

Тема 2

1. Энергетика химических процессов. 2. Химическая кинетика и равновесие

1. Энергетика химических процессов

Энергетика химических процессов рассматривается в разделе химии - «Химическая термодинамика».

Термодинамика – наука о взаимных переходах различных форм энергии.

Задачи термодинамики:

1. предсказать возможность протекания того или иного процесса;
2. определить пределы его протекания.

При протекании химических реакций всегда выделяется или поглощается энергия (т.е. происходит перераспределение сил химической связи).

Термодинамический метод основан на ряде строгих понятий:

1. «система»;
2. «состояние системы»;
3. «внутренняя энергия системы»;
4. «функция состояния системы».

Система - любая избранная совокупность веществ, отделенная от внешней среды поверхностью раздела (реальной или воображаемой) Например, реальная – стенки сосуда, где идет процесс. Фиктивная – наделённая заранее заданными свойствами (полная непроницаемость для вещества и энергии или абсолютная неподверженность испарению).

а) *По характеру взаимодействия* с внешней средой системы бывают:

- *открытые* – обмен энергией (теплом) и веществом с окружающей средой (живая клетка – открытая система);
- *закрытые* – обмен только теплом (энергией) с окружающей средой;
- *изолированные* – нет обмена ни энергией (теплом), ни веществом с внешней средой (система вода-пар в сосуде Дьюара (термосе));

б) *По числу компонентов*:

- однокомпонентные;
- многокомпонентные.

в) *По агрегатному состоянию веществ*:

- *гомогенные* (однородные) – отсутствие поверхности раздела между частями системы, отличающимися по физико-химическим свойствам (плазма крови – раствор различных биогенных веществ, состоит из 1 фазы);
- *гетерогенные* – состоят из отдельных частей (фаз), отличающихся по свойствам и имеющих поверхность раздела; состоят из двух и более гомогенных частей (цельная кровь, т.е. плазма с лейкоцитами и эритроцитами).

Фаза – часть системы, содержащая индивидуальное вещество, имеющая границу раздела с другими компонентами системы.

г) По характеристике параметров (V , p , t , c и др.):

- *равновесная* – все параметры системы постоянны во времени;
- *неравновесная* – все параметры меняются во времени.

Состояние системы – совокупность физико-химических свойств системы, которыми она обладает в данный момент времени. Состояние системы характеризуется *термодинамическими параметрами* (V , p , t , c и др.). При изменении параметров меняется и состояние системы. Переход системы из одного состояния в другое называется *процессом*. При этом могут изменяться все параметры состояния системы либо некоторые параметры остаются без изменения.

Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются :

- изобарическими ($p = \text{const}$);
- изохорическими ($V = \text{const}$);
- изотермическими ($T = \text{const}$);
- изохорно-изотермическими ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$);
- изобарно-изотермическими ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и т.д.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких *функций состояния системы*, называемых *характеристическими функциями*: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F .

Функция состояния системы – такая термодинамическая функция, которая зависит лишь от термодинамических переменных, характеризующих состояние (V , p , t , c), но *не зависит от способа достижения* данного состояния. Особенность характеристических функций также в зависимости их величин от количества или массы вещества, поэтому принято относить их *к одному молю* вещества.

Вывод: состояние и свойства системы можно охарактеризовать термодинамическими параметрами и характеристическими функциями.

Внутренняя энергия, теплота и работа

При проведении химических реакций изменяется внутренняя энергия системы U . *Внутренняя энергия системы* – это общий запас энергии, обусловленный всеми видами движения и взаимодействиями составляющих систему молекул, атомов, ионов и элементарных частиц. Сюда включается энергия поступательного, колебательного и вращательного движений молекул, атомов, ядер, ионов, электронов, протонов, нейтронов (кинетическая энергия), кроме кинетической энергии движения системы *как целого*; энергия силового взаимодействия этих частиц (потенциальная энергия) (электромагнитное, гравитационное взаимодействие), кроме

потенциальной энергии системы в целом (взаимодействие системы с внешними силовыми полями).

Внутренняя энергия – функция состояния системы. Внутреннюю энергию нельзя измерить (именно, её абсолютное значение). Она представляет способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Можно определить только изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое. $\Delta U = U_2 - U_1$, где

U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

$\Delta U > 0$, если внутренняя энергия системы возрастает. ΔU – функция состояния, зависит от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути протекания процесса.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью *работы* и *теплоты*, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы W .

