

Лекція 3. Енергетика хімічних реакцій.

Енергетичні ефекти хімічних реакцій вивчає термохімія. Дані про енергетичні ефекти використовуються для з'ясування спрямованості хімічних процесів, для розрахунку енергетичних балансів технологічних процесів і т.д. З їх допомогою можна розрахувати температуру горіння різних речовин і матеріалів, температуру пожеж.

І. Хімічна термодинаміка - це розділ фізичної хімії, яка вивчає перетворення різних видів енергії при хімічних реакціях, процесах розчинення, кристалізації. Хімічна термодинаміка досліджує можливості і межі мимовільного протікання фізичних процесів. Об'єктом вивчення в термодинаміці є термодинамічна система, під якою розуміють умовно виділену з простору сукупність тіл, між якими можливий маса-і теплообмін.

Системи, які можуть обмінюватися з навколишнім середовищем і енергією і речовиною називаються відкритими. Системи, які обмінюються тільки енергією, називаються закритими.

Якщо між середовищем та системою відсутній і тепло-і масообмін - це ізолювана система.

Розрізняють також гомогенні системи, що складаються з однієї фази та гетерогенні, що складаються з декількох фаз. Реакції, які протікають на межі розділу фаз - гетерогенні.

Сукупність властивостей системи називається станом системи. Одна і та ж система може перебувати в різних станах. Кожен стан характеризується певним набором значень термодинамічних параметрів.

Параметри, що описують стан системи, називаються параметрами стану.

Вони діляться на інтенсивні та екстенсивні. Інтенсивні не залежать від розміру системи, а залежать від температури і тиску, екстенсивні залежать від маси та об'єму. Зміна одного з параметрів призводить до зміни стану в цілому.

Стан системи називається рівноважним, якщо параметри системи в часі мимоволі не змінюються.

Нерівноважна система - параметри в часі змінюються.

Стан системи і які у ній зміни визначаються так само за допомогою функцій стану. Функції стану - внутрішня енергія, ентропія, ізобарний, ізотермічний потенціал.

Перехід системи з 1-го стану під другим називається процесом.

1. $T = \text{const}$ - Ізотермічний процес

2. $V = \text{const}$ - Ізохорний процес

3. $P = \text{const}$ - Ізобарний процес

Основною функцією стану системи є її повна енергія, яка є сумою 3-х станів: $E_0 = E_k + E_{\text{п}} + U$ кінетична енергія системи, що рухається, потенційна енергія обумовлена впливом на систему зовнішніх силових полів, внутрішня енергія.

При термодинамічній описі системи $E_k = 0$, $E_{\text{п}} = 0$; $E_0 = U$ і включає в себе енергію всіх форм руху молекул, атомів, електронів; енергію міжмолекулярної взаємодії; внутрішню атомну і внутрішню ядерну енергію.

Експериментально внутрішню енергію U визначити не можна, можна визначити лише її зміна ΔU :
 $\Delta U = U_2 - U_1$.

II. Якщо система обмінюється з зовнішнім середовищем тепловою енергією Q і механічною енергією (роботою) A і переходить з 1-го стану в 2-е, то згідно 1-му початку термодинаміки - кількість енергії, що виділяється або поглинається системою у вигляді теплоти Q і роботи A , Так само зміни повної енергії системи ΔU , Тобто при переході з 1-го стану під 2-е: $\Delta U = Q + A$.

Для ізохоричного процесу (при $V = \text{const}$) Тепловий ефект реакції при температурі T відповідає зміні внутрішньої енергії системи в ході реакції: $\Delta Q = Q_V$.

Для ізобарного процесу ($P = \text{const}$):

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

$\Delta U = Q_P - P\Delta V$ або $U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$, Звідки отримуємо

$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$.

Функція $U + PV$ позначається через H і називається ентальпія.

Ентальпія - є функція стану системи, має розмірність енергії.

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

III. Сутність хімічних реакцій зводиться до розриву зв'язків у вихідних речовинах і утворення зв'язків у продуктах реакції. Оскільки утворення зв'язків протікає з виділенням енергії, а розрив з поглинанням енергії, то хімічні реакції супроводжуються енергетичними ефектами. Розділ термодинаміки, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називається термохімією.

