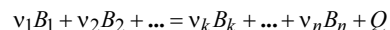


Повторяем:

Л 11

1. Уравнение химической реакции



2. Тепловой эффект реакции – убыль энергии или энтальпии

$$p = \text{const} : \Delta H = \text{энтальпия продуктов} - \text{энтальпия реагентов} = \sum_{i=1}^n \nu_i H_i; \quad Q_p = -\Delta H$$

$$v = \text{const} \quad \Delta U = \text{вн. энергия продуктов} - \text{вн. энергия реагентов} = \sum_{i=1}^n \nu_i U_i; \quad Q_v = -\Delta U$$

При записи реакции следует учитывать агрегатное состояние вещества

3. Закон Гесса

Тепловой эффект реакции (ΔH_p , т.е. при $p = \text{const}$) не зависит от пути её протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов

4. Скорость реакции. Закон действующих масс

Скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

5. Координата реакции. Сродство.

φ_j - скорость реакции j Если $[v_{ij}] = \text{моль}$, $[\varphi] = 1/c$

$$\text{Изменение числа частиц сорта } i \text{ в реакции } j \quad d_j N_i = v_{ij} \varphi_j dt \quad (1)$$

$$\implies \varphi_j = \frac{1}{\nu_{1j}} \frac{d_j N_1}{dt} = \frac{1}{\nu_{2j}} \frac{d_j N_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_j N_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \quad (2)$$

ξ_j координата или путь реакции; одинакова для всех веществ для любого i

$$d\xi_j = \frac{d_j N_i}{\nu_{ij}} \quad \text{«безразмерная» величина}$$

Изменение числа частиц сорта i во всех реакциях в единице объема закрытой системы

$$dN_i = \sum_{j=1}^r d_j N_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} \varphi_j dt = \sum_{j=1}^r v_{ij} d\xi_j \quad (3)$$

Уравнение Гиббса: (Л.9)

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dN_k = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k \left(\sum_{j=1}^r v_{kj} d\xi_j \right) \quad (4)$$

В последнем слагаемом меняем местами порядок суммирования

$$\sum_{k=1}^n g_k \left(\sum_{j=1}^r v_{kj} d\xi_j \right) = - \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j, \quad A_j = - \sum_{i=1}^n g_i v_{ij} \quad \text{Сродство реакции } j \quad (5)$$

Дж

$$(6) \quad dU = TdS - PdV - \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j$$

химическая работа

Т.е., координата реакции является нормальной переменной состояния

$$A_j = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_{s,v}$$

Для открытой системы, которая обменивается с окружающей средой и теплом и массой, все термодинамические соотношения также справедливы. Но в этом случае их удобнее записывать для удельных величин. Покажем это, пользуясь свойством аддитивности:

$$dU = TdS - pdV + \sum g_k dM_k; \quad U = \sum U_k M_k; \quad V = \sum V_k M_k \quad \text{и т.д.} \quad M_k = C_k M$$

$$d \sum (U_k C_k M) = Td \sum (S_k C_k M) - pd \sum (V_k C_k M) + \sum g_k d(M C_k);$$

$$\text{или} \quad \sum [Md(U_k C_k) + (U_k C_k)dM] = T \sum [Md(S_k C_k) + (S_k C_k)dM] - p \sum [(V_k C_k)dM + Md(V_k C_k)] + \sum g_k (C_k dM + Md C_k);$$

$$\text{или} \quad M(du - Tds + pdv + \sum g_k dC_k) = (-u + Ts + pv + g)dM$$

Фактически определение

удельного потенциала Гиббса для многокомпонентной системы $g = \sum g_k C_k = u - Ts + pv$

Время релаксации реакции

Пусть протекает единственная реакция $dC_k = \nu_k m_k \varphi dt = \nu_k m_k \frac{d\xi}{dt} dt$
Осуществимость реакции зависит от условий, в которых она протекает.

