

Лекция 4**ТЕРМОХИМИЯ**

Раздел термодинамики, посвященный исследованиям теплоты, поглощаемой или выделяемой в химических реакциях, при фазовых превращениях или при разбавлении растворов, называют термохимией.

В экзотермических реакциях – теплота выделяется (соответственно ΔU и ΔH отрицательны); в эндотермических – поглощается (соответственно ΔU и ΔH положительные величины). Ранее мы договорились: все, что ведет к уменьшению внутренней энергии тела – отрицательно.

Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.

Наибольшее количество тепла, которое выделяется (поглощается) при необратимо (необратимо с точки зрения химии) протекающей реакции, называют тепловым эффектом реакции.

При определении теплового эффекта полагается:

- реакция проходит до конца (отсюда требование необратимости);
- реакция осуществляется при постоянном давлении или постоянном объеме;
- реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре.

Если химические превращения осуществляют или при постоянном объеме, тепловой эффект будет определяться изменением энтальпии (тепловой функции). Если реакции протекают при постоянном объеме, тепловой эффект химической реакции будет определяться изменением внутренней энергии.

Величина теплового эффекта рассчитывается на основе закона Гесса

Закон гласит: *«Тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных и конечных веществ, но не зависит от пути процесса, от промежуточных стадий».*

Представим себе процесс превращения некоторых веществ исходных в продукты реакции различными путями в виде схемы (рис.3.2). Для определенности пусть этот процесс осуществляется при постоянном давлении. В этом случае тепловой эффект, будет определяться изменением тепловой функции.

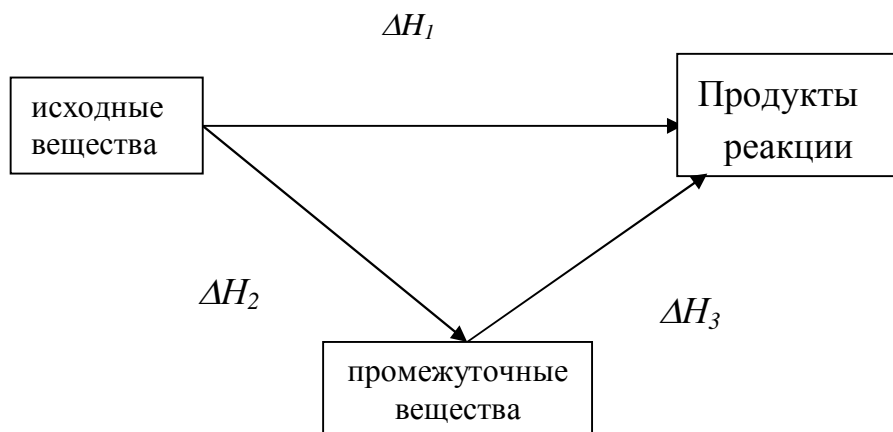
Закон Гесса утверждает, что

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (3.34)$$

Закон Гесса рассматривают в качестве основного закона термохимии. Он является следствием из закона сохранения. Фактически – это закон постоянства тепла. Он точен при постоянном давлении или при постоянном объеме.

Разность тепловых эффектов реакции при постоянном давлении и постоянном объеме равна работе расширения. Вычислим ее для идеальных газов. Для этого воспользуемся уравнением состояния Менделеева – Клапейрона:

$$pV = nRT \quad (3.35)$$



Откуда:

$$p\Delta V = \Delta nRT \quad (3.36)$$

Что означает, что

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (3.37)$$

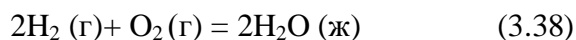
Если в реакции количество молей вещества не изменяется, т.е. $\Delta n = 0$, то изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии реакции, и тепловые эффекты в изобарных и изохорных условиях равны. Это легко понять, поскольку, если число молей вещества не изменяется, то объем при постоянстве температуры не изменяется также, а это означает равенство нулю работы расширения.

Отсюда же следует, что если в реакции принимают участие твердые или жидкие вещества, то при вычислении Δn их принимать во внимание не следует.

При протекании химических реакций изменение числа молей (Δn) равно разности стехиометрических коэффициентов в уравнении, описывающем эту реакцию. Поэтому $\Delta n = \Delta \nu$.

Пример,

Определим тепловой эффект реакции образования воды.



при постоянном давлении и температуре 298К, если тепловой эффект при постоянном объеме равен: -248.2 кДж/моль .

Решение.

$$\Delta n = \Delta \nu = \sum \nu_{\text{продуктов}} - \sum \nu_{\text{исходных}} = 0 - 3 = -3.$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -248.2 + (-3) 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -291.6 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные теплоты образования и сгорания. Методы расчета тепловых эффектов.