Енергія, яка виділяється і поглинається, називається тепловим ефектом хімічної реакції.

Якщо міцність зв'язків в продуктах реакції більше ніж у реагентах, то виділяється енергія в вигляді теплоти Q .

Процеси, що протікають з виділенням теплоти називаються екзотермічними, а з поглинанням - ендотермічними.

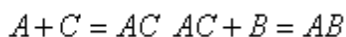
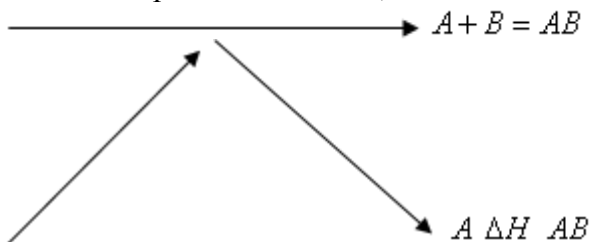
Тепловий ефект ендотермічної реакції вважають позитивним «+» (поглинання тепло), а екзотермічної - негативним «-» (виділення тепла).

Тепловий ефект у ізобарних умовах визначається зміною ентальпії ΔH , В ізохорних умовах - зміною внутрішньої енергії ΔU , Тобто для екзо- $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$, Для ендо- $\Delta H > 0$, Для $\Delta U > 0$.

Величини ΔH і ΔU сильно різняться тільки для систем, в яких речовини в газоподібному стані. Для систем, в яких речовини знаходяться в конденсованому стані зміна обсягу в ході реакції мало, тобто $\Delta V \approx 0$, Тоді $\Delta H - \Delta U \approx P\Delta V = 0$; $\Delta H \approx \Delta U$.

При термомеханічному описі реакції опускають $V = const$, $P = const$, Говорять тільки про зміну ентальпії ΔH :

Закон Гесса: тепловий ефект хімічної реакції протікає або при $P = const$ або при $V = const$ не залежить від числа проміжних стадій, а визначається лише кінцевим і початковим станом системи.



$$\Delta H_1 \quad \Delta H_2$$

$$AC \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Тепловий ефект реакції залежить від природи реагентів і продуктів реакції, їх агрегатного стану, умов проведення реакції, а також від кількості, що брав участь в реакції.

Тому тепловий ефект прийнято відносити до 1-го моль речовини і визначати його в стандартних умовах: $T = 298\text{K}$, $P = 101,3\text{kPa}$, ΔH^0 .

При термохімічних розрахунках важливими є $H_{\text{обр}}^0$ (H_f^0) - Це тепловий ефект реакцій утворення речовини з простих речовин. За показниками і знакам ентальпії можна судити про стійкість з'єднання щодо його розпаду на прості речовини.

Якщо $\Delta H_f^0 < 0$, То з'єднання більш стійко, ніж прості речовини, з яких воно утворене. Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції за вирахуванням суми стандартних ентальпій утворення реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів: $nA + mB = pC + qD$

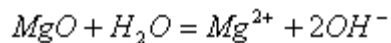
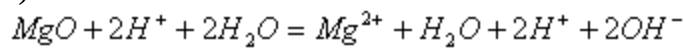
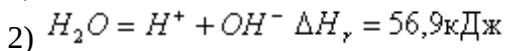
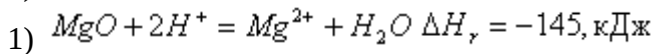
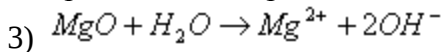
$$\Delta H_r = [p\Delta H_f^0(C) + q\Delta H_f^0(D)] - [n\Delta H_f^0(A) + m\Delta H_f^0(B)]$$

$$\Delta H_f^0 = [\text{Дж} / \text{моль}]$$

$\Delta H_r > 0$ - Ендотермічний процес, $\Delta H_r < 0$ - Екзотермічний процес

$\Delta H_f^0 = 0$ - Для простих речовин

С термохімічними рівняннями можна проводити будь-які математичні дії.



$\Delta H_r(3) = \Delta H_r(1) + 2\Delta H_r(2)$ - За законом Гесса

$$\Delta H_r = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C dT$$

Тепловий ефект змінюється зі зміною температури відповідно до закону Кірхгофа:

де ΔC - Різниця між Σ теплоємностей продуктів реакцій за вирахуванням реагентів.

Теплоємність Q , Яка необхідна для нагрівання певної кількості речовини на 1К, якщо відноситься до 1 молю - молярна, до 1 кг - питома.

при $V = \text{const}$ $\Delta C = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ при $P = \text{const}$ $\Delta C = \frac{\Delta H}{\Delta T}$

IV. Реакцію, що йде саму по собі (без допомоги ззовні) називають мимовільною.

Деякі мимовільні реакції є ендотермічними.



Два газу розділені перегородкою, якщо її прибрати почнеться мимовільний процес взаємодифузії. Система, що складається з різних молекул, в різних судинах більш впорядкована, ніж суміш різних молекул в одній посудині, тобто всі самовільні зміни полягають у переході з упорядкованого стану частинок в менш упорядковане. Ступінь безладу або неупорядкованість в системі характеризується станом системи званому ентропією.

Ентропія - функція міри безладу S , Вона пов'язана з термодинамічної ймовірністю реалізації даного стану речовини:

$$S = k \cdot \ln W, \text{ де}$$

k - Постійна Больцмана,

W - Термодинамічна ймовірність, тобто число можливих мікростану, відповідних даному макросостоянію речовини.

S^0 - Стандартна ентропія, ΔS - Її зміна.

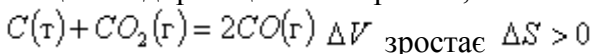
В ізольованих системах зміна ентропії служить критерієм визначальним напрямком процесу.

Другий початок термодинаміки: В ізольованих системах мимовільно протікають ті процеси і реакції, в ході яких ентропія S зростає.

Процеси, для яких $\Delta S > 0$ - Розширення газів, фазові перевтілення (їх же в газ), процеси розчинення, плавлення, кипіння, дисоціація з'єднань, нагрівання.

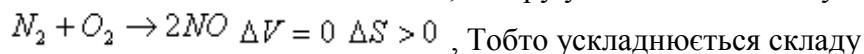
Процеси, для яких $\Delta S < 0$ - Стиснення газів, конденсація, кристалізація, охолодження.

Якщо в ході реакції обсяг зростає, то $\Delta S > 0$.



У ряді однотипних сполук S зростає в міру ускладнення атомів, що входять до складу

з'єднань: $S_H < S_{HCl} < S_{HBr} < S_{HI}$; В міру ускладнення складу молекули: $S_{CO} < S_{CO_2}$.



На відміну від ентальпії H і внутрішньої енергії U для чистих речовин можна визначити абсолютне значення ентропії S .

ентропія, яка визначається в стандартних умовах ($T = 298K$, $P = 1 \text{ атм}$) Називається стандартною S^0 .
 $S^0 \neq 0$ - Для простих речовин.

Зміна ентропії ΔS в ході хімічної реакції визначається як $\sum S$ продуктів реакції за вирахуванням $\sum S$ вихідних реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів: $nA + mB = pC + qD$
 $\Delta S_f^0 = [pS^0(C) + qS^0(D)] - [nS^0(A) + mS^0(B)]$.

Зміна ентропії ΔS в ході реакції утворення сполук з простих речовин називають ентропією освіти $S_{\text{обр}}$.
 $A + B = AB$

$$\Delta S_f^0(AB) = S^0(AB) - S^0(A) - S^0(B)$$

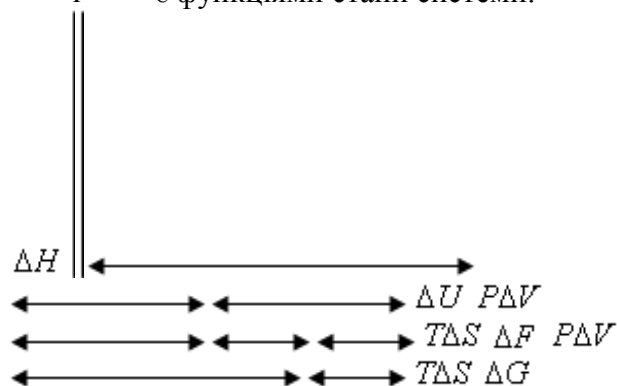
$$S^0(A) \neq 0 \quad S^0(B) \neq 0 \quad \Delta S_f^0(AB) \neq S^0(AB)$$

