

ЛЕКЦИЯ 4

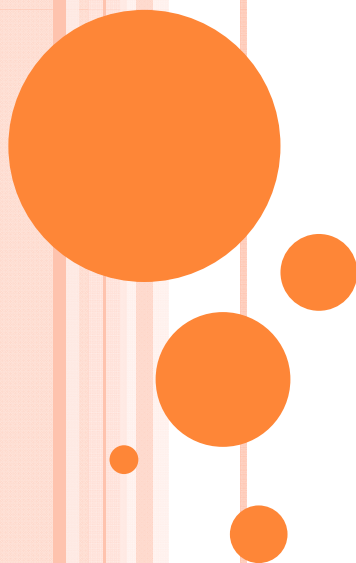
Термохимия

Подготовила:

к.т.н. доцент кафедры химии

факультета естествознания БГПУ им. М.Танка

Мельникова Г.Б.

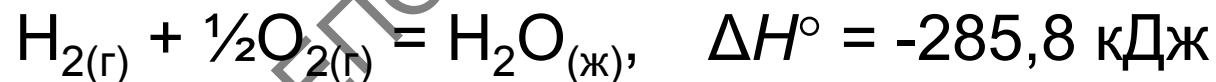


Термохимия - раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты реакций.

- Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций и агрегатные состояния веществ, называют термохимическими.



- Чтобы показать тепловой эффект при образовании 1 моль вещества в термохимических уравнениях применяют дробные коэффициенты:



- По термохимическим уравнениям реакций можно проводить различные расчеты.



СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ

-состояние системы, при котором значение термодинамической функции принимается за начало ее отсчета.

-Стандартное состояние вещества в соответствии с рекомендациями ИЮПАК выбрано следующим образом:

а) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы T_0 - начало отсчета = 298,15 К (298 К); Вещества в стандартном состоянии при температуре T_0 находятся в стандартных условиях.

б) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (P°) равно 1 бар ($P^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$);

в) для *газообразных* веществ в качестве стандартного состояния выбирают гипотетическое состояние в виде идеальных газов при давлении 1 бар, а их энтальпии равны энтальпиям реальных газов;

г) для *жидких и твердых* (кристаллических) веществ в качестве стандартных выбирают их наиболее устойчивые физические состояния при данной температуре и давлении 1 бар.

Исключения: фосфор и олово, стабильные модификации которых – ромбический черный фосфор и кубическая модификация серого олова – труднодоступны, поэтому за стандартное состояние принимают белый фосфор и белое олово (δ -олово).

Стандартной энтальпией образования вещества



называют изобарный тепловой эффект химической реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующих простых веществ при условии, что как рассматриваемое сложное вещество, так и простые вещества находятся в стандартных состояниях. Верхний индекс «°» указывает на стандартное состояние.

Для простых веществ в стандартном состоянии

$$\Delta_f H_T^\circ = 0$$



Реакции при постоянном давлении, работа расширения ($P = \text{const}$),

$$\text{то } \delta Q_P = dU + PdV = d(U + PV) = dH$$

в интегральной форме: $Q_P = \Delta_r H$ (тепловой эффект реакции при постоянном давлении или энтальпия реакции),

где $\Delta_r H$ - изменение энтальпии реакции

Реакции при постоянном объеме ($V = \text{const}$)

$Q_V = \Delta_r U$ (тепловым эффектом реакции при постоянном объеме),

где $\Delta_r U$ – изменение внутренней энергии реакции.



«ТЕПЛОТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ» → «ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ»

*Если реакция протекает необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, а продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую в таком процессе, называют **тепловым эффектом химической реакции**.*



ЗАКОН ГЕССА (1840 г.)

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания (промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы (т. е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции)