Так, из уравнения Гиббса для многокомпонентной системы

$$\text{Дж(кг-с):} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \varphi_i A_i \quad \left(\frac{ds}{dt} \right)_{ch,r} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \varphi_i A_i$$

$$\text{найдем} \quad \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} + \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt}$$

Тогда сродство химической реакции можно определить следующим образом

$$A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{u,v} = - \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{s,v} \quad (1)$$

Используя другие потенциалы $f = u - Ts$, $h = u + pv$, $g = u - Ts + pv$, сможем записать:

$$\frac{df}{dt} = s \frac{dT}{dt} - p \frac{dv}{dt} - \sum_{j=1}^r A_j \frac{d\xi_j}{dt}, \quad \frac{dg}{dt} = s \frac{dT}{dt} + v \frac{dp}{dt} - \sum_{j=1}^r A_j \frac{d\xi_j}{dt}, \quad \frac{dh}{dt} = -T \frac{ds}{dt} + v \frac{dp}{dt} - \sum_{j=1}^r A_j \frac{d\xi_j}{dt},$$

$$\text{Для одной реакции:} \quad A = - \left(\frac{\partial h}{\partial \xi} \right)_{s,p} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{v,T} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (2)$$

Линейный закон выполняется в узкой области параметров!

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= k \frac{A}{T} \\ \varphi &= \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_1 m_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \dots \end{aligned} \right\} \implies \frac{d\xi}{dt} = \varphi = \frac{kA}{T} \quad (3)$$

сродство реакции A зависит от координаты реакции ξ и двух других переменных состояния, соответствующих условиям протекания реакции

$$A = A(T, \nu, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(s, p, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(s, \nu, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(T, p, \xi)$$

Так как, по определению, $A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{u, \nu}$, а в условиях равновесия $s = const$,

то равновесное значение химического сродства $A = 0$

Разложим химическое сродство в ряд Тейлора вблизи равновесного значения, ограничиваясь первым членом разложения

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq})$$

Феноменологический коэффициент k для всех четырех уравнений одинаков, но производные - различны

$$\implies \frac{d\xi}{dt} = \frac{k}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq}) \quad (4)$$

Соответственно четырем условиям протекания реакции, имеем четыре уравнения. Например, в условиях постоянства температуры и объема:

$$A = - \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\nu, T} : \quad \frac{d\xi}{dt} = - \frac{k}{T} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} \right)_{T, \nu} (\xi - \xi_{T, \nu})$$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца для системы с химическими реакциями

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad F - F_0 = U - U_0 + T \left(\frac{\partial(F - F_0)}{\partial T} \right)_V$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad G - G_0 = H - H_0 + T \left(\frac{\partial(G - G_0)}{\partial T} \right)_p$$

Аналогичные соотношения имеют место для удельных величин:

$$f - f_0 = u - u_0 + T \left(\frac{\partial(f - f_0)}{\partial T} \right)_\nu$$

$$g - g_0 = h - h_0 + T \left(\frac{\partial(g - g_0)}{\partial T} \right)_p$$

убыль внутренней энергии в реакции $\left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_\nu$

Так как $A = - \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\nu, T} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{p, T}$, то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\nu, T} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_\nu + T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_\nu \right)$$

или

$$A_{\nu, T} = Q_\nu + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\nu$$

аналогично

$$A_{p, T} = Q_p + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p$$

Проинтегрировав (4) по времени, найдем

$$\xi - \xi_{eq} = C \exp \left[- \frac{t}{\tau_r} \right], \quad \text{где} \quad \tau_r = - \frac{T}{k \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq}} > 0$$

время релаксации химической реакции к равновесным условиям ее протекания

Соответственно четырем типам условий протекания химических реакций в простой гомогенной среде имеем четыре различных времени релаксации

$$\tau_{T, \nu} = \frac{\rho T}{l \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} \right)_{T, \nu}} > 0, \quad \tau_{T, p} = \frac{\rho T}{l \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{T, p}} > 0,$$

$$\tau_{s, p} = \frac{\rho T}{l \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \xi^2} \right)_{s, p}} > 0, \quad \tau_{s, \nu} = \frac{\rho T}{l \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \right)_{s, \nu}} > 0$$

Все эти величины положительны, так как термодинамические потенциалы в условиях равновесия имеют минимум, следовательно, вторые производные - положительны.

Различные времена релаксации химической реакции связаны между собой термодинамическими соотношениями, которые легко получить, используя термодинамические соотношения Максвелла.