V. Тільки для ізольованої системи, в якій немає обміну енергією з навколишнім середовищем, ентропія є єдиним чинником, що визначає можливість протікання процесів. На практиці звичайно системи закриті, у яких змінюється внутрішня енергія і відбувається робота проти зовнішніх сил. Для таких систем критерієм напрямки протікання процесу є не тільки прагнення системи перейти в стан з найбільшою ймовірністю термодинамічної, а й прагнення системи перейти в стан з найменшою енергією, тобто виділити теплоту в навколишнє середовище. Прагнення середовища до збільшення ентропії називається ентропійним чинником. Прагнення системи отримати внутрішню енергію називається ентальпійним чинником.

Сумарний ефект цих двох протилежно діючих факторів в умовах при $P, T = \text{const}$ знаходить відображення в зміні енергії Гіббса ΔG (Ізобарно-ізотермічний потенціал): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ і в умовах $V, T = \text{const}$ знаходить відображення в зміні енергії Гельмгольца ΔF (Ізохорно-ізотермічний потенціал): $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Оскільки $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, То $\Delta G = \Delta F + P\Delta V$.

ΔG і ΔF є функціями стани системи.



Для процесів у конденсованих середовищах в ході реакції $\Delta V \approx 0$, Тоді $\Delta G \approx \Delta F$.

ΔG освіти 1-го моль сполуки з простих речовин, називається ΔG_f , стандартна ΔG_f^0 .

Зміна енергії Гіббса ΔG в ході хімічної реакції дорівнює сумі енергій Гіббса продуктів реакції за вирахуванням суми енергій Гіббса реагентів з урахуванням стехіометричних

коефіцієнтів: $nA + mB = pC + qD$

$$\Delta G_r^0 = [p\Delta G_f^0(C) + q\Delta G_f^0(D)] - [n\Delta G_f^0(A) + m\Delta G_f^0(B)]$$

$\Delta G = 0$ - Для простих речовин

Величина і знак ΔG визначають можливість мимовільного протікання процесу. Спонтанно в напрямку утворення продуктів реакції протікають тільки ті реакції, в ході яких відбувається зменшення ΔG . Реакція йде у напрямку поки $\Delta G = 0$ (Система рівноваги). Якщо $\Delta G_r > 0$, То в даних умовах реакція мимовільно протікати не буде.

ΔH	ΔS	ΔG	Висновок
-	+	-	Протікає мимоволі при будь-Т
-	-	- +	Протікає при низьких Т
+	+	+ -	Протікає при високих Т
+	-	+	Не протікає (протікає у зворотному напрямку)

У відкритих системах зміна внутрішньої енергії ΔU відбувається не тільки в результаті отримання або віддачі теплоти і здійснення роботи, але і за рахунок зміни мас, що входять в систему компонентів. Всі властивості відкритих систем і ΔG будуть залежати від кількості кожного компонента:

$$\Delta G = \mu \Delta n,$$

де μ - Хімічний потенціал, енергія Гіббса віднесена до 1-го молю речовини, Δn - Змінена кількість речовини системи

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i$$

Якщо в системі k - Компонентів, то :

$\sum \mu_i \Delta n_i < 0$ - Мимовільне протікання процесів у відкритій системі

$\sum \mu_i \Delta n_i = 0$ - Стан рівноваги

$\sum \mu_i \Delta n_i > 0$ - Процеси не протікають

Хімічний потенціал - функція стану. В умовах $T = const$ визначається зміною енергії Гіббса ΔG :

$$\Delta G = \mu \Delta n.$$

$$V, P = const \quad \Delta F = \mu \Delta n \quad P, S = const \quad \Delta H = \mu \Delta n \quad V, S = const \quad \Delta U = \mu \Delta n$$