$$\text{при } V = \text{const} \quad Q_V = (\Delta_r U)_V$$

$$\text{при } P = \text{const} \quad Q_P = (\Delta_r U)_P + P\Delta V$$

$$\text{при условии, что } (\Delta_r U)_V = (\Delta_r U)_P$$

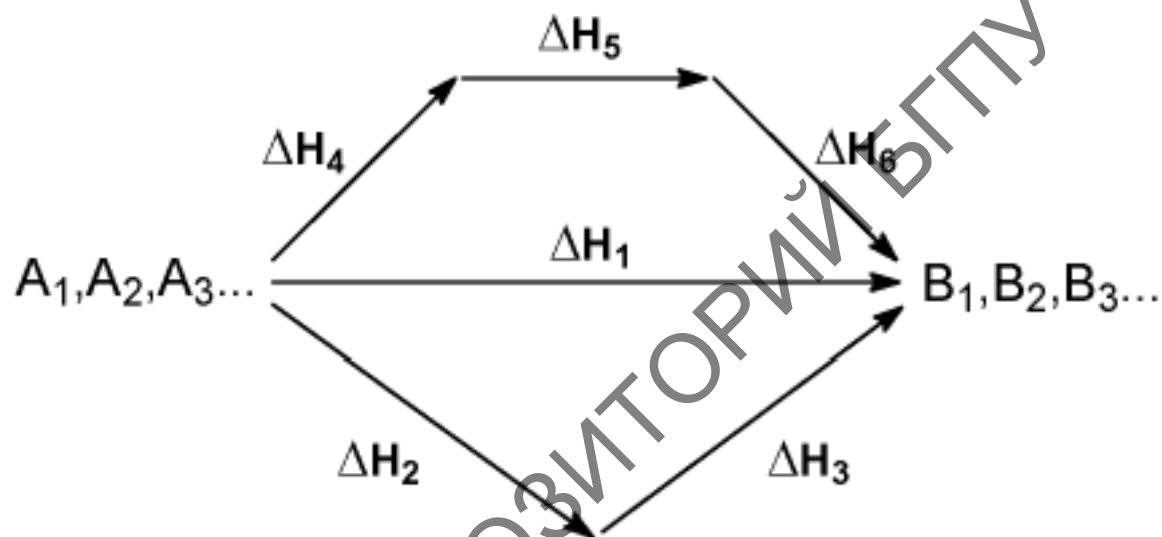
$$Q_P - Q_V = P\Delta V$$

т. е. разность тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения (сжатия) системы при завершении изобарно-изотермической реакции

- $\Delta_r H > 0$ - эндотермические реакции (с поглощением теплоты)
- $(\Delta_r H < 0)$ – экзотермические реакции (с выделением теплоты)



Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ A_1, A_2, A_3, \dots в продукты реакции B_1, B_2, B_3, \dots , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

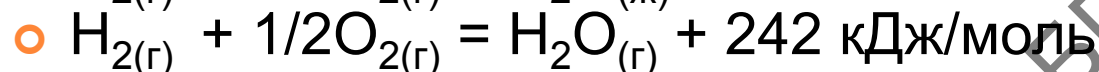
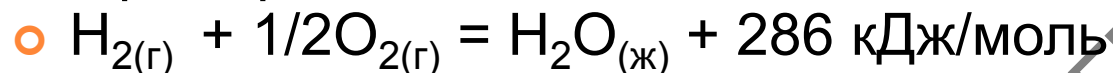


Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (I.17)$$

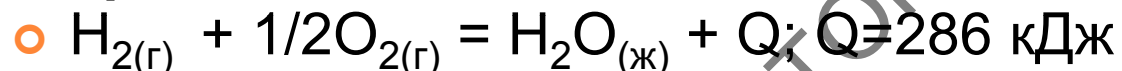
ВЕЛИЧИНА ТЕПЛОВОГО ЗАВИСИТ ОТ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНЫХ И КОНЕЧНЫХ ВЕЩЕСТВ.

Например:



Существует две формы записи термохимических уравнений.

Первая:



Если $Q > 0$ процесс экзотермический

$Q < 0$ процесс эндотермический

Вторая:



Если $\Delta H > 0$ процесс эндотермический, энергия увеличивается

Если $\Delta H < 0$ процесс экзотермический, энергия уменьшается

Таким образом, $Q = - \Delta H$



СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА

Следствие 1:

Энтальпия реакции (тепловой эффект химической реакции) равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции минус сумма энтальпий (теплот) образования исходных веществ

$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{прод.})} \nu_i \Delta_f H_i - \sum_{i(\text{исх.})} \nu_i \Delta_f H_i$$

Чем меньше значение теплоты образования, тем выше устойчивость соединения в стандартных условиях.

Следствие 2:

Энтальпия реакции равна разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = \sum \Delta H^0_{\text{ст.исх}} - \sum \Delta H^0_{\text{ст.прод}}$$

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до высших оксидов при данных условиях (P, T).

$$(Q_c)_v = \Delta_c U$$

Стандартной теплотой сгорания называют тепловой эффект процесса сгорания 1 моль сложного вещества с образованием высших оксидов, когда исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.

ΔH^0 ст высших оксидов и кислорода равна нулю.