Изменение энтальпии и внутренней энергии зависит от того, в каком состоянии находятся исходные вещества и продукты реакции. Например, теплота сгорания графита, неравна теплоте сгорания алмаза. Поэтому, чтобы облегчить табулирование ввели стандартное состояние.

Стандартное состояние для газа - это газ, обладающий свойствами идеального газа, при давлении в 1 атм ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Стандартное состояние для растворенного вещества – это раствор, обладающий свойствами идеального раствора, с концентрацией, при которой его активность равна 1.

Стандартное состояние для твердого тела – это характерное для данного вещества кристаллическое состояние при 1 атм ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Температуру состояния указывают особо. Обычно термодинамические функции в справочниках приводят при 25С (298К). Однако, следует помнить, что стандартное состояние не всегда подразумевает 25С (298К).

Когда реагирующие вещества в стандартных состояниях превращаются в продукты реакции также в стандартных состояниях, изменение термодинамических величин помечают надстрочным индексом «⁰», а тепловой эффект этой реакции называют *тепловым эффектом реакции при стандартных условиях* H^0_r .

Тепловой эффект при стандартных условиях рассчитывают по *стандартным теплотам образования и сгорания*.

Стандартной теплотой (энтальпией) образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ (элементов) при условии что все участники реакции находятся в стандартном состоянии.

Стандартные теплоты образования обозначают $\Delta H^0_{f, 298}$. Последняя цифра указывает базисную температуру, в качестве которой обычно выбирают 298К.

Стандартные теплоты образования простых веществ (элементов) в устойчивых агрегатных состояниях приняты за нуль.

Теплоты образования в справочной литературе приводят, указывая агрегатное состояние.

Стандартной теплотой (энтальпией) сгорания называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества до простейших окислов в атмосфере кислорода при стандартных условиях (давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па, все участники реакции в устойчивых фазовых состояниях). Стандартные теплоты сгорания простейших окислов в устойчивых агрегатных состояниях приняты за нуль.

Стандартные теплоты сгорания обозначают $\Delta H_{c, 298}^0$

Расчет теплового эффекта реакции при стандартных условиях на основе закона Гесса

Используя стандартные теплоты образования и сгорания, на основе закона Гесса можно рассчитать тепловой эффект любой реакции при стандартных условиях

Для расчетов удобно пользоваться следствиями из закона Гесса. Первое следствие применяется, если в расчетах исходят из стандартной теплоты образования; второе – если исходят из данных о стандартной теплоте сгорания вещества.

Согласно первому следствию из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0 (\text{продуктов}) - \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0 (\text{исходных}) \quad (4.1)$$

Согласно второму следствию из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_{ci}^0 (\text{исходных}) - \sum \nu_i \Delta H_{ci}^0 (\text{продуктов}) \quad (4.2)$$

Разница в вычислениях обусловлена выбором нулевого отсчета. Если при определении стандартных энтальпий образования в качестве нулевого отсчета выбраны стандартные энтальпии образования простых веществ (элементов), то при определении стандартных теплот сгорания, в качестве нулевого отсчета выбраны энтальпии продуктов сгорания.

Применяя закон Гесса, определяют тепловые эффекты реакций, экспериментальное определение которых затруднительно. Например, таким путем можно теплоту гидратообразования сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Напомним, что теплотой гидратообразования называют теплоту, выделяемую при присоединении к 1 молю твердой безводной соли соответствующего количества кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата.

Рассмотрим реакцию:



Экспериментальное определение теплоты этой реакции затруднительно из-за образования кристаллогидратов различного состава. Однако можно построить цепочку реакций, из которой возможно определение интересующей величины. Именно, взять за исходное состояние безводную соль CuSO_4 . Гидратированные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} из этой соли можно получить двумя путями. Первый – через непосредственное растворение соли; второй – через образование кристаллогидрата (рис.4.1).

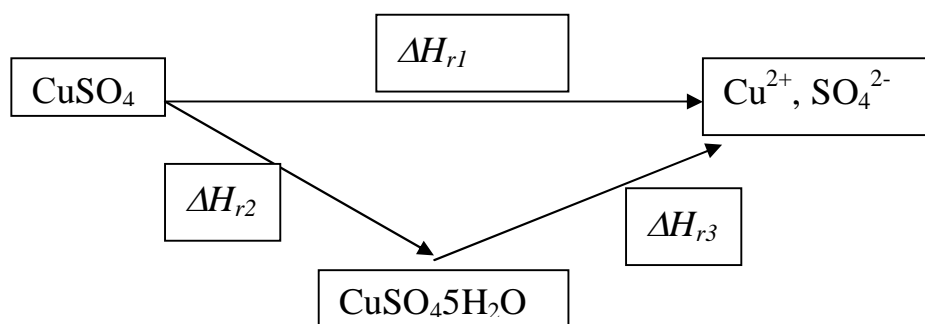


Рис.4.1. Схема образования ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} из безводной соли CuSO_4 .