По определению: $A = - \sum_{k=1}^n g_k \nu_k = - \Delta G$ убыль энергии Гиббса в реакции

Это есть максимальная работа (сверх работы расширения), которая может быть произведена химической системой при равновесном превращении исходных веществ в продукты реакции

Так как $s_k = - \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_p$, то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = - \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_p \nu_k = \Delta s;$$

$$\Delta s = \sum_{k=1}^n s_k \nu_k$$

изменение энтропии в химической реакции

$$\implies A_{p, T} = Q_p + T \sum_{k=1}^n s_k \nu_k = Q_p + T \Delta s$$

$$L = T \Delta s = T \sum_{k=1}^n s_k \nu_k$$

Приращение, а не убыль связанной энергии в химической реакции

Формулы Кирхгофа

С изменением температуры меняются энтальпии веществ, участвующих в реакции, а следовательно, и тепловые эффекты.

Оценить изменение тепловых эффектов можно, если известны зависимости соответствующих теплоемкостей от температуры: C_p или C_V

Продифференцируем формулы

$$\Delta H = -\sum_{k=1}^n \nu_k H_k; \quad \Delta U = -\sum_{k=1}^n \nu_k U_k \quad \text{или} \quad \Delta h = -\sum_{k=1}^n \nu_k h_k; \quad \Delta u = -\sum_{k=1}^n \nu_k u_k$$

по температуре при постоянстве давления и объема:

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = -\sum_{k=1}^n \nu_k \left(\frac{\partial h_k}{\partial T}\right)_p = -\sum_{k=1}^n \nu_k C_{p,k} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = -\sum_{k=1}^n \nu_k \left(\frac{\partial u_k}{\partial T}\right)_V = -\sum_{k=1}^n \nu_k C_{V,k} \quad (2)$$

Если теплоемкости исходных веществ больше теплоемкости продуктов реакции, то с повышением температуры выделение тепла в реакции возрастает

При не слишком низких температурах удобными считаются выражения:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \frac{a_{-2}}{T^2} \quad (3)$$

Для многих газов это выражение справедливо от комнатных температур до 2000 – 3000 К

Имеющиеся стандартные таблицы и пакеты прикладных программ упрощают расчеты:

Интегрируем (1) с учетом (3):

$$Q_p \approx (Q_p)_0 - \Delta a_0 (T - T_0) - \frac{\Delta a_1}{2} (T^2 - T_0^2) - \frac{\Delta a_2}{3} (T^3 - T_0^3) + \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

T_0 – стандартная температура

Далее, пользуясь уже известными нам формулами и процедурой нахождения всех термодинамических свойств, можем найти все остальные величины

За стандартные условия принимаются стандартное давление 0,1 МПа, или 1 атм и стандартную температуру 25°C, или 298 К.

Например:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \implies$$

Интегрируем $\frac{C_p}{T}$ от стандартной температуры до текущей:

$$S = S_0 + a_0 \ln \frac{T}{T_0} + a_1 (T - T_0) + \frac{a_2}{2} (T^2 - T_0^2) + a_{-2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \quad \text{Для каждого к-го вещества}$$

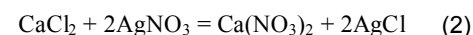
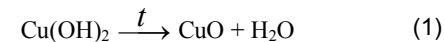
$$A_{p,T} = Q_p + T \Delta S = A_0 + (T - T_0) \sum \nu_k (S_0)_k - \int_{T_0}^T \sum \nu_k (C_p)_k dT + T \int_{T_0}^T \frac{\sum \nu_k (C_p)_k}{T} dT$$

$$G_{p,T} = G_0 + (T - T_0) S_0 + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

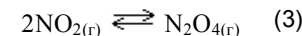
и т.д.