Через теплоты сгорания обычно рассчитывают:

- энтальпии реакций с участием органических веществ;
- Эффективность топлива;
- Калорийность пищевых продуктов в диетологии

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

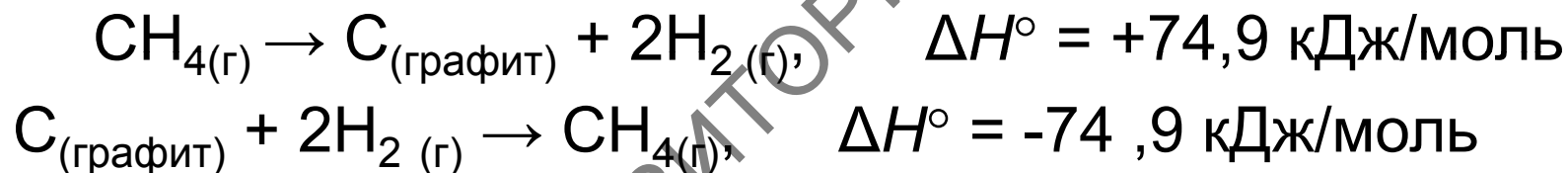


Следствие 3:

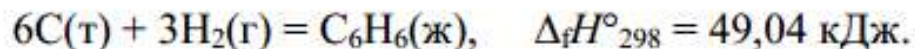
Тепловой эффект разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

(Закон Лавуазье–Лапласа)

$$H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$



Например, теплота образования бензола представляет собой тепловой эффект реакции



Разложение и образование соединения можно представить в виде цикла, изменение функции состояния в котором, как известно, равно нулю.

Следствие 4:

Если из различных исходных веществ получаются одни и те же продукты, то разность тепловых эффектов этих двух реакций равна тепловому эффекту перехода одного исходного вещества в другое.

Если же, наоборот:

Из одинаковых исходных веществ образуются различные продукты, то разность между тепловыми эффектами этих реакций равна тепловому эффекту перехода одного конечного продукта в другой.



Следствие 5:

Тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе, равен сумме энергий связи исходных веществ минус сумма энергий связи продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{исходные вещества}) - \sum \nu_i \varepsilon_i (\text{продукты})$$

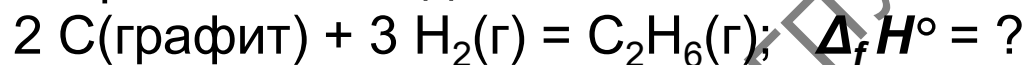
Энергия связи – это минимальная энергия, необходимая для удаления фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля.

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ

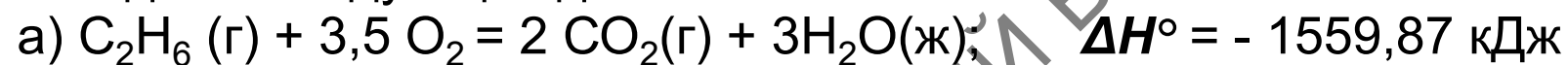


На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими.

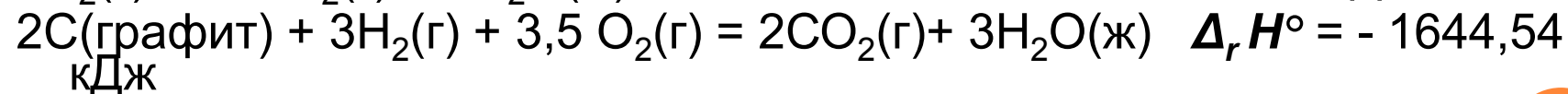
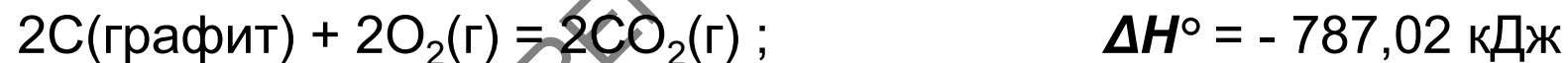
Пример. Вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



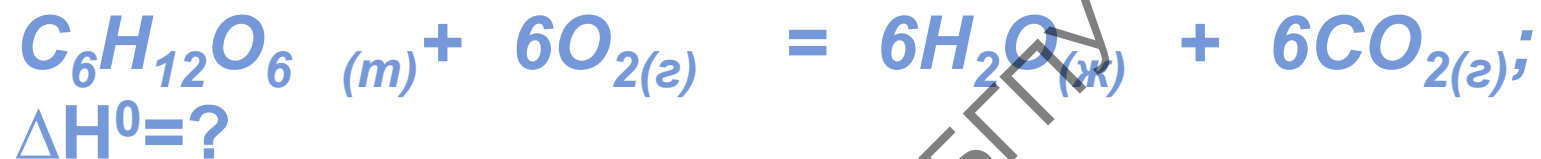
Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) - на 3, а затем из суммы этих уравнений вычесть уравнение (а): $(2 \text{ б} + 3 \text{ в}) - \text{а}$



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -1644,54 - (-1559,87) = -84,57 \text{ кДж/моль}$$



Типовая задача. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления 1 моль ГЛЮКОЗЫ:



$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (m)] = - 1260 \text{ кДж/ моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{CO}_2 (g)] = - 393,5 \text{ кДж/ моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{H}_2\text{O} (ж)] = - 285,8 \text{ кДж/ моль}$$

Решение

$$\Delta H^0_{\text{реак}} = (6\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{H}_2\text{O} (ж)] + 6\Delta H^0_{\text{обр}} [\text{CO}_2 (g)]) - \Delta H^0_{\text{обр}} [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (m)] = (6 (-285,8) + 6(-393,5)) - (-1260) = - 2815,8 \text{ кДж}$$



Задача 1. При взаимодействии кристаллического оксида алюминия и газообразного оксида серы(VI) получен кристаллический сульфат алюминия. Составьте термохимическое уравнение реакции, вычислите тепловой эффект, укажите тип реакции: экзо- или эндотермическая.