Q – количественная мера хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия переходит от более к менее нагретому телу, переноса вещества не происходит. Измеряется в Дж, кДж, МДж.

W – количественная мера направленного движения частиц, мера энергии передаваемой от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например гравитационных. Измеряется в Дж, кДж, МДж.

$Q > 0$, если получена системой (подводится к системе).

$W > 0$, если совершается системой против внешних сил.

Q и W зависят от способа проведения процесса и являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии системы, теплотой и работой устанавливает ***первый закон термодинамики***:

$$Q = \Delta U + W$$

теплота, подведённая к системе, расходуется только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение ею работы против внешних сил.

Это *фундаментальный закон термодинамики*, он не может быть выведен из других законов.

Первый закон термодинамики – форма выражения закона сохранения энергии: энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

Энтальпия и её изменение

Работу можно разделить на работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работы W' (кроме работы расширения).

$$W = p\Delta V + W', \text{ где}$$

p – внешнее давление;

ΔV – изменение объёма (V_2 – объём продуктов реакции; V_1 – объём исходных веществ).

Большинство процессов в промышленности и организме – изобарные ($p = \text{const}$), следовательно,

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 + W$$

Если на систему не действуют никакие другие силы (кроме постоянного давления), что происходит в условиях химического процесса, то единственным видом работы является работа расширения ($W' = 0$), значит

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

Характеристическая функция (функция состояния) – не зависит от пути процесса: $U + pV = H$ – это *энтальпия системы*. Она характеризует одно из свойств системы (подобно V , p , t).

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

теплота, подведённая к системе в условиях изобарного процесса равна изменению энтальпии (т.е. тепловой эффект изобарного процесса – это изменение энтальпии). Измеряется в кДж/моль.

Если процесс изохорный ($V = \text{const}$), то $\Delta V = 0$.

$$Q_v = \Delta U$$

система не совершает никакой работы против внешнего давления и вся приобретённая ею теплота расходуется только на изменение внутренней энергии системы, т.е. теплота – мера измерения внутренней энергии системы. Таким образом, *в условиях изохорного процесса тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы*.

Особенно широко распространены изобарные условия, о них и говорим далее.

Тепловой эффект реакции - ΔH (энтальпия реакции). Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, это означает:

- простое твёрдое вещество в стандартном состоянии – кристаллическое твёрдое вещество;
- простое жидкое вещество в стандартном состоянии – чистая жидкость;
- газообразное вещество – парциальное давление 101,325 кПа;
- растворённое вещество – концентрация 1 моль/л,

тогда *тепловой эффект* называется *стандартной энтальпией реакции* и обозначается ΔH^0 . Стандартное состояние вещества не зависит от температуры. Тепловой эффект зависит от температуры и ее указывают ΔH^0_{298} (обычно берут при $T = 298\text{K}$)

Термохимические уравнения

Уравнения химических реакций, где помимо формул исходных веществ и продуктов реакции указаны также *тепловые эффекты* (изменения энтальпии) называют *термохимическими уравнениями (ТХУ)*, а процессы названы термохимическими. Раздел химии – термохимия (изучает тепловые эффекты химических процессов).

Пример1. $A+B=C+D+ 20 \text{ кДж}$ или $\Delta H = -20 \text{ кДж}$ (окисление глюкозы кислородом)

Реакция экзотермическая: $Q > 0$ – теплота выделяется

$\Delta H < 0$ – энтальпия уменьшается

Пример2. $M+N=P+Q -20 \text{ кДж}$ или $\Delta H = 20 \text{ кДж}$ (образование лейцилглицина)

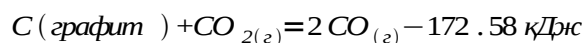
Реакция эндотермическая: $Q < 0$

$\Delta H > 0$

Можно сказать, что ΔH относится к энергетическим изменениям в системе, ΔQ – во внешней среде.

Тепловой эффект существенно зависит от агрегатного состояния (твёрдое вещество, жидкость, газ, вид модификации), поэтому в термохимических уравнениях для каждого вещества указывают *агрегатное состояние или модификацию*.

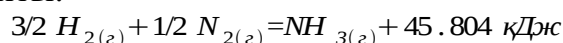
Пример:



Обычно термодинамические величины определяют при стандартных условиях ($t = 25^\circ\text{C}$ (298,15 К), $P = 101,325 \text{ кПа}$).