Химическое равновесие. Константа равновесия

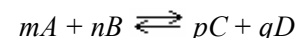
Наряду с практически необратимыми химическими реакциями:



известны многочисленные процессы, когда химическое превращение не доходит до конца, а возникает равновесная смесь всех участников и продуктов реакции, находящихся как в левой, так и в правой частях стехиометрического уравнения реакции. Так, при стандартных условиях обратимой является система:



Пусть имеется реакция

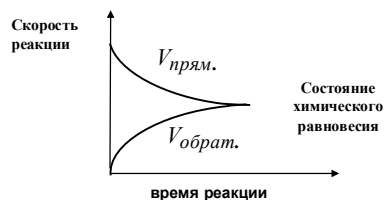


При условии, что прямая \rightarrow и обратная \leftarrow реакции протекают в одну стадию, согласно закону действующих масс значения скоростей для прямой ($V_{\text{прям}}$) и обратной ($V_{\text{обр}}$) реакций описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$V_{\text{прям}} = k_{\text{прям}} [A]^m \cdot [B]^n$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [C]^p \cdot [D]^q,$$

В начальный момент времени (см. рис.) концентрации исходных веществ [A] и [B], а следовательно, и скорость прямой реакции имеют максимальное значение. Концентрации продуктов реакции [C] и [D] и скорость обратной реакции в начальный момент равны нулю. В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, что приводит к снижению скорости прямой реакции. Концентрации же продуктов реакции, а следовательно, и скорость обратной реакции возрастают. Наконец, наступает момент, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными.



Состояние системы, при котором $V_{\text{прям}} = V_{\text{обрат}}$ называется химическим равновесием. Это равновесие является **динамическим**, поскольку в системе имеет место двусторонняя реакция – в прямом (A и B – реагенты, C и D – продукты) и обратном (A и B – продукты, C и D – реагенты) направлениях.

В обратимой системе, находящейся в состоянии равновесия, концентрации всех участников процесса называются равновесными концентрациями, так как при этом постоянно и с одинаковой скоростью протекают как прямая, так и обратная реакции.

Количественную характеристику химического равновесия можно вывести, используя соответствующие **кинетические уравнения**:

$$V_{\text{прям}} = V_{\text{обрат}}$$

$$k_{\text{прям}}[A]^m \cdot [B]^n = k_{\text{обрат}}[C]^p \cdot [D]^q.$$

Так как константы скоростей реакций при фиксированной температуре постоянны, то будет постоянным и отношение

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обрат}}}$$

называемое **константой химического равновесия**. Приравняв правые части кинетических уравнений для прямой и обратной реакций можно получить:

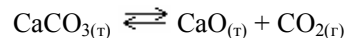
$$K_p = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

Константа химического равновесия представляет собой отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Например, для обратимой реакции $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$

$$\text{выражение для константы равновесия имеет вид } K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обрат}}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, то в выражении для константы равновесия следует учитывать только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Например, в выражение для константы равновесия для системы



твердые вещества не включаются $K_p = [\text{CO}_2]$.

Константа равновесия K_p – количественная мера способности реакции протекать «слева – направо» при заданном способе написания стехиометрического уравнения реакции.

Константа равновесия показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных 1 моль/л.

Если $K_p = 1$, то реакция находится в состоянии химического равновесия и протекает в прямом и обратном направлениях с одинаковым **выходом**. Большим значениям константы равновесия ($K_p \gg 10^7$) отвечают большие значения выхода (равновесных концентраций) продуктов прямой реакции; в равновесной смеси преобладают продукты прямой реакции.

При очень больших значениях константы равновесия прямая реакция практически необратима. В обратном случае, если константа равновесия имеет малое значение ($K_p \ll 10^{-7}$), то практически необратимой является обратная реакция.

Смещение равновесия. Влияние разных факторов. Принцип Ле-шателье

Если внешние условия химического процесса не изменяются, то состояние химического равновесия может сохраняться сколь угодно долго. Изменением условий проведения реакции (температуры, давления, концентрации) можно добиться **смещения или сдвига химического равновесия** в требуемом направлении. Смещение равновесия вправо приводит к увеличению концентрации веществ, формулы которых находятся в правой части уравнения. Смещение равновесия влево будет приводить к увеличению концентрации веществ, формулы которых находятся слева. При этом система перейдет в новое состояние равновесия, характеризующееся **другими значениями равновесных концентраций участников реакции**. Смещение химического равновесия, вызванное изменением условий, подчиняется правилу, сформулированному в 1884 году французским физиком А. Ле Шателье (принцип Ле Шателье).