1. Составляем уравнение реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2. Из справочника выписываем значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для веществ, входящих в уравнение реакции:
 $\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{к}) = -1669,8$ кДж/моль; $\Delta_f H(\text{SO}_3, \text{г}) = -396,1$ кДж/моль;
 $\Delta_f H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{к}) = -3442,0$ кДж/моль.
3. Вычисляем тепловой эффект реакции:
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{к}) - [\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{к}) + 3\Delta_f H(\text{SO}_3, \text{г})] =$$
$$-3442,0 - (-1669,8 + 3 \cdot (-396,1)) = -583,9 \text{ (кДж)}$$
4. Записываем термохимическое уравнение реакции:
$$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{SO}_3(\text{г}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к}), \Delta_r H^\circ = -583,9 \text{ кДж}$$
5. $\Delta_r H < 0$, следовательно реакция экзотермическая, протекает с выделением тепла.



Задача 2. УЧИТЫВАЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ:



НАЙДИТЕ МАССУ ФТОРА, ВСТУПИВШЕГО В РЕАКЦИЮ, ЕСЛИ КОЛИЧЕСТВО ВЫДЕЛИВШЕЙСЯ ТЕПЛОТЫ СОСТАВИЛО 429,76 кДж.

28.10.2018

1. Находим количество вещества фтора, которое вступило в реакцию:

по ур-нию р-ции: 1 моль F_2 — 537,2 кДж

фактически: x моль F_2 — 429,76 кДж, откуда

$$x = 429,76/537,2 = 0,8 \text{ моль } (\text{F}_2)$$

2. Находим массу фтора, вступившего в реакцию:

$$M = m/n; \quad m = M \cdot n;$$

$$m (\text{F}_2) = 38 \text{ г/моль} \cdot 0,8 \text{ моль} = 30,4 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{F}_2) = 30,4 \text{ г}$



I закон термодинамики и закон Гесса позволяют составить энергетический баланс процесса – рассчитать тепловые эффекты реакций, как протекающих самопроизвольно, так и реально неосуществимых.



ЗАКОН КИРХГОФФА

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Дифференцируем по температуре:

$$\partial(\Delta H)/\partial T = (\partial H_2/\partial T)_p - (\partial H_1/\partial T)_p,$$

Так как $(\partial H/\partial T)_p = c_p$, то $\partial(\Delta H)/\partial T = c_{p2} - c_{p1}$

или,

вводя обозначения

$$c_{p2} - c_{p1} = \Delta c_p, \text{ как } \partial(\Delta H)/\partial T = \Delta c_p$$

Если пренебречь изменением теплоемкостей исходных веществ и продуктов в интервале температур от T_1 до T_2 , то величины Δc_p и Δc_V можно вынести за знак интеграла как константы.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1) \quad \text{при } p = \text{const};$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta c_V (T_2 - T_1) \quad \text{при } V = \text{const.}$$



При $T=298$ К, получаем:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad \text{при } p = \text{const};$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V dT \quad \text{при } V = \text{const};$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298) \quad \text{при } p = \text{const};$$


$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta c_V (T - 298) \quad \text{при } V = \text{const}.$$

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости систем, происходящему в результате процесса



- **Самопроизвольные процессы** - процессы, происходящие спонтанно без внешних воздействий

Признаки:

- В этих процессах часть энергии переходит в теплоту. Обратного самопроизвольного процесса превращения теплоты в механическую, электрическую, световую или другие виды энергии никогда не наблюдается.
 - Данные процессы можно использовать для получения работы. По мере протекания самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.
 - В самопроизвольном процессе конечное состояние более вероятно, чем исходное.
 - Самопроизвольные процессы термодинамически необратимы
- 

- **Несамостоятельными** (отрицательными) называются процессы, для осуществления которых необходимо подвести энергию извне.
- **Диссипация** (от лат. dissipatio – рассеяние) – переход части энергии упорядоченных процессов в энергию неупорядоченных процессов и в итоге – в теплоту.
Диссипация – это максимально равномерное распределение энергии или вещества, при котором выравниваются интенсивные параметры систем.



САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

- Расширение газа
- Охлаждение горячих тел
- Сгорание алмаза до диоксида углерода

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

