

ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

Питання

1. Теплові ефекти хімічних реакцій
2. Закон Гесса
3. Термохімічні розрахунки
4. Залежність теплового ефекту реакції від температури

1. Теплові ефекти хімічних реакцій

Тепловим ефектом хімічної реакції називається кількість теплоти, яка виділяється (екзотермічні реакції) або поглинається (ендотермічні реакції) при незворотному проходженні реакції, коли єдиною роботою є тільки робота розширення газу.

$$\delta Q = dU + PdV$$

Ізохорний тепловий ефект

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

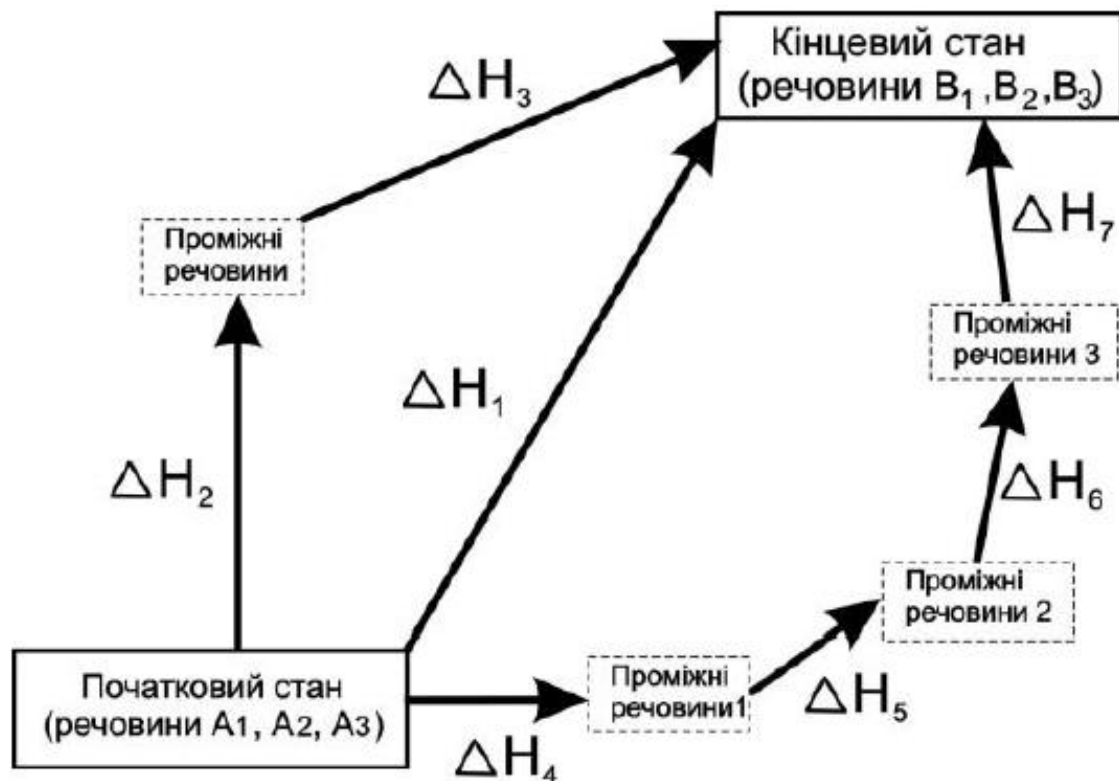
Ізобарний тепловий ефект

$$Q_P = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} PdV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$

$$Q_P = \Delta H.$$

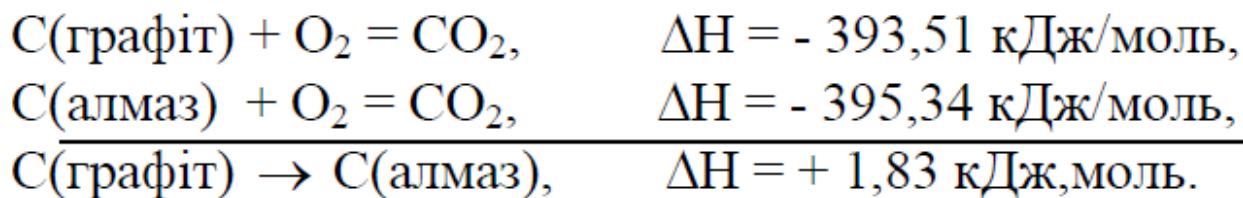
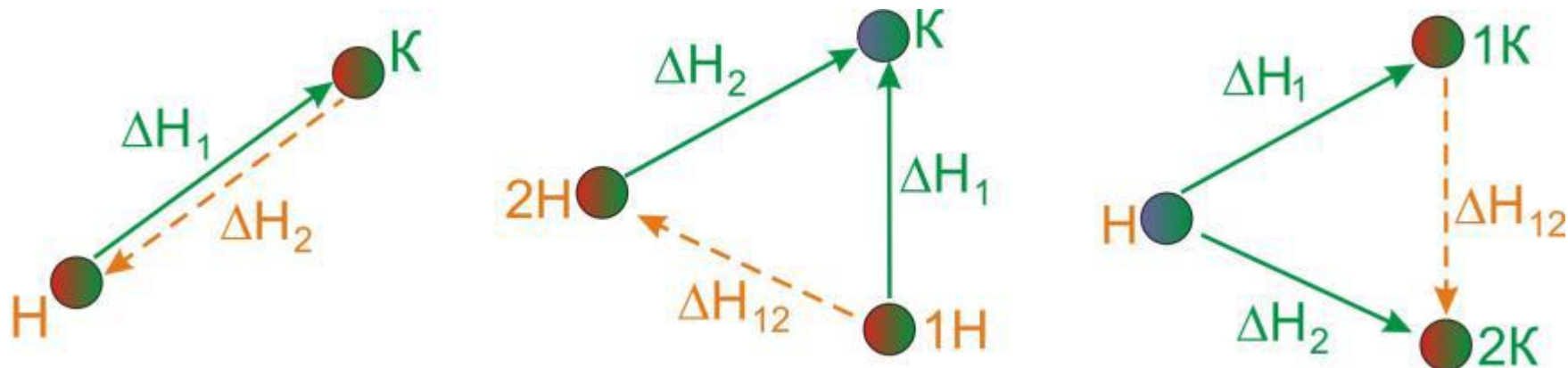
2. Закон Гесса

Тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від виду і стану вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від шляху переходу



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7$$

Наслідки закону Гесса

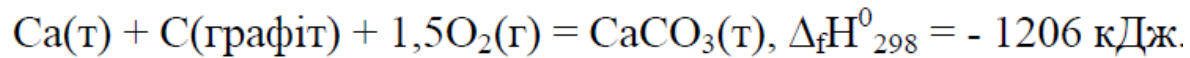


Отже,

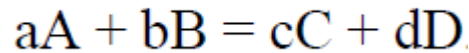


3. Термохімічні розрахунки

Ентальпія утворення сполуки є тепловим ефектом реакції утворення одного моль даної сполуки із простих речовин за стандартних умов

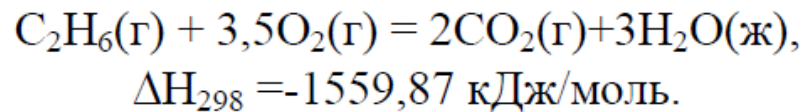


Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій утворення кінцевих речовин та суми ентальпій утворення вихідних речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.



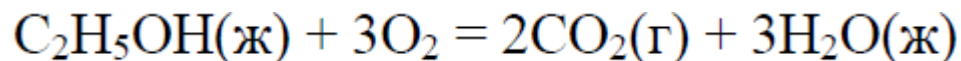
$$\Delta H = (c\Delta_f H_C + d\Delta_f H_D) - (a\Delta_f H_A + b\Delta_f H_B)$$

Приклад



$$\Delta H_{298} = 2\Delta_f H(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6)$$
$$\Delta_f H_{298}(\text{C}_2\text{H}_6) = 2\Delta_f H_{298}(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{298} =$$
$$= 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/моль.}$$

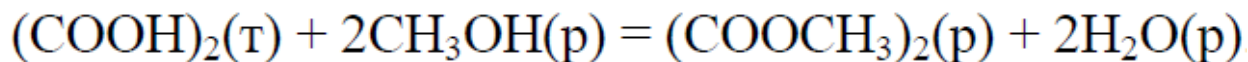
Ентальпія згорання сполуки – це тепловий ефект реакції окиснення даної сполуки киснем за стандартних умов із утворенням вищих оксидів елементів, що входять до складу цієї сполуки.



Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці суми ентальпій згорання вихідних речовин та сумі ентальпій згорання продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

$$\Delta H = (a\Delta_{\text{сН}}\text{А} + b\Delta_{\text{сН}}\text{В}) - (c\Delta_{\text{сН}}\text{С} + d\Delta_{\text{сН}}\text{Д})$$

Приклад



$$\Delta_{\text{сН}}[(\text{COOH})_2] = -251,8 \text{ кДж/моль},$$

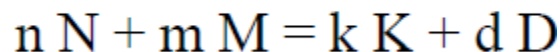
$$\Delta_{\text{сН}}[(\text{CH}_3\text{OH})] = -727,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{сН}}[(\text{COOCH}_3)_2] = -1680,2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{сН}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.$$

$$\Delta H_{298} = -251,8 + 2(-727,6) - (-1680,2) = -26,8 \text{ кДж/моль}.$$

4. Залежність теплового ефекту реакції від температури



$$\Delta H = [k \Delta H(K) + d \Delta H(D)] - [n \Delta H(N) + m \Delta H(M)]$$

$$\partial H / \partial T = C_P$$

$$(\partial \Delta H / \partial T)_P = [k C_P(K) + d C_P(D)] - [n C_P(N) + m C_P(M)]$$

$$(\partial \Delta H / \partial T)_P = \Delta C_P$$

рівняння Кірхгофа у
диференціальному вигляді

$$(\partial \Delta U / \partial T)_V = \Delta C_V$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT$$

рівняння Кірхгофа в
інтегральному вигляді

Варіанти розрахунку теплового ефекту реакції

$$1) \quad \Delta C_p = 0 \quad \Delta H_T = \Delta H_{298}$$

$$2) \quad \Delta C_p = \text{const}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298)$$

$$3) \quad C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2$$

$$\Delta a = [k \cdot a(K) + d \cdot a(D)] - [n \cdot a(N) + m \cdot a(M)]$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$