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, например, изменить температуру, давление или концентрации реагентов, то равновесие сместится в направлении той реакции, которая ослабляет оказываемое воздействие

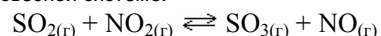
изменение концентрации

Согласно принципу Ле Шателье **увеличение концентрации любого из участников реакции вызывает смещение равновесия в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению концентрации этого вещества.**

Влияние концентрации на состояние равновесия подчиняется следующим правилам:

- при повышении концентрации одного из исходных веществ возрастает скорость прямой реакции и равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции и наоборот;
- при повышении концентрации одного из продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции, что приводит к смещению равновесия в направлении образования исходных веществ и наоборот.

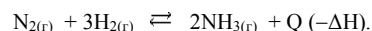
Например, если в равновесной системе:



увеличить концентрации SO_2 или NO_2 , то, в соответствии с законом действующих масс, возрастет скорость прямой реакции. Это приведет к смещению равновесия вправо, что обусловит расходование исходных веществ и увеличение концентрации продуктов реакции. Установится новое состояние равновесия с новыми равновесными концентрациями исходных веществ и продуктов реакции. При уменьшении концентрации, например, одного из продуктов реакции, система отреагирует таким образом, чтобы концентрацию продукта увеличить. Преимущество получит прямая реакция, приводящая к увеличению концентрации продуктов реакции.

Влияние изменения температуры

В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому. Так в реакции синтеза аммиака прямая реакция – экзотермическая, а обратная реакция – эндотермическая.



При изменении температуры изменяются скорости как прямой, так и обратной реакций, однако, изменение скоростей происходит не в одинаковой степени. В соответствии с уравнением Аррениуса в большей степени на изменение температуры реагирует эндотермическая реакция, характеризующаяся большим значением энергии активации. Следовательно, для оценки влияния температуры на направление смещения химического равновесия необходимо знать тепловой эффект процесса. Его можно определить экспериментально, например, с помощью калориметра, или рассчитать на основе закона Г. Гесса. Следует отметить, что **изменение температуры приводит к изменению величины константы химического равновесия (Kp).**

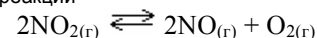
Согласно принципу Ле Шателье **повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции.**

Таким образом, **повышение температуры** в реакции синтеза аммиака приведет к смещению равновесия **в сторону эндотермической** реакции, т.е. влево. Преимущество получает обратная реакция, протекающая с поглощением тепла.

Влияние изменения давления

Согласно принципу Ле Шателье **повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего количества газообразных частиц, т.е. в сторону меньшего объема.**

Например, в обратимой реакции



из 2 молей NO_2 образуется 2 моля NO и 1 моль O_2 . Стехиометрические коэффициенты перед формулами газообразных веществ указывают, что протекание прямой реакции приводит к увеличению числа молей газов, а протекание обратной реакции, наоборот, уменьшает число молей газообразного вещества. Если на такую систему оказать внешнее воздействие путем, например, путем увеличения давления, то система отреагирует таким образом, чтобы это воздействие ослабить. Давление может снизиться, если равновесие данной реакции сместится в сторону меньшего числа молей газообразного вещества, а значит, и меньшего объема.

Наоборот, повышение давления в этой системе связано со смещением равновесия вправо – в сторону разложения NO_2 , что увеличивает количество газообразного вещества.

Если число молей газообразных веществ до и после реакции остается постоянным, т.е. объем системы в ходе реакции не меняется, то изменение давления одинаково изменяет скорости прямой и обратной реакций и не оказывает влияния на состояние химического равновесия.

Изучение химических равновесий имеет большое теоретическое и практическое значение, особенно возросшее в связи с проведением процессов в сложных многокомпонентных системах.

Большие трудности исследования химических реакций при высоких температурах (высокотемпературная химия) экспериментальными методами вызвали интенсивное развитие расчетов равновесных составов смесей при заданных начальных внешних условиях и исходных концентрациях (или количествах) компонентов.

В химической технологии определение положения химического равновесия при различных давлениях и температурах и учёт скоростей реакций позволяют выбирать оптимальные условия процесса, в частности условия максимального выхода химических продуктов.

Большое значение имеет расчёт начального состава смеси по заданному, а также состава квазиравновесных систем, в которых одна или несколько термодинамически возможных реакций практически не осуществляются или в силу своих кинетических особенностей идут очень медленно.

Закон Лавуазье–Лапласа формулируется следующим образом:

Тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.

Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества.