

Энергетика химических реакций

Подготовка к олимпиадам по
химии

Пешкина О.Ю.

Проверка домашнего задания

1. 375 кг

2. 70 кг (CO), 7 кг (NO)

3. $1,35 \cdot 10^{23}$

4. 373 л, 1185,7 г

5. 85% Al_2O_3 , 15 % H_2O - $AlO(OH)$

65,38% Al_2O_3 , 34,62 % H_2O - $Al(OH)_3$

6. $CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O = Ca(H_2PO_4)_2$

7. P_4

Новые понятия:

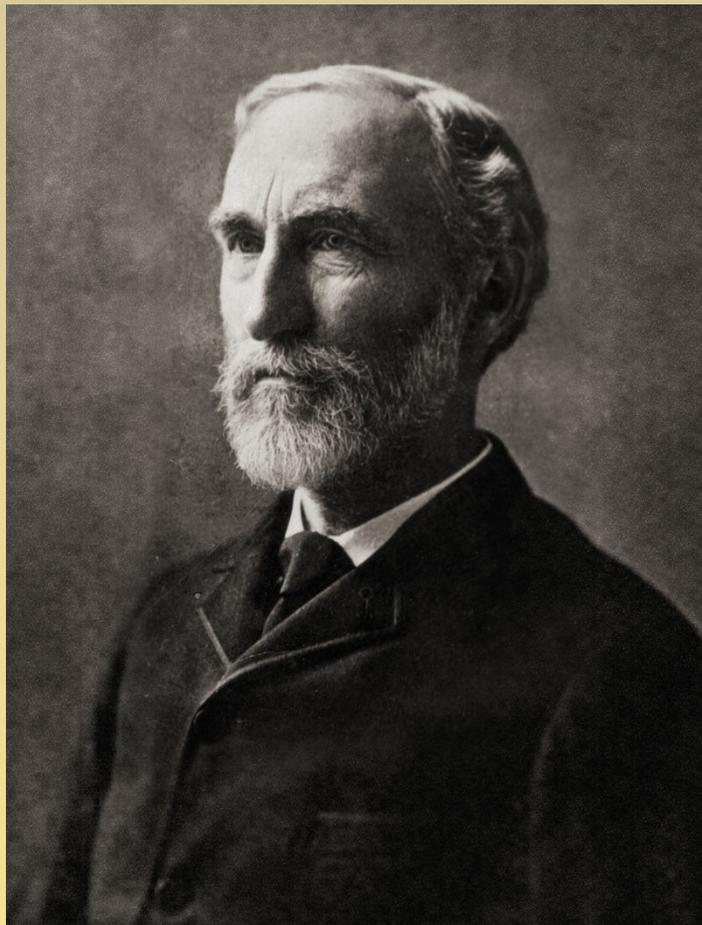
Энтальпия – тепловой эффект;

Энтропия – мера хаоса и беспорядка;

Энергия Гиббса – критерий возможности протекания реакции при тех или иных условиях.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА



Гиббс Джозайя Уиллард

(1839-1903),

американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической механики. Разработал теорию термодинамических потенциалов, открыл общее условие равновесия гетерогенных систем — правило фаз, вывел уравнения Гиббса — Гельмгольца, Гиббса — Дюгема, адсорбционное уравнение Гиббса. Установил фундаментальный закон статистической физики — распределение Гиббса. Предложил графическое изображение состояния трехкомпонентной системы (треугольник Гиббса). Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов. Ввел понятие адсорбции.

Термодинамика – наука о превращениях одних видов энергии и работы в другие.

Задачи термодинамики:

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

Система - - любая избранная совокупность веществ, отделенная от внешней среды поверхностью раздела (реальной или воображаемой)

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

Состояние системы – совокупность физико--химических свойств системы, которыми она обладает в данный момент времени.

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 ($p = \text{const}, T = \text{const}$)

функций состояния системы

- внутренняя энергия U
- энтальпия H
- энтропия S
- энергия Гиббса G
- и энергия Гельмгольца F

энтальпия Н

изменение энтальпии ΔH обычно принимают за меру теплового эффекта химической реакции.

Измеряется калориметром.

Тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлении, равны по величине и противоположны по знаку.



При $\Delta H < 0$ реакция экзотермическая

При $\Delta H > 0$ реакция эндотермическая

$$Q = - \Delta H$$

Фундаментальный закон термохимии был сформулирован Гессом в 1840г.

Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа промежуточных стадий.

Следствие из Закона Гесса:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ}_{298}, \text{ прод} - \sum \Delta H^{\circ}_{298}, \text{ исх.}$$

Энтропия

Энтропия – есть мера хаоса и беспорядка

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Второе начало термодинамики утверждает, что в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению энтропии (неупорядоченная система)

S°_{298} – стандартная энтропия, Дж/(К·моль)

Третье начало термодинамики

Гиббс ввел в термодинамику новую функцию состояния – энергию Гиббса – G.

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

В любой закрытой системе при постоянных P и T возможен такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса

$\Delta G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно

$\Delta G > 0$ – реакция не протекает самопроизвольно

$\Delta G = 0$ – система в равновесии

Энергия Гиббса (G)

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

T – абсолютная температура

ΔH – изменение энтальпии системы

ΔS – изменение энтропии системы

Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в которых энергия Гиббса уменьшается

$$\Delta G < 0$$

Процессы, при которых $\Delta G > 0$ – **невозможны**.

Если $\Delta G = 0$, то есть $\Delta H = T\Delta S$, значит в системе установилось **равновесие**.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. Рассчитайте ΔH°_{298} химической реакции



по значениям стандартных теплот образования
веществ

(см. таблицу 1 Приложения)

Укажите тип реакции(экзо- или эндотермическая).

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Решение

По данным таблицы 1, стандартные энтальпии образования $\text{Na}_2\text{O}(\text{т})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{NaOH}(\text{т})$ при 298К равны соответственно -416 , -286 и $-427,8$ кДж/моль. Используя следствие из закона Гесса, рассчитываем ΔH°_{298} химической реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= 2 (\text{NaOH},\text{т}) - [(\text{Na}_2\text{O},\text{т}) + (\text{H}_2\text{O},\text{ж})] = \\ &= 2 \cdot (-427,8) - [-416 + (-286)] = -153,6 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Ответ: $-153,6$ кДж.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

2. Определите, как изменяется энтропия при протекании химического процесса



РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Решение.

В данном процессе при взаимодействии 1 моль кристаллического и 1 моль жидкого вещества образуется 2 моль кристаллического вещества.

Следовательно, система переходит в состояние с меньшим беспорядком, и энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$).

Ответ: уменьшается. **Найдите значение !**

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Решение.

Используя справочные данные:

$$S^{\circ}(\text{NaOH}, \text{т}) = 64,16 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$S^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}, \text{т}) = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 70 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

рассчитываем ΔS°_{298} :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{298} &= 2 \cdot S^{\circ}(\text{NaOH}, \text{т}) - [S^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}, \text{т}) + S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] = \\ &= 2 \cdot 64,16 - (75,5 + 70) = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}. \end{aligned}$$

Ответ: $-17,18 \text{ Дж}/\text{К}$.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

3. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG°_{298}) для процесса



по значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ .

Возможно ли самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях и 298К ?

Ответ: $-147,2$ кДж; возможно

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

4. Определите, возможно ли при 95°C самопроизвольное протекание процесса



Ответ обоснуйте, рассчитав величину изменения энергии Гиббса при данной температуре.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Переведем температуру в шкалу Кельвина: $T=273+95=368\text{К}$.

Для расчета ΔG°_{368} воспользуемся уравнением:

$$\Delta G^\circ_{368} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Воспользуемся изменениями Δh° и ΔS° ,
рассчитанными для данного процесса в предыдущих задачах.

При этом величину изменения энтропии необходимо перевести
из Дж/К в кДж/К,

поскольку значения ΔH и ΔG обычно измеряют в кДж.

$$-17,18 \text{ Дж/К} = -0,01718 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G^\circ_{368} = -153,6 - 368 \cdot (-0,01718) = -147,3 \text{ кДж.}$$

Таким образом, $\Delta G^\circ_{368} < 0$, поэтому самопроизвольное протекание данного процесса при 95°С возможно.

Ответ: $-147,3$ кДж; возможно.