Стандартная энтальпия (теплота) образования вещества ΔH_f^0 (formation – образование) – тепловой эффект реакции образования 1 моль какого-либо вещества из термодинамически устойчивых форм простых веществ (298,15 К и 101,325 кПа (кДж/моль). При других условиях обозначают ΔH_f .

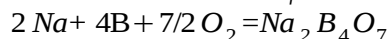
Так как значения теплот образования всегда приводят в расчёте на 1 моль вещества, то в ТХУ реакций образования веществ могут фигурировать дробные коэффициенты:



Величины ΔH_f^0 сведены в справочники ($\Delta H_f^0 = 0$ для термодинамически устойчивых форм простых веществ: $S_{\text{ромб}}$, $P_{\text{бел}}$, $Sn_{\text{бел}}$, $C_{\text{граф}}$, $Vr_{2ж}$, $O_{2г}$ и т.д.).

Пример:

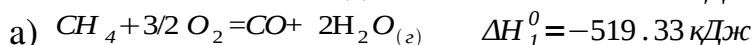
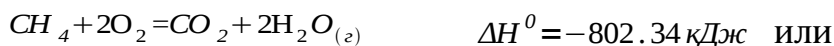
Реакция, отражающая физический смысл ΔH_f^0 :



Термохимические расчеты.

Закон Гесса

Закон постоянства сумм теплот был открыт в 1841 году российским ученым *Г.И. Гессом*: *тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от числа и характера промежуточных стадий. Он носит его имя.*



$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0, \text{ т.е. } -519.33 - 283.01 = -802.34 \text{ кДж}$$

Таким образом существуют два пути осуществления реакции, но итог один.

Большое значение в расчётах имеют *следствия из закона Гесса:*

1 следствие: тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{прод}} \nu_j \Delta H_{f,j}^0 - \sum_{\text{исх}} \nu_i \Delta H_{f,i}^0$$

ν - стехиометрические коэффициенты («j - прод.» - относится к продуктам; «i - исх.» - к исходным веществам).

Большинство органических веществ нельзя непосредственно синтезировать из простых веществ, и одновременно определить теплоту образования этих соединений, поэтому за основу для расчёта берут легко определяемые теплоты сгорания (энтальпии сгорания).

Стандартная теплота (энтальпия) сгорания вещества – изменение энтальпии, которое происходит при сгорании 1 моль этого вещества (при условии, что начальные и конечные вещества находятся в стандартных состояниях).

Конечными продуктами сгорания для органических веществ являются $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$, $SO_{2(г)}$, $N_{2(г)}$, $Cl_{2(г)}$, $Br_{2(ж)}$, $I_{2(т)}$. Теплоты образования CO_2 , H_2O , SO_2 тождественны и др. теплотам сгорания простых веществ $S_{\text{ромб}}$, $C_{\text{граф}}$, $H_{2(г)}$, а теплоты образования N_2 , Cl_2 , как и теплоты их сгорания равны 0.

2 следствие: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{исх}} \nu_i \Delta H_{c,i}^0 - \sum_{\text{прод}} \nu_j \Delta H_{c,j}^0$$

$$SO_{2(г)} + 2H_{2(г)} = 3S_{\text{ромб}} + 2H_2O_{(ж)} \quad \Delta H^0 = -232,76 \text{ кДж}$$

Второе начало термодинамики

Многие процессы проходят без подвода энергии от внешнего источника – это самопроизвольные процессы (они могут быть экзо- и эндотермическими).

Первое начало термодинамики не отвечает на вопрос: почему процесс протекает именно в данном направлении, насколько полно осуществляется превращение и каков выход реакции, поэтому нужны дополнительные термодинамические критерии.

Для самопроизвольно протекающего процесса:

1. движущей силой является *стремление системы свести к минимуму свой запас внутренней энергии* и выделить избыток её в окружающую

среду, но $\Delta H < 0$ не единственный критерий, так как самопроизвольно протекают и реакции с $\Delta H > 0$ (образование соединений альбумина в организме);

2. другой фактор – *стремление системы к беспорядку*, к неупорядоченному состоянию, которое для любой системы является наиболее вероятным (то есть разъединение частиц).

Таким образом, все самопроизвольные процессы протекают под влиянием двух факторов.

Мерой упорядоченности системы (2 фактор) или вероятности состояния системы является *энтропия* S , Дж/моль·К – это функция состояния. то есть свойство вещества, как T , p , U , H , зависящее от его природы и состояния. Можно измерить абсолютное значение. Энтропия характеризует число микросостояний. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии $S_{\text{газов}} \gg S_{\text{ж., т.}}$.

