

Хімічна термодинаміка

**Закономірності протікання хімічних
реакцій**

План

1. Енергетика хімічних реакцій. Загальні поняття
2. I- закон термодинаміки. Ентальпія.
3. Закон Гесса і наслідки з закону.
4. II – закон термодинаміки. Ентропія. Енергія Гіббса.
5. Швидкість хімічних реакцій.
6. Закон діючих мас.
7. Енергія активації. Вплив температури, та каталізатора на швидкість хімічних реакцій.
8. Хімічна рівновага. Принцип Ле-Шательє.

Хімічна термодинаміка – наука о різних перетвореннях енергії, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, можливість та напрямок їх протікання

Форми переходу енергії

- **Енергія** – це є міра здатності системи здійснювати роботу, міра руху і взаємодії матерії.
- **Теплота** – форма переходу енергії шляхом хаотичного руху молекул.
- **Робота** – форма переходу енергії шляхом упорядкованого руху частинок.

$$A = P\Delta V$$

Види систем

- Система – це будь-яка обмежена яким-небудь чином частина фізичного світу, що включає одну чи декілька речовин між якими можливі тепло або масообмін

- Відкриті
- Закриті
- Ізольовані
- Гомогенні
- Гетерогенні (фаза!)
- Изобарні
- Ізохорні
- Ізотермічні



Параметри систем

- Параметри – це показники, що характеризують стан системи:
температура, тиск, об'єм, густина та ін.
- **Рівноважний стан системи** – всі параметри системи однакові і не змінюються

Характеристики термодинамічного процесу

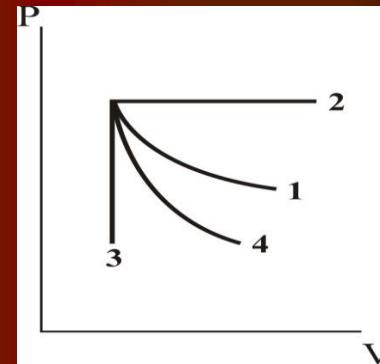
- Термодинамічний процес - перехід системи з одного рівноважного стану в інший
- Оборотний стан - при проходженні його у зворотному напрямку система приходить у початковий стан
- Необоротний
- Залежно від сталості певного параметра виділяють системи:

Ізобарні ($P = \text{const}$)

Ізохорні ($V = \text{const}$)

ізотермічні ($T = \text{const}$)

адиабатичний ($Q = \text{const}$)



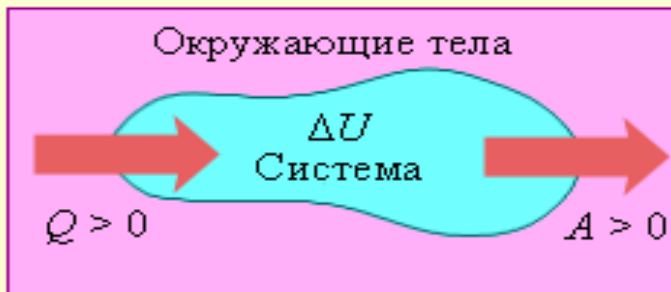
Функції стану системи - функції, що однозначно визначаються параметрами термодинамічної системи (p, v), і їх зміна не залежить від шляху проходження процесу, а лише від початкового та кінцевого станів системи .

- **Внутрішня енергія системи** (U) – це загальний запас енергії системи, що складається з енергії руху і взаємодії молекул, енергії руху і взаємодії ядер і електронів в атомах, молекулах і кристалах, внутрішньоядерній енергії і т.п.
- Ентальпія (H)
- Ентропія (S)
- Вільна енергія Гіббса (G) та Гельмгольца (F)

Форми обміну енергією

- Зміна ΔU внутрішньої енергії неізолюваної системи дорівнює різниці між кількістю теплоти Q , переданої системі, і роботою A , що здійснила система над зовнішніми тілами
- $\Delta U = Q - A$, або
- **$Q = \Delta U + A$**

- Будь-яка машина може робити позитивну роботу A над зовнішніми тілами тільки за рахунок отримання певної кількості теплоти Q від навколишніх тіл або зменшення ΔU своєї внутрішньої енергії.



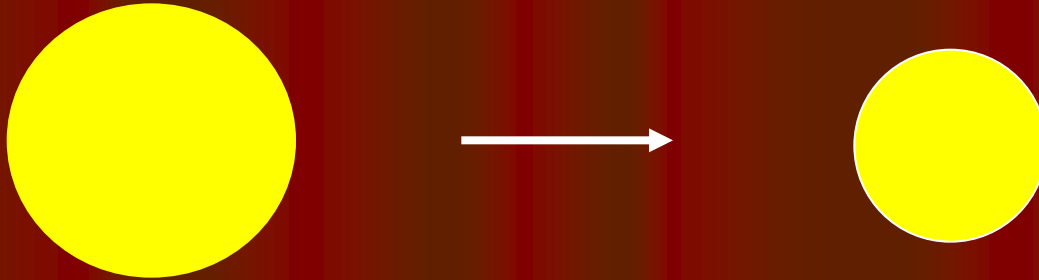
Перший закон термодинаміки

- Загальна енергія ізольованої системи є сталою.
- Неможливо створити вічний двигун першого роду (двигун, що здійснює роботу без затрати енергії)
 - Теплота, яку отримує система витрачається на зміну внутрішньої енергії і на виконання роботи

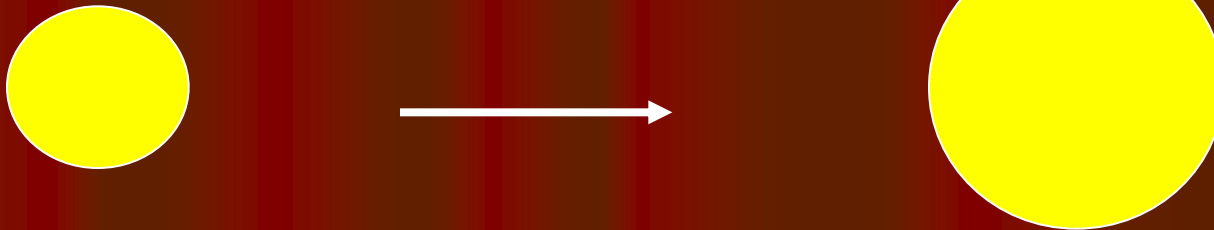
$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

Ізохорні системи ($V = \text{const}$, $A=0$)

- екзотермічна реакція ($+Q_v$) $\Delta U = U_2 - U_1$ $\Delta U < 0$



- ендотермічна реакція ($-Q_v$) $\Delta U = U_2 - U_1$ $\Delta U > 0$



$$\Delta U = Q_v$$

Ізобарні системи ($P = \text{const}$, $A \neq 0$)

- Якщо система змінює об'єм, значить вона виконує роботу. Тоді тепловий ефект ізобарних систем:

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

або

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

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

ЕНТАЛЬПІЯ ΔH° кДж/моль

- $U + P \cdot V = H$ – ентальпія – тепловміст системи

$$Q_p = \Delta H$$

- $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}$ (кДж/моль) – це тепловий ефект реакції утворення **1 моля речовини з простих речовин при стандартних умовах.**

Наприклад: $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{S}) = -20$ кДж/моль.

- Стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю!!!

Висновок

- *В екзотермічних реакціях теплота виділяється, тобто внутрішня енергія і ентальпія системи зменшуються:*
 - $Q > 0, \Delta H < 0 \ (\Delta U < 0)$
- *В ендотермічних реакціях теплота поглинається, тобто внутрішня енергія і ентальпія системи зростають:*
 - $Q < 0, \Delta H > 0 \ (\Delta U > 0).$

Закони термохімії

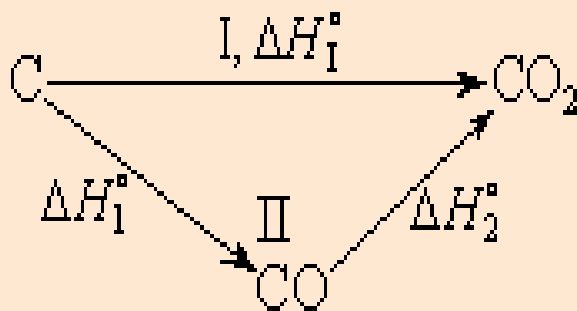
- Закон Лавуазьє-Лапласа: Ентальпія утворення даної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання з протилежним знаком.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{утв}} (\text{H}_2\text{S}) = - 20 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{розкл}} (\text{H}_2\text{S}) = + 20 \text{ кДж/моль}$$

Закон Гесса

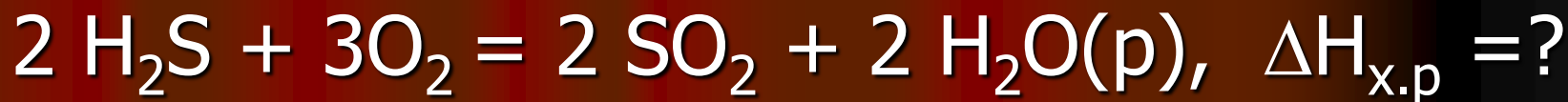
- Тепловий ефект залежить тільки від стану вихідних і кінцевих продуктів, і не залежить від шляху процесу.



$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_{II}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -393,8 \text{ кДж}$$

Наслідки з закону Гесса

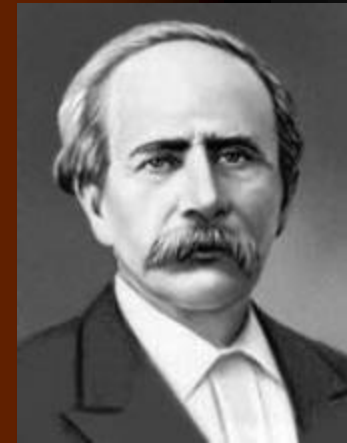
- $$= \sum \Delta H_{\text{утв. продуктів}} - \sum \Delta H_{\text{утв. поч. речовин}} \Delta H_{\text{х.р.}}$$



$\Delta H_{\text{утв}}^\circ$ (кДж/моль)	-20	0	-297	-286
---	-----	---	------	------

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 2(-297) + 2(-286) - 2(-20) = -1226 \text{ кДж}$$

Принцип Бертло (1867р.):



**принцип самочинного перебігу
хімічних реакцій:**

- Самочинно протікають лише ті процеси,
що супроводжуються виділенням
теплоти

(екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$))

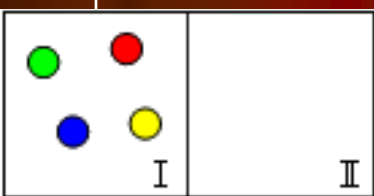
Термодинамічна імовірність

W

Кількість мікростанів, з яких складається макроскопічний стан системи, називається термодинамічною імовірністю **W**.

- **Термодинамічна імовірність W** (або **W_T**) – це величина, що визначає кількість мікростанів, що є можливими при данному макростані:

Ентропія (S Дж/моль·К)



1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		

- Кількісною мірою ймовірності стану, невпорядкованості, безладдя – є ентропія S .

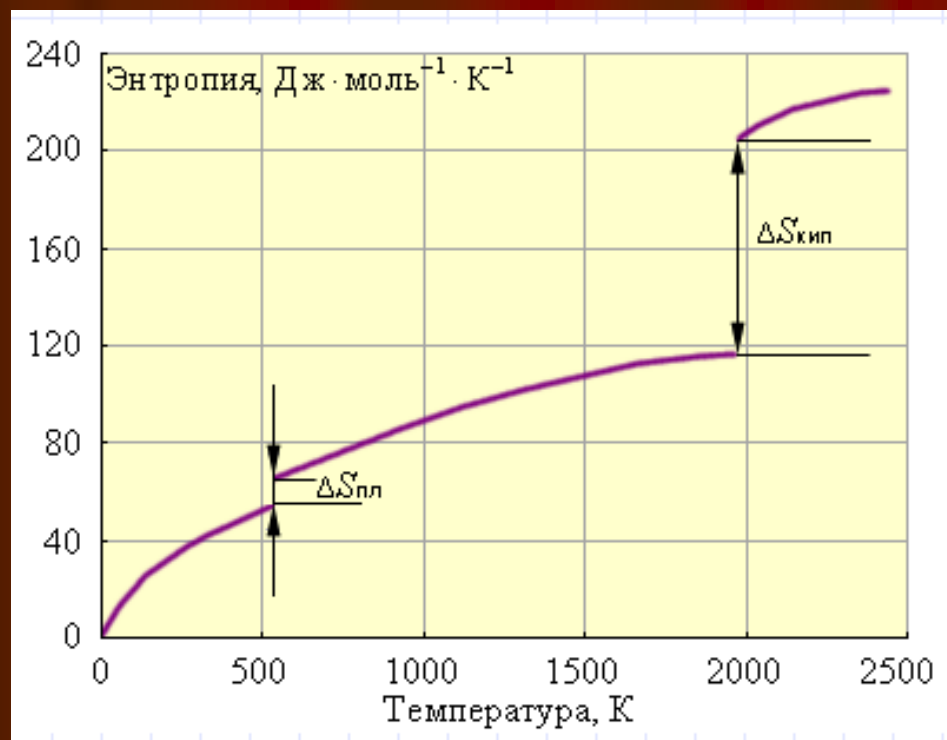
$$S = k \ln W, \quad \text{де}$$

k – константа Больцмана $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ;

$\ln W$ – логарифм ймовірності стану системи.

- При фазових переходах типу:
т - р (плавлення),
р - г (випар),
 S зростає стрибком.

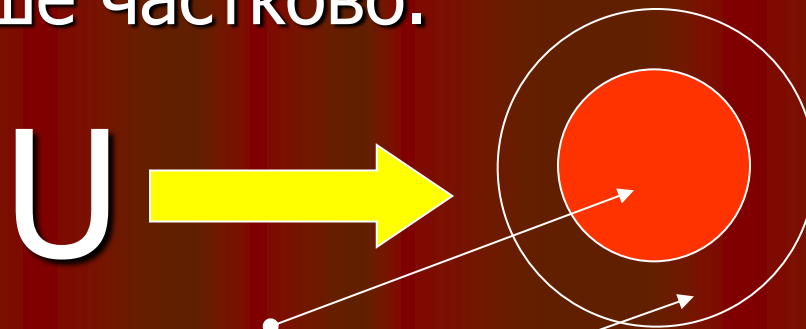
Ентропія (S Дж/моль·К)



- При фазових переходах типу:
т - р (плавлення),
р - г (випар),
 S зростає стрибком.
- Ентропія будь-якої речовини при стандартних умовах **стандартна ентропія**, її значення приведені в довіднику: S^0_{298} Дж/(К·моль)

“Зв'язана” та “вільна” теплота

- Будь-яка форма енергії може повністю перейти в теплоту, а теплота переходить в роботу лише частково.



зв'язана теплота X

вільна теплота Y

Мірилом зв'язаної енергії є ентропія

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

II – закон термодинаміки

(1850 Р.Клаузиус)

- Будь-яка ізольована система представлена сама собі змінюється в напрямку такого стану, який характеризується більшим значенням ентропії
- III закон термодинаміки (1941 В.Нернст)

При абсолютному нулю ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

ПРИКЛАД

- $\Delta S = \sum S_{\text{продуктів}} - \sum S_{\text{вихідних.речовин}}$
- $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}_2 + \text{O}_2, \Delta S^0 = ?$
 - $S^0_{298} \quad 189 \qquad \qquad 131 \quad 205$
- $\Delta S^0 = 2 S^0(\text{H}_2) + S^0(\text{O}_2) - 2 S^0(\text{H}_2\text{O}) =$
 $= 2(131) + 205 - 2(189) = 89 \text{ Дж/К моль}$
 $(\Delta S > 0).$

Енергія Гіббса – ΔG (кДж/моль)

- ізобарно-ізотермічний потенціал

“вільна” енергія, максимально корисна робота

Тепловий ефект реакції з

I закону термодинаміки

$$Q_p = \Delta U + A \quad \text{або}$$

для ізобарних систем: $\Delta H = \Delta U + A$

Мірилом максимально корисної роботи системи для ізобарних систем є ΔG енергія Гіббса або ізобарно-ізотермічний потенціал:

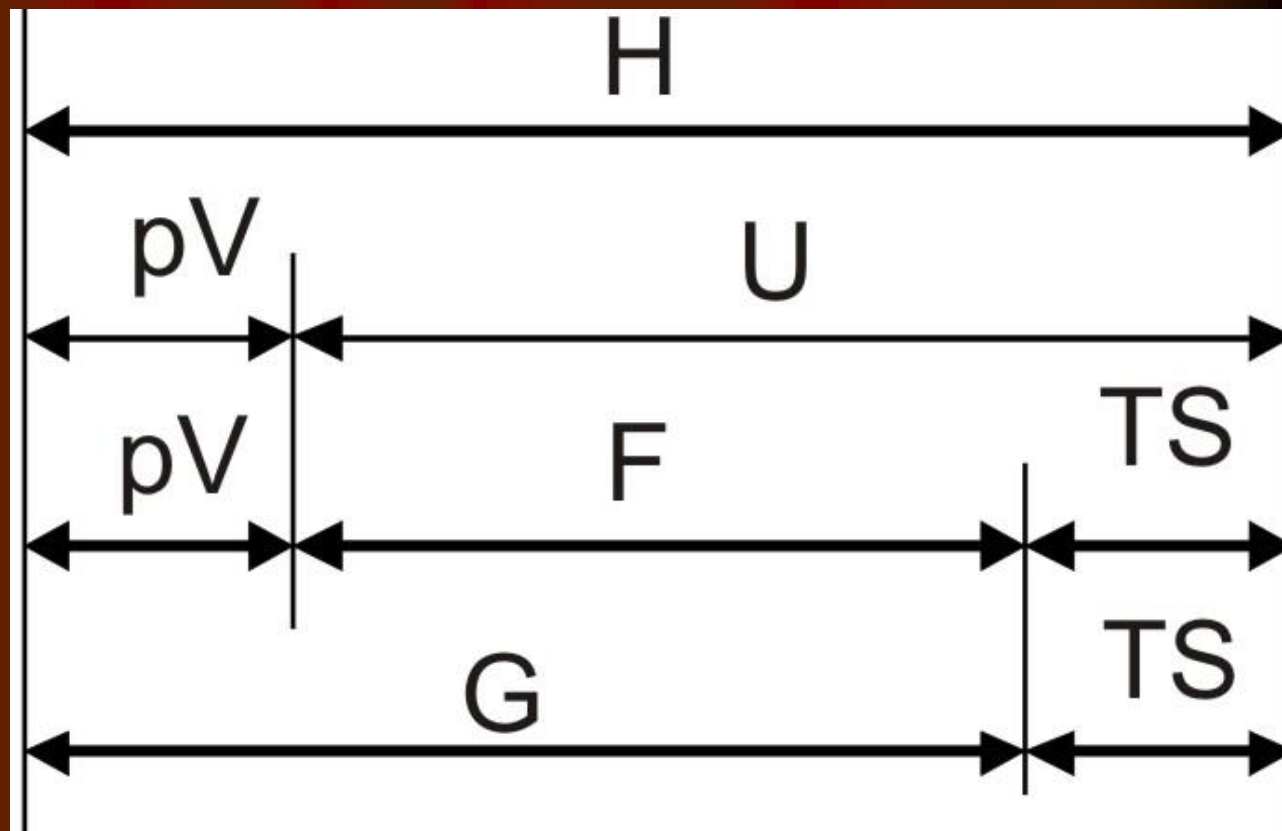
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Енергія Гіббса

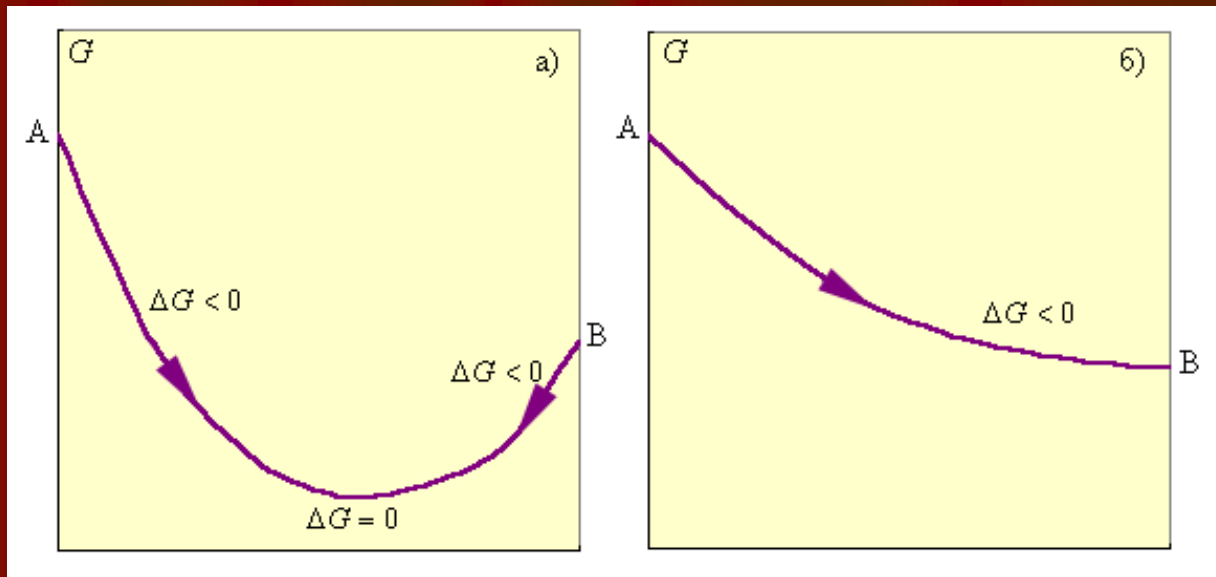
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

1.	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (реакция возможна при любой температуре)
2.	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	реакция невозможна
3.	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (возможна при низкой температуре)
4.	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ (возможна при высокой температуре).

термодинамічні потенціали

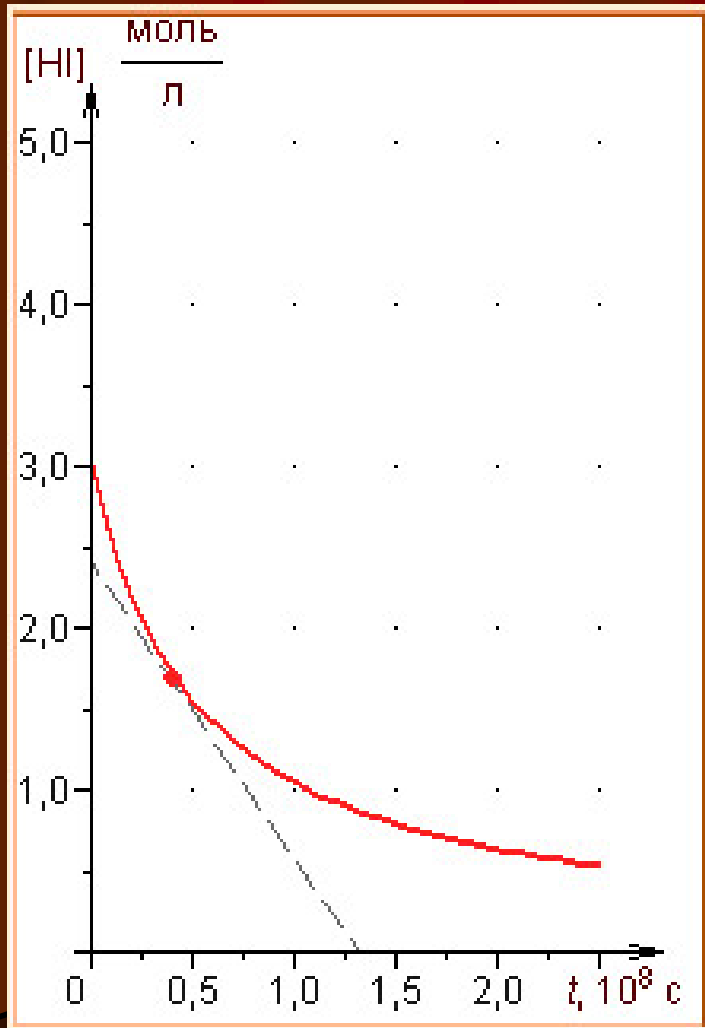


Енергія Гіббса



- а) – оборотний процес;
- б) необоротний процес

Швидкість хімічних реакцій



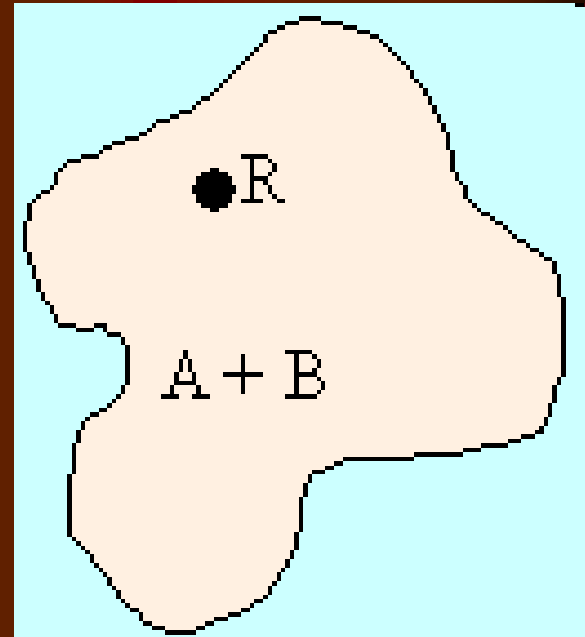
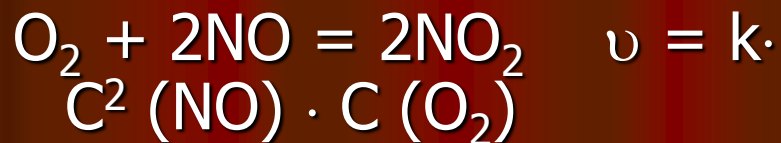
- Середня швидкість
 $v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$
- Істинна швидкість
 $v = \text{tg} \alpha$

Закон діючих мас

(Гульдберг і Вааге, 1867р.)

- При постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Наприклад:



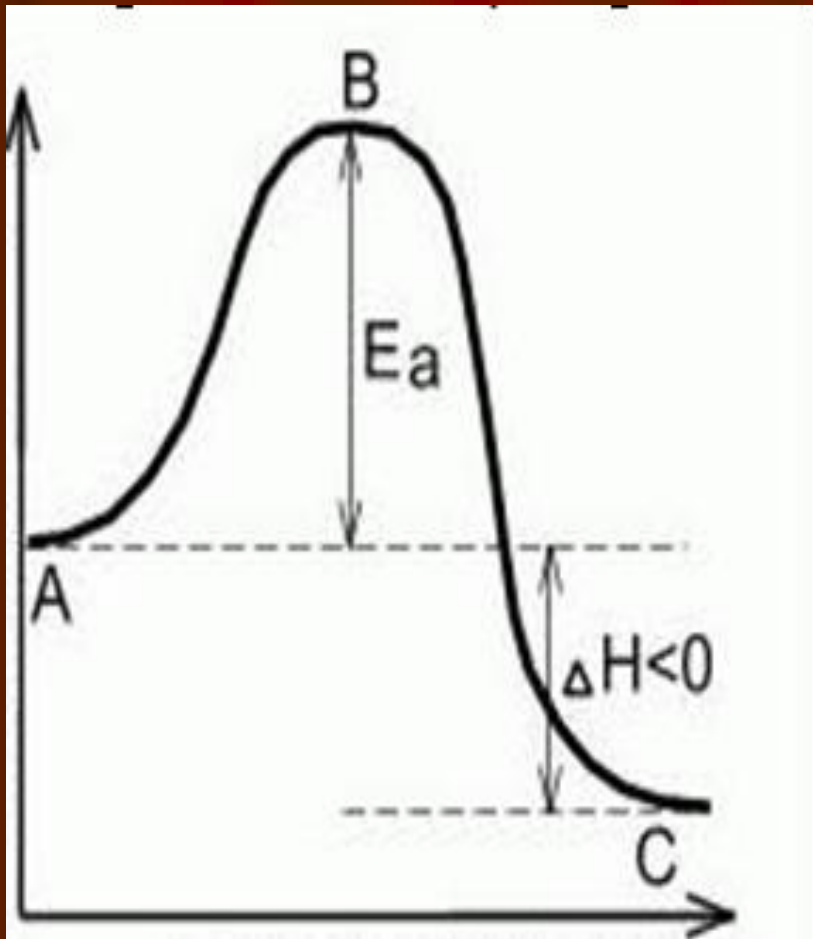
Залежність швидкості реакції від температури

правило Вант-Гоффа

- ***швидкість збільшується приблизно в 2÷4 рази при підвищенні температури на кожні 10 градусів***

$$v_t = v^0 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

Енергія активації E_a



- Енергія яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції називається енергією активації

Рівняння Арреніуса

- Залежність швидкості реакції від температури й енергії активації визначається рівнянням Арреніуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