Исходя из закона Гесса, для этих двух путей можно записать:

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3} \quad (4.4)$$

где ΔH_{r1} – интегральная теплота растворения безводной соли (интегральной теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в некотором количестве растворителя: она зависит от числа молей растворителя, и приводятся в справочниках).

Интегральные теплоты растворения ΔH_{r1} и ΔH_{r2} могут быть определены экспериментально или взяты из справочников. Значит, используя (4.4), легко вычислить теплоту гидратообразования.

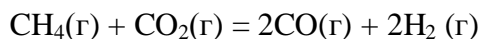
Пересчет стандартной теплоты сгорания на стандартную теплоту образования и наоборот.

Если при проведении расчетов теплового эффекта реакции, для одних веществ, участвующих в реакции известны теплоты образования, а для других только теплоты сгорания, то посту-

пают аналогично рассмотренному выше. Составляют дополнительно цепочки реакций, из которых пользуясь имеющимися данными возможно определение интересующей величины.

Пример.

Пусть необходимо рассчитать тепловой эффект при стандартных условиях для следующей реакции:



если известны стандартные теплоты образования

$\Delta H_{fi}^0(\text{CH}_4) = -74.85$ кДж/моль; $\Delta H_{fi}^0(\text{CO}) = -110.5$ кДж/моль; $\Delta H_f^0(\text{H}_2) = 0$, и теплота сгорания $\Delta H_c^0(\text{CO}_2) = 0$.

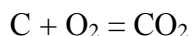
Решение

Для вычисления теплового эффекта реакции воспользуемся первым следствием из закона Гесса.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0(\text{продуктов}) - \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0(\text{исходных})$$

но в этом уравнении оказывается неизвестной теплота образования CO_2 .

Чтобы ее вычислить, записываем реакцию образования 1 моля CO_2 .



Тепловой эффект этой реакции при стандартных условиях и будет искомым теплотой образования. Эту теплоту вычислим, используя теплоты сгорания и второе следствие из закона Гесса.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_{ci}^0(\text{исходных}) - \sum \nu_i \Delta H_{ci}^0(\text{продуктов})$$

Теплоту сгорания C находим из справочника: $\Delta H_{ci}^0(\text{C}) = -393.51$ кДж/моль. Тогда:

$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = \Delta H_{ci}^0(\text{C}) - \Delta H_{ci}^0(\text{CO}_2) = -393.51 \text{ кДж/моль.}$$

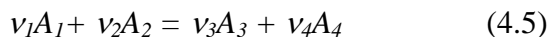
Далее, воспользовавшись первым следствием, легко вычислим тепловой эффект:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0(\text{продуктов}) - \sum \nu_i \Delta H_{fi}^0(\text{исходных}) = 2(-110.5) + 0 - (-74.85) - 393.51 = 247.39 \text{ кДж/моль. (тепло поглощается, реакция эндотермическая)}$$

Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.

Тепловой эффект при какой-то температуре T_2 отличается от теплового эффекта при данной температуре T_1 на количество теплоты, которое необходимо для нагрева системы от температуры T_1 до T_2 .

Расчет температурного изменения теплового эффекта осуществляют на основе закона Киргофа. Выведем этот закон для реакции:



Пусть ΔH_i молярная энтальпия i -го вещества, принимающего участие в реакции. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении может быть вычислен из уравнения

$$\Delta H_r = \sum v_i \Delta H_i (\text{продуктов}) - \sum v_i \Delta H_i (\text{исходных}) \quad (4.6)$$

Продифференцируем его по температуре

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \sum v_i \left(\frac{\partial \Delta H_i}{\partial T} \right)_p (\text{продуктов}) - \sum v_i \left(\frac{\partial \Delta H_i}{\partial T} \right)_p (\text{исходных}) \dots (4.7)$$

Выражения, стоящие в скобках правой части уравнения (4.7), представляют собой молярные теплоемкости веществ, вычисленные при постоянном давлении, а вся правая часть уравнения является ни чем иным, как изменением теплоемкости происходящим в системе в ходе реакции. Отсюда формулировка закона Кирхгофа:

Температурный коэффициент теплового эффекта реакции, равен изменению теплоемкости в системе в процессе протекания химической реакции.

