

Химическая термодинамика

Термохимия

Тепловые эффекты реакций

- Химические реакции сопровождаются либо выделением, либо поглощением энергии.
- **Термохимия** – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, растворения и пр.
- Знание величины тепловых эффектов позволяет производить расчеты тепловых балансов технологических процессов.

Химическая термодинамика

Термохимия

- ▣ **Тепловым эффектом химической реакции** называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения.
- ▣ В термохимии выделяемая системой теплота считается положительной, а в термодинамике - отрицательной

$$Q_{\text{термохим.}} = -Q_{\text{термодин.}}$$

Химическая термодинамика

Термохимия

- Физико-химические процессы протекают при постоянном объеме ($V=\text{const}$) или постоянном давлении ($p=\text{const}$), $T_{\text{реагентов}} = T_{\text{продуктов}}$.
- Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота процесса приобретает свойства функции состояния: т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

- При $V=\text{const}$ (реакция протекает в закрытом сосуде или «бомбе») теплота равна изменению внутренней энергии (изохорный тепловой эффект)

$$dQ_V = dU$$

$$Q_V = U_1 - U_2 = \Delta U$$

- При $p=\text{const}$ (реакция протекает в открытом сосуде) теплота равна изменению энтальпии (изобарный тепловой эффект, энтальпия реакции)

$$dQ_p = dH$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_p = Q_V - p\Delta V$$

Химическая термодинамика

Термохимия

- Тепловые эффекты зависят от природы реагирующих веществ, агрегатного состояния исходных и конечных веществ, кристаллической модификации, температуры и давления.
- Для термохимических расчетов необходимо отнести тепловые эффекты к одинаковым условиям, т.е. стандартизировать.
- **Стандартные условия: $T=298\text{K}$ (25°C), $p=1\text{бар}$ (1 атм, $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$)**
- Обозначают надстрочным индексом $^\circ$

Химическая термодинамика

Термохимия

- ▣ **Экзотермическая реакция** – сопровождается выделением теплоты

При $T, p = \text{const}$ и $W = 0$ $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$

При $p = \text{const}$ и $Q = \text{const}$ (адиабатические условия) температура системы **повышается**, а $H_{T_1} = H_{T_2}$, $T_1 < T_2$ с я неизменной

- ▣ **Эндотермическая реакция** – сопровождается поглощением теплоты

$$\Delta H = H_2 - H_1 > 0$$

При $T, p = \text{const}$ и $W = 0$

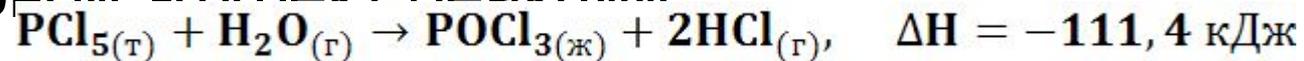
При $p = \text{const}$ и $Q = \text{const}$ (адиабатические условия) температура системы **понижается**, а $H_{T_1} = H_{T_2}$, $T_1 > T_2$ с я неизменной

Химическая термодинамика

Термохимия

□ **Термохимическое уравнение** - уравнение химической реакции, в котором приведен тепловой эффект.

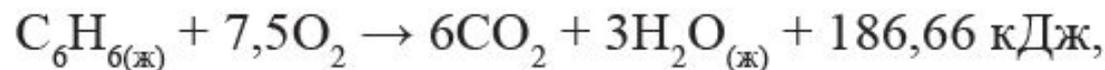
□ При написании термохимических уравнений указывают агрегатное состояние веществ и тепловой эффект реакции.



Химическая термодинамика

Термохимия

Существует два способа записи теплот реакций и соответственно две системы знаков: термодинамическая и термохимическая. В термодинамической системе теплота считается положительной, если она получена системой, и, наоборот, в термохимической теплота считается положительной, если она выделяется. Уравнения реакции в термохимической системе записываются следующим образом:



т. е. в ходе реакции выделяется 186,66 кДж теплоты — это экзотермическая реакция. В термодинамической системе знаков записывается уравнение реакции и рядом указывается изменение энтальпии (или внутренней энергии) продуктов реакции и исходных веществ:



Химическая термодинамика

Термохимия

Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект химической реакции при $P, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$ не зависит от пути, по которому протекает реакция (промежуточных реакций), а определяется только состоянием и природой реагентов и продуктов реакции.

Практическое значение закона:

1. Позволяет, не прибегая к эксперименту, определить тепловой эффект реакции, если известны тепловые эффекты промежуточных стадий
2. Позволяет рассчитать тепловой эффект любого процесса



Герман Иванович Гесс

Hermann Heinrich Hess

(1802-1850)

Учился в Дерптском университете
(Тарту)

Академик Петербургской Академии наук

Химическая термодинамика

Термохимия

Закон Гесса, установленный на основании анализа экспериментальных данных, может рассматриваться как следствие первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV.$$

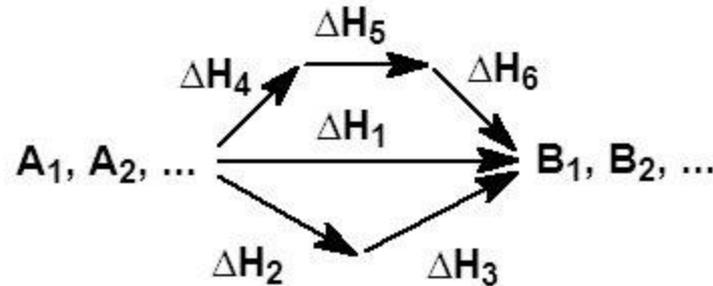
$$\begin{array}{l|l} \text{При } V = \text{const} \Rightarrow dV = 0, & \text{При } P = \text{const} \\ \delta Q_V = dU, & \delta Q_P = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH, \\ Q_V = \Delta U. & Q_P = \Delta H, \end{array}$$

т. е. теплота, определяется изменением внутренней энергии (при $V = \text{const}$) или энтальпии (при $P = \text{const}$), приобретает свойства функции состояния и перестает зависеть от пути протекания процесса.

Химическая термодинамика

Термохимия

Определение теплового эффекта реакций по закону Гесса

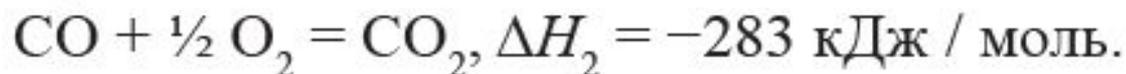
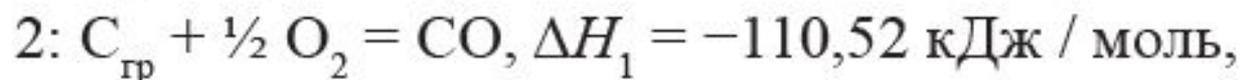
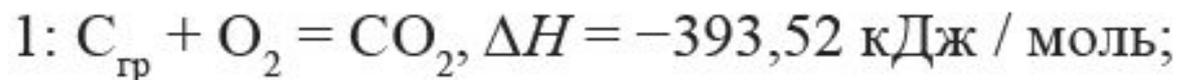


1. Метод составления термохимических схем
2. Метод алгебраического сложения термохимических уравнений

Закон Гесса дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций для случаев, когда их определить экспериментально или очень трудно, или вообще невозможно.

Химическая термодинамика

Термохимия



Очевидно, что

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,52 - 283 = -393,52 \text{ кДж / моль}.$$

Таким образом, независимо от того, сгорает ли графит сначала до CO, а затем до CO₂, или сразу до CO₂, тепловой эффект реакции будет одним и тем же.

Химическая термодинамика

Термохимия

Свяжем тепловые эффекты реакции, проведенной при V или $p = \text{const}$. Как показано выше, $Q_V = \Delta U$ и $Q_P = \Delta H$. Тогда

$$Q_P - Q_V = \Delta H - \Delta U = \Delta U + \Delta(pV) - \Delta U = \Delta(pV),$$

т. е. энергетические эффекты Q_P и Q_V отличаются на величину $\Delta(pV)$.

При взаимодействии веществ в конденсированных (твердом или жидком) состояниях изменения объема (ΔV) обычно невелики и величина $p\Delta V$ мала в сравнении с ΔH , следовательно, $\Delta H \approx \Delta U$, а $Q_P \approx Q_V$

Химическая термодинамика

Термохимия

Для реакций между идеальными газами с учетом уравнения состояния Менделеева — Клапейрона ($\Delta(pV) = \Delta\nu RT$) получим

$$Q_P - Q_V = \Delta(pV) = \Delta\nu RT,$$

где $\Delta\nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$ — разность между числом молей образовавшихся продуктов и числом молей исходных газообразных веществ в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции; R — универсальная газовая постоянная.

Например, для реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ $\Delta\nu = 2 - (1 + 3) = -2$ моль.

Если в реакции наряду с газами участвуют также твердые или жидкие вещества, при вычислении $\Delta\nu$ необходимо учитывать изменение числа молей только газообразных веществ. Так, для реакции $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$ $\Delta\nu = 2 - 1 = 1$ моль.

В случае реакций, протекающих без изменения числа молей газообразных веществ, например, $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ $\Delta\nu = 0$, справедливо $\Delta H = \Delta U$, а $Q_P = Q_V$.

Химическая термодинамика

Термохимия

Следствия из закона Гесса:

- ▣ **Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равен разности стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и исходных реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{f\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{f\text{исх}}^o$$

Стандартная энтальпия образования (ΔH_f^0) — это теплота, которая выделяется или поглощается при образовании 1 моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в стандартных состояниях.

В качестве стандартных параметров состояния системы приняты температура, равная 298 К, и давление 1 атм. Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в стабильной модификации, принята равной нулю.

Химическая термодинамика

Термохимия

Следствия из закона Гесса:

- ▣ **Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равна разности стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{\text{с исх}}^o - \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{\text{с пр}}^o$$

Применяется для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Под *теплотой сгорания* ($\Delta H_{\text{сг}}$) понимают тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества кислородом, с образованием высших оксидов входящих в это соединение элементов.

Химическая термодинамика

Термохимия

- Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\Delta H_{f \Gamma}^{\circ} = \Delta H_{f \Gamma}^{\circ} + \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{f \text{ж}}^{\circ} + \Delta H_{\text{исп}}$$

$$\Delta H_{f \text{ж}}^{\circ} = \Delta H_{f \Gamma}^{\circ} + \Delta H_{\text{пл}}$$

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$

- При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, надо учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе

Химическая термодинамика

Термохимия

Иногда при вычислении теплот образования, теплот сгорания и теплот химических реакций используют **энергии связи** атомов, входящих в состав молекулы данного соединения:

- энергия образования молекулы из свободных атомов в газообразном состоянии примерно равна сумме энергии связи отдельных ее частиц.

- Например, для алифатических органических соединений

$$\Delta H_f^\circ = \sum n_{\text{исх}} E_{\text{исх}} + n_c Q_{c \text{ возг}} - \sum n_{\text{пр}} E_{\text{пр}}$$

$$\sum n_{\text{исх}} E_{\text{исх}}$$

сумма средних энергий связи в молекулах исходных

$$\sum n_{\text{пр}} E_{\text{пр}}$$

сумма средних энергий связи в молекулах продуктов

$$n_c Q_{c \text{ возг}}$$

реакции

Химическая термодинамика

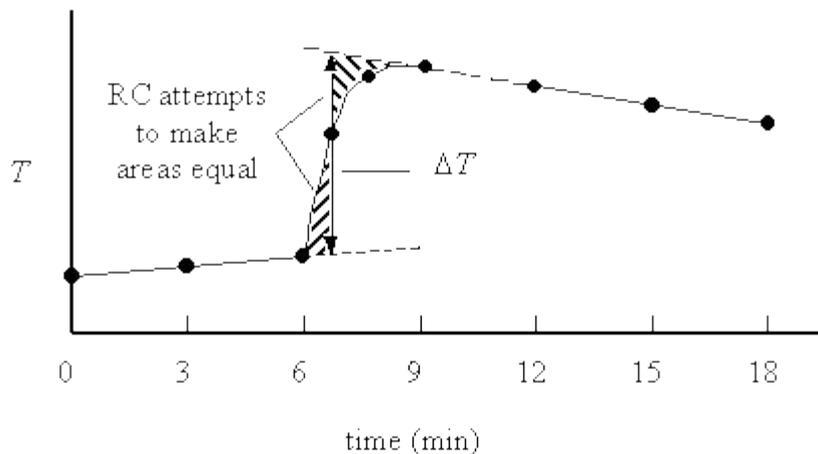
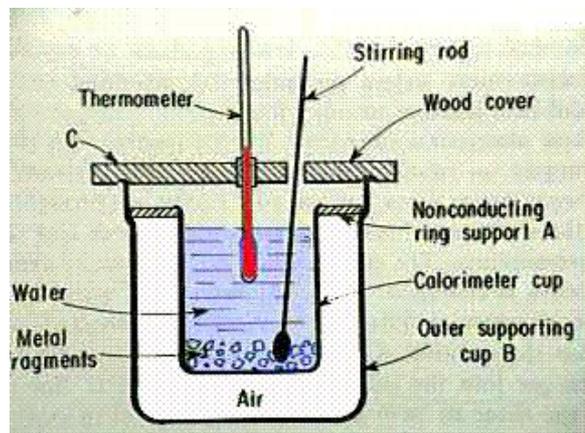
Термохимия

- ❑ **Калориметрия** (лат. *calor* — тепло и *metro* — измеряю) — совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой при протекании различных физических, химических или биологических процессов.
- ❑ Методы калориметрии применяют при определении теплоемкости, тепловых эффектов химических реакций, процессов растворения, теплотворной способности топлива, а также тепловых эффектов, сопровождающих процессы жизнедеятельности
- ❑ Прибор, используемый для калориметрических измерений, называется калориметром.
- ❑ Прибор для определения теплотворной способности (теплоты сгорания) топлива называется калориметрической бомбой

Химическая термодинамика

Термохимия

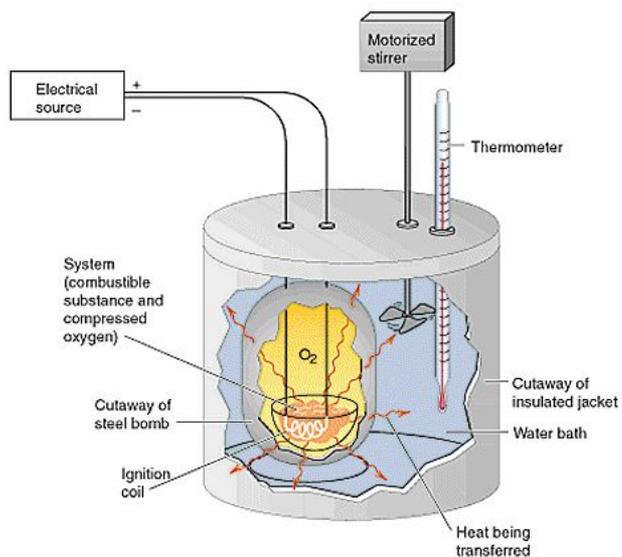
□ Калориметр для определения теплоты растворения



Химическая термодинамика

Термохимия

Калориметрическая бомба



Химическая термодинамика

Термохимия

Закон Лавуазье–Лапласа

- Является следствием закона сохранения энергии.
- **Тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.**
- Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества.
- Например:
 - горение водорода в кислороде
 - $2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572 \text{ кДж}$ ($\Delta H = - 572 \text{ кДж}$)
 - разложение воды электрическим током
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572 \text{ кДж} \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ или
 - $2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) - 572 \text{ кДж}$ ($\Delta H = 572 \text{ кДж}$)

Химическая термодинамика

Термохимия

Зависимость изменения энтальпии и внутренней энергии химической реакции от температуры выражается *уравнением Кирхгофа*:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V,$$

где ΔC_P и ΔC_V — изменение мольной теплоемкости в результате протекания реакции при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$ соответственно.

Из уравнения Кирхгофа следует, что если изменение теплоемкости при протекании процесса положительно, то и тепловой эффект с ростом температуры будет более положительным:

$$\text{при } \Delta C_P > 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P > 0, \quad \text{и, наоборот, при } \Delta C_P < 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P < 0.$$

Аналогично

$$\text{при } \Delta C_V > 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V > 0 \quad \text{и, наоборот, при } \Delta C_V < 0 \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V < 0.$$

Химическая термодинамика

Термохимия

Если $\Delta C_p = 0$ (теплоемкость постоянна и не изменяется во время реакции), то тепловой эффект также не зависит от температуры

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0, \quad \Delta H = \text{const.}$$

Для вычисления изменения энтальпии процесса ΔH_2 при температуре T_2 , если известно значение ΔH_1 при температуре T_1 , уравнение Кирхгофа необходимо проинтегрировать:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Химическая термодинамика

Термохимия

Изменение теплоемкости ΔC_p для реакции рассчитывается как разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta C_p = \sum_j (\nu_j C_{pj})_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i C_{pi})_{\text{исх}}.$$

Для большинства веществ зависимость теплоемкости от температуры задается в виде полиномов:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + \frac{c'}{T^2}.$$

Тогда температурную зависимость теплоемкости реакции ΔC_p можно определить как

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2},$$

где $\Delta a = \sum_j (\nu_j a_j)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i a_i)_{\text{исх}},$

$$\Delta b = \sum_j (\nu_j b_j)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i b_i)_{\text{исх}} \text{ и т. д.}$$

Химическая термодинамика

Термохимия

Тогда для вычисления теплового эффекта реакции получим

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT = \\ &= \Delta H_1 + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) + \\ &\quad + \frac{\Delta d}{4} (T_2^4 - T_1^4) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).\end{aligned}$$

Для приближенного расчета можно полагать, что в данном температурном интервале теплоемкости всех реагентов не зависят от температуры, тогда $\Delta C_p = \text{const}$, а выражение для теплового эффекта реакции принимает вид:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Химическая термодинамика

Термохимия

С помощью уравнения Кирхгофа можно вычислить приращение энтальпии ΔH при любой температуре T_2 , если известны значение этой величины (ΔH) при какой-нибудь одной температуре (T_1) и зависимость теплоемкостей начальных и конечных веществ от температуры

Химическая термодинамика

Термохимия

- Если теплоемкость во время процесса не меняется, то тепловой эффект процесса не зависит от температуры т.е.

$$\text{при } \Delta c_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = \text{const}$$

- Изменение теплоемкости при фазовом переходе, например, в процессе плавления одного моля вещества $A_T \leftrightarrow A_{ж}$ определяется по уравнению

$$\Delta c_p = c_{p(ж)} - c_{p(т)}$$

- Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta c_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо учитывать зависимость Δc_p от температуры.