$$\Delta H^\circ_{298} < 0$$

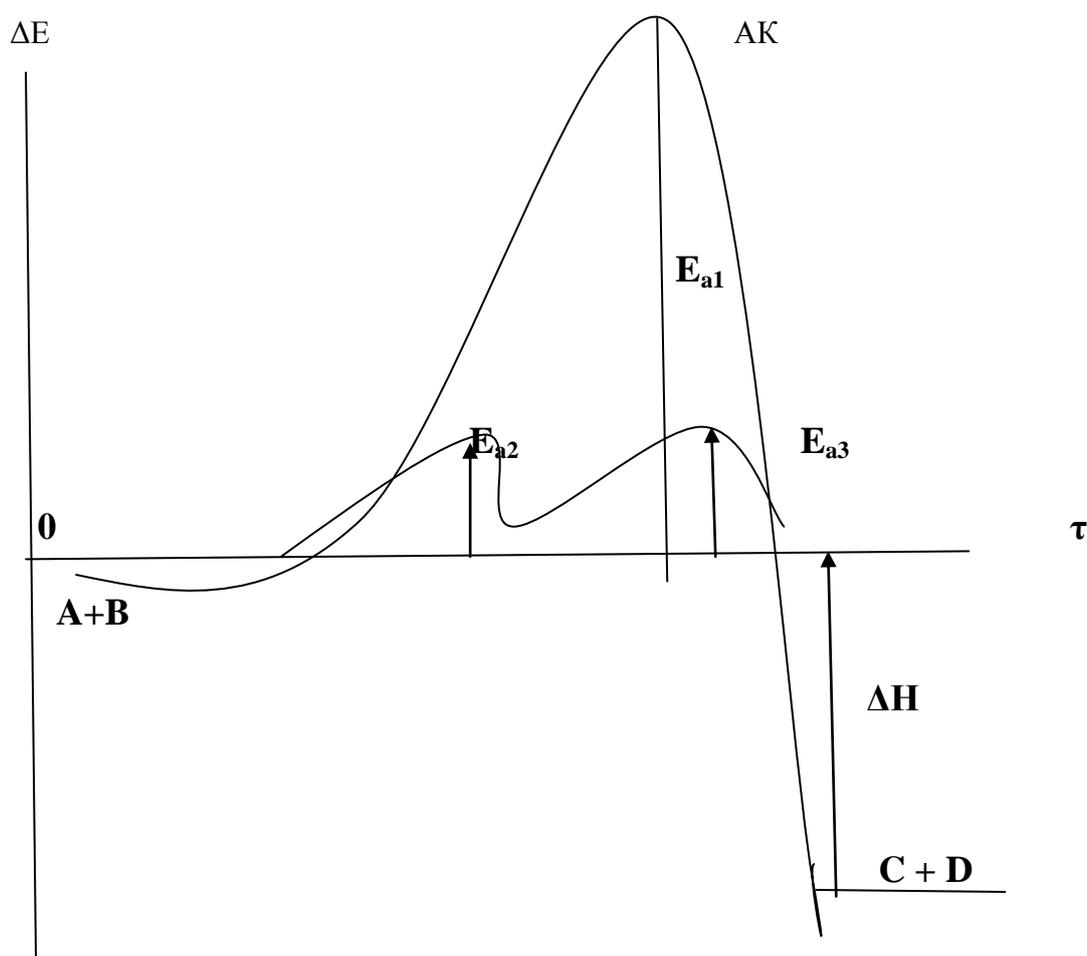


8.6. Катализ

Катализ – ускорение химической реакции при добавлении небольшого количества вещества – катализатора. Уровень – явление в химии.

Катализатор – это вещество, участвующее в химической реакции, изменяя ее ход, но по окончании реакции сохраняющееся в исходном состоянии.

Катализ в горении однократный. Парциональный катализ.



Современной состояние катализа – «черный ящик». Роль катализатора в химических реакциях:

1. катализатор уменьшает E_a ;
2. катализатор не изменяет ΔH , ΔS , ΔG , ΔU хим. Реакций;

3. катализатор изменяет путь хим. Реакции;

4. катализатор не изменяет равновесия, но ускоряет достижение равновесия.

Гетерогенный и гомогенный катализ. Промоторы и ингибиторы, яды в катализе.

Вибронная теория катализа (Берсукер).

Флуктуационная теория Смолуковского.

Энтропия активации химической реакции $\Delta S_{\text{акт.}}$.

$$\Delta S_{\text{акт.}} = R \cdot \ln \frac{\text{число благоприятн.спос.ориент.}}{\text{общее число возм.способов ориент.}}$$

$$K = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{\frac{\Delta S_{\text{акт.}}}{R}}$$