В изобарно-изотермических условиях (наиболее распространённый вариант в химии) для определения возможности самопроизвольного протекания процесса необходимо сравнить два фактора . Для этого вводят особую величину, которая характеризует систему - это *энергия Гиббса* или свободная энергия Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал). Она объединяет два фактора. Первый в изобарно-изотермических условиях – это энтальпийный фактор количественно выражается через ΔH (кДж/моль), вторая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтропийным фактором и выражается количественно $T\Delta S$ (кДж/моль).

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

Химическая реакция *принципиально возможна, если $\Delta G < 0$* .

Химическая реакция *не может самопроизвольно протекать, если $\Delta G > 0$* .

Если реакция *обратима* (может протекать в прямом и обратном направлении), то $\Delta G = 0$. В изохорно-изотермических условиях

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad ; \quad \Delta F - \text{изменение энергии Гельмгольца.}$$

Второй закон термодинамики, формулировка:

В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В состоянии равновесия энергия Гиббса системы не меняется ($\Delta G = 0$).

Изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль вещества из простых веществ называется *энергией Гиббса образования вещества* ΔG_f ; если образующееся вещество и исходные простые вещества находятся в стандартном состоянии, то ΔG_f^0 – *стандартная энергия Гиббса образования* (аналогично, стандартная энтропия). $\Delta G_f^0 = 0$ для простых веществ. Значения ΔG_f^0 для различных процессов сведены в справочные таблицы.

Для химической реакции при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ G не зависит от пути, по которому протекает процесс, а определяется составом и

состоянием исходных веществ и продуктов реакции, следовательно справедлив закон Гесса со всеми следствиями:

$$\Delta G^0 = \sum_{\text{прод}} \nu_j \Delta G_{f,j}^0 - \sum_{\text{исх}} \nu_i \Delta G_{f,i}^0$$

Для реакции:

$$dD + bB = lL + mM$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_L^l \cdot C_M^m}{C_D^d \cdot C_B^b} \quad \text{— изотерма Вант-Гоффа.}$$

Химическое равновесие

$\Delta G = 0$ — термодинамическое условие химического равновесия, имеет динамический характер ($\vartheta_{\text{пр}} = \vartheta_{\text{обр}}$). В условиях химического равновесия концентрации (парциальные давления для газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными:

$[\text{H}_2]$, $[\text{NH}_3]$; P_{p,H_2} , P_{p,NH_3} .

Для реакции:

$dD + bB = lL + mM$ в условиях равновесия:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_{p,L}^l \cdot P_{p,M}^m}{P_{p,D}^d \cdot P_{p,B}^b}$$

или

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b}$$

Отношение под знаком логарифма называется константой химического равновесия K_p или K_c , тогда

$$K_p = \frac{P_{p,L}^l \cdot P_{p,M}^m}{P_{p,D}^d \cdot P_{p,B}^b}$$

$$K_c = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b}$$

— математическое выражение закона действующих масс, открытого норвежскими учёными К.Гульдбергом и П.Вааге:

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при $T = \text{const}$, является величиной постоянной. Тогда $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$ или $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c$

$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu}$, где $\Delta \nu$ — изменение числа молей газов в результате реакции.

Константа равновесия зависит от температуры:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

или

$$K_p = e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^0}{R}}$$

Если принять ΔH^0 и ΔS^0 независимыми от T , то производная логарифма константы равновесия по температуре будет равна:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \cdot$$

Контрольные вопросы

1. Каковы задачи термодинамики?
2. Какие функции состояния системы Вы знаете?
3. Сформулируйте Первый закон термодинамики
4. Что называется стандартной энтальпией образования вещества?
5. Какие уравнения называют термохимическими?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
7. Сформулируйте Второй закон термодинамики. Каковы критерии самопроизвольного протекания процесса?
8. При сгорании фосфора массой 9,3г выделяется 229,5кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту образования оксида фосфора (V):
$$2P + 5/2O_2 = P_2O_5$$
9. Определите тепловой эффект реакции. Является она экзо- или эндотермической? Реакция: $2PbS(т) + 3O_2(г) = 2PbO(т) + 2SO_2(г)$. Используйте значения стандартных теплот образования реагирующих веществ.
10. Для реакции: $SO_2(г) + 1/2O_2(г) \rightleftharpoons SO_3(г)$ определите, пользуясь справочными данными, изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии.