

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.



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

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



Термохимия

- Физико-химические процессы протекают при постоянном объеме ($V=\text{const}$) или постоянном давлении ($p=\text{const}$)
- 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)

$$dQ_p = dH$$

$$Q_p = \Delta H$$

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



Термохимия

- Для реакций с участием идеальных газов, протекающих при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$Q_p = Q_V - \Delta nRT$$

или

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

где $p\Delta V = \Delta nRT$ - работа расширения идеального газа

Δn – изменение числа молей газов в реакции

- Если реакция протекает в растворе или твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$Q_p = Q_V$$
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$$

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 $^\circ$

Термохимия

- ΔH_T^o **стандартная энтальпия/теплота реакции** при температуре T (энтальпия реакции между веществами),
- ${}^I\bar{\Delta}H_f^o$ **стандартная энтальпия/теплота образования** (изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ ΔH_c^o ($\Delta H_{сг}^o$)ых состояниях), кДж/моль (f – formation)
- **стандартная энтальпия/теплота сгорания** (изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при давлении кислорода 1 бар), кДж/моль (с – combustion)
- Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 , водорода до H_2O (ж), для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты.

Термохимия

Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути, по которому протекает реакция, а определяется только состоянием 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)

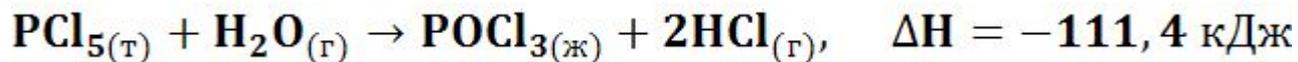
Учился в Дерптском университете
(Тарту)

Академик Петербургской Академии наук



Термохимия

- **Термохимическое уравнение** - уравнение химической реакции, в котором приведен тепловой эффект.
- При написании термохимических уравнений указывают агрегатное состояние веществ и тепловой эффект реакции:



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 энтальпия остается неизменной

$$H_{T_1} = H_{T_2}, \quad T_1 < T_2$$

- **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 энтальпия остается неизменной

$$H_{T_1} = H_{T_2}, \quad T_1 > T_2$$



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)

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

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю

- ▣ **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)

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

Применяется для расчета тепловых эффектов органических реакций.



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



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
$$2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572 \text{ кДж} \quad (\Delta H = - 572 \text{ кДж})$$
 - разложение воды электрическим током
$$2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 572 \text{ кДж} \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \text{ или}$$
$$2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) - 572 \text{ кДж} \quad (\Delta H = 572 \text{ кДж})$$

