

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные обозначения

$\Delta_f H^0$ – стандартная энтальпия образования вещества,
кДж/моль

$\Delta_r H^0$ – изменение энтальпии химической реакции (или
энтальпия химической реакции), кДж

Q_r – тепловой эффект химической реакции, кДж

S^0 – стандартная энтропия, Дж/(моль·К)

$\Delta_r S^0$ – изменение энтропии химической реакции, Дж/К

$\Delta_f G^0$ – стандартная энергия Гиббса образования, кДж/моль

$\Delta_r G^0$ – изменение энергии Гиббса химической реакции, кДж

Основные понятия

1. **Энтальпия образования** ($\Delta_f H^0$) – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ.

2. **Термохимические уравнения** – это уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта, а также фазового состояния и полиморфной модификации реагирующих и образующихся веществ (г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твёрдое, р – растворённое и др.).

3. **При экзотермических реакциях** (горение угля, спирта, метана; реакция нейтрализации) *теплота выделяется* ($\bar{Q} > 0$), т.е. уменьшаются энтальпия и внутренняя энергия системы, и значения ΔU и ΔH для них отрицательны. **При эндотермических реакциях** (разложение карбоната кальция, гидроксида меди, получение иодоводорода) *теплота поглощается* ($\bar{Q} < 0$), а ΔU и ΔH имеют положительные значения.

4. Для возможности сравнения энергетических эффектов различных процессов термохимические расчёты обычно относят к **стандартным условиям** ($p = 101,325$ кПа и $t = 25^\circ\text{C}$ или 298 К) и 1 молю вещества. Стандартные изменения энтальпии принято обозначать ΔH_{298}^0 или ΔH^0 .

5. **Энтальпия химической реакции** равна разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов (следствие из закона Гесса):

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta_f H^0 (\text{реаг.})$$

6. Количественной мерой неупорядоченности состояния системы является термодинамическая функция, получившая название **энтропия (S)**.

Энтропия химической реакции равна разности сумм энтропий продуктов и реагентов:

$$\Delta_r S^0 = \sum S^0 (\text{прод.}) - \sum S^0 (\text{реаг.})$$

7. В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединиться за счёт прочных связей в более сложные, что *уменьшает энтальпию* системы, и стремление частиц разъединиться, что *увеличивает энтропию*. Иными словами, проявляется действие двух противоположных факторов – энтальпийного и энтропийного. Суммарный эффект этих тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и p, отражает **изменение энергии Гиббса (G)**:

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

- Самопроизвольно протекают реакции, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном ($\Delta G < 0$).
- Увеличение энергии Гиббса ($\Delta G > 0$) свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях.
- Если же $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

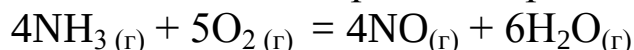
8. **Стандартная энергия Гиббса образования.** Под стандартной энергией Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моля сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ. Это определение подразумевает, что $\Delta_f G^0$ простого вещества равна нулю.

9. **Энергию Гиббса химической реакции в стандартных условиях** рассчитывают по формуле:

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{реаг.})$$

Примеры

Пример 1. Рассчитать энтальпию химической реакции каталитического окисления аммиака при стандартных условиях:



Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов (с учётом стехиометрических коэффициентов):

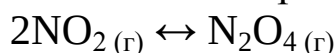
$$\Delta_r H^0 = (4 \cdot \Delta_f H^0(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})) - (4 \cdot \Delta_f H^0(\text{NH}_3) + 5 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2)).$$

Находим в таблице (приложение 2) значения стандартных энтальпий образования веществ: $\Delta_f H^0(\text{NO}) = 90,37$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,82$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{NH}_3) = -46,19$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{O}_2) = 0$.

$$\text{Тогда } \Delta_r H^0 = 4 \cdot 90,37 + 6 \cdot (-241,82) - 4 \cdot (-46,19) = -904,68 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta_r H^0 < 0$, то данная реакция – экзотермическая. Тепловой эффект реакции (выделившаяся в результате реакции теплота) равен $+904,37$ кДж, то есть $Q = 904,37$ кДж.

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса в реакции



и определить возможность её протекания при 0°C , 25°C и 100°C . Определить температуру, при которой $\Delta_r G^0 = 0$ и сделать вывод о направлении реакции выше и ниже этой температуры.

1) По стандартным значениям энтальпий образования NO_2 и N_2O_4 вычисляем энтальпию химической реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{NO}_2) = 9,66 - 2 \cdot 33,50 = -57,34 \text{ кДж}$$

2) Рассчитываем энтропию химической реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^0(\text{NO}_2) = 304,3 - 2 \cdot 240,45 = -176,6 \text{ Дж/К} = -0,1766 \text{ кДж/К}$$

3) По формуле: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ вычисляем энергию Гиббса в стандартных условиях, то есть при 25°C ($T = t + 273 = 25 + 273 = 298\text{K}$):

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -57,34 - 298 \cdot (-0,1766) = -4,7132 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G^0 < 0$, то равновесие смещается в сторону прямой реакции при стандартной температуре.

4) При 0 °C (273 K):

$$\Delta_r G_{273} = -57,34 - 273 \cdot (-0,1766) = -9,1282 \text{ кДж}.$$

Данное значение $\Delta_r G_{273}$ свидетельствует о том, что при 273 К равновесие еще больше смещено вправо, в сторону прямой реакции.

5) При 100 °C (373 K):

$$\Delta_r G_{373} = -57,34 - 373 \cdot (-0,1766) = 8,5318 \text{ кДж}.$$

Положительная величина $\Delta_r G_{373}$ указывает на смещение равновесия влево, в сторону обратной реакции.

6) Определяем температуру, при которой $\Delta_r G = 0$:

$$0 = -57,34 - T \cdot (-0,1766), \text{ откуда } T = \frac{57,34}{0,1766} = 325 \text{ К}.$$

При этой температуре и прямая и обратная реакция равновероятны, то есть устанавливается химическое равновесие.