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \sum v_i (c_i)_p (\text{продуктов}) - \sum v_i (c_i)_p (\text{исходных}) = \Delta C_p \dots (4.8)$$

Если процесс протекает при постоянном объеме, то тепловой эффект реакции будет определяться изменением внутренней энергии и соответственно, изменением теплоемкости, определенной при постоянном объеме

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T} \right)_v = \sum v_i (c)_v (\text{продуктов}) - \sum v_i (c)_v (\text{исходных}) = \Delta C_v \dots (4.9)$$

Выражения (4.8) и (4.9) являются законом Кирхгофа в дифференциальном виде. Дифференциальная форма уравнения Кирхгофа позволяет качественно определить изменение теплового эффекта реакции, по знаку температурного коэффициента теплового эффекта.

Последний же определяется изменением теплоемкости. Изменение теплоемкости реакции с температурой может возрастать, убывать и оставаться неизменной. Теплоемкость же сама есть величина всегда положительная.

Если температурный коэффициент теплового эффекта реакции положителен, значит тепловой эффект с повышением температуры возрастает; и наоборот, при отрицательном коэффициенте температурный эффект уменьшается с температурой (см. рис.4.2).

Для расчета теплового эффекта реакции при любой температуре пользуются *интегральной формой уравнения Кирхгофа*.

Для получения интегральной формы уравнения уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме интегрируют.

$$\Delta H_r = \int_{298}^T \Delta c_p dT = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (4.10)$$

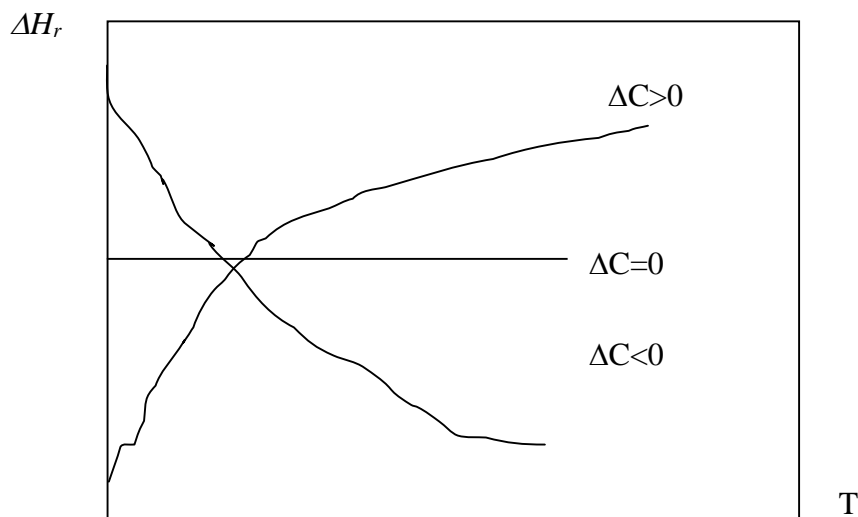


Рис.4.2. Влияние температуры на тепловой эффект реакции при различных значениях ΔC , где ΔC - изменение общей теплоемкости в ходе химической реакции.

Решение этого уравнения в зависимости от влияния температуры на теплоемкость может быть различным.

1. Изменение теплоемкости, имеющее место в реакции, не зависит от температуры. Тогда

$$\Delta H_r = \Delta H_{r,298} + \Delta c_{p,298}(T-298) \quad (4.11)$$

2. Δc_p зависит от температуры.

Учитывают зависимость теплоемкости от температуры в виде степенного ряда, в соответствии с которой

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (4.12)$$

где

$$\Delta a = \sum \nu_i a_i (\text{продуктов}) - \sum \nu_i a_i (\text{исходных}) \quad (4.13)$$

$$\Delta b = \sum \nu_i b_i (\text{продуктов}) - \sum \nu_i b_i (\text{исходных}) \quad (4.14)$$

и т. д.

В этом случае получаем

$$\Delta H_T = \Delta H_{r,298} + \Delta a(T-298) + (\Delta b/2)(T^2-298^2) + \dots (4.15)$$

3. Если в ходе процесса имеют место фазовые превращения, то в сумму (4.10) следует еще включить тепловой эффект фазового превращения $\Delta H_{f,T1}$:

$$\Delta H_T = \Delta H_{r,298} + \Delta a(T_1-298) + (\Delta b/2)(T_1^2-298^2) + \dots + \Delta H_{f,T1} + \Delta a(T-T_1) + (\Delta b/2)(T^2-T_1^2) + \dots \quad (4.16)$$

Если в справочной литературе отсутствуют данные по стандартным теплотам сгорания и образования для органических соединений их можно приближенно рассчитать по эмпирическим формулам. Здесь наиболее широко известны два метода: расчет теплоты сгорания по формуле Караша и расчет теплоты образования соединения методом введения поправки на заместитель. Расчеты с помощью обоих методов весьма трудоемки (особенно второй).