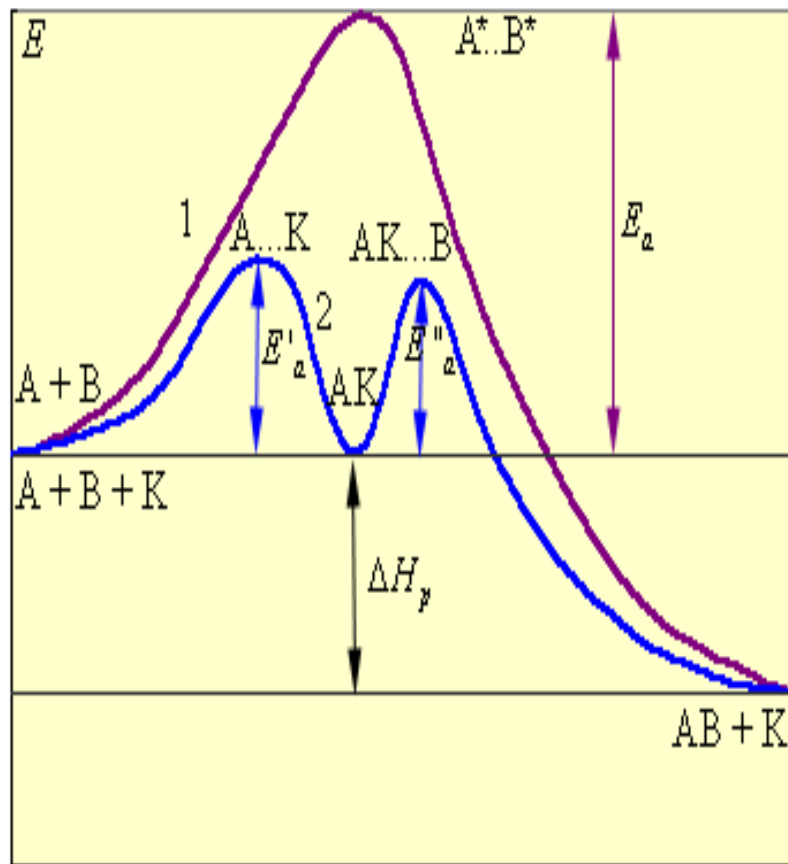
де, A – множник, E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала, T – температура

- Інтегруванням рівняння Арреніуса одержуємо вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості при двох температурах

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}$$

Каталіз



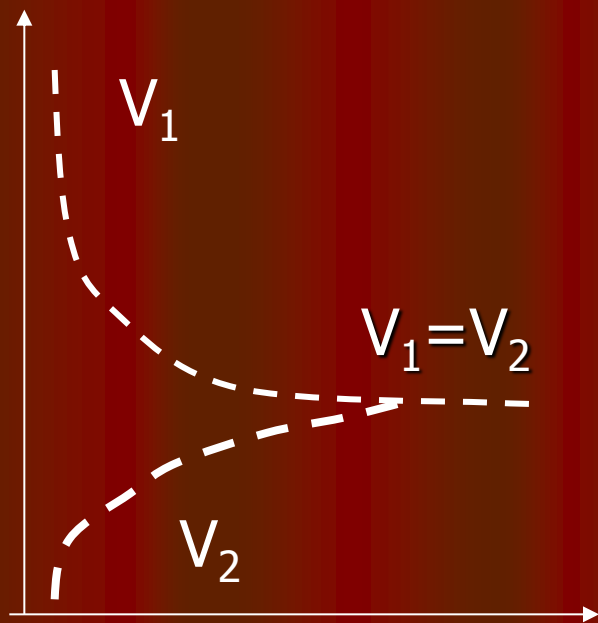
Координата реакції

- **Каталіз** – це прискорення хімічної реакції речовиною *каталізатором*.
- **Каталізатор** – речовина, що прискорює хімічні реакції, бере участь у проміжних стадіях реакції, але не змінюється і до складу продуктів не входить

$$v_{\text{прям}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$v_{\text{зворот}} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E$$

Рівновага



- Стан системи коли швидкість прямої та зворотної реакції однакові і не змінюються називається хімічною рівновагою
- $v_{\text{прямої}} = v_{\text{зворотної}}$

Константа хімічної рівноваги

- Реакція відбувається за рівнянням:



$$v_{\text{прям}} = v_{\text{зворот}}$$

$$\vec{v}_{\text{прям}} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$\vec{v}_{\text{зворот}} = k_2 \cdot C_D \cdot C_E$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

K – константа рівноваги

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

Зміщення рівноваги

- **Принцип Ле-Шательє:**

Якщо на систему, що знаходиться в стані рівноваги подіяти зовнішнім фактором, то рівновага зміститься в бік тієї реакції, яка зменшить вказану дію.

- Вплив концентрацій реагуючих речовин та продуктів реакції
- Вплив температури
- Вплив тиску на газоподібні системи
- Вплив каталізатора

Каталізатор

- **Каталізатор** – речовина, що прискорює хімічні реакції, але сам якісно і кількісно не змінюється

Механізм дії каталізатора -
зниження енергії активації
за рахунок утворень АПК з
реагуючими речовинами



АПК

