

Лекція № 3. Тепловий ефект хімічних реакцій. Закон Гесса

Термохімією називається розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого закону для обчислення теплових ефектів різних фізико-хімічних процесів: хімічних реакцій, фазових переходів, процесів кристалізації, розчинення тощо. У практиці найбільш вимогливими є термохімічні розрахунки теплового ефекту хімічної реакції.

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.

Отже, для хімічних реакцій справедливе співвідношення першого закону термодинаміки

$$\delta Q = dU + PdV. (*)$$

Тут Q – тепловий ефект хімічної реакції; $\delta A = PdV$ – робота, яка здійснюється системою у ході реакції. Тепловий ефект хімічної реакції, яка проходить при постійному об'ємі, називається **ізохорним тепловим ефектом** та позначається Q_V . Оскільки в цьому випадку $PdV=0$, то

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

Отже, тепловий ефект хімічної реакції, яка проходить при постійному об'ємі, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Ізобарний тепловий ефект реакції (Q_P) можна отримати проінтегрувавши рівняння (*):

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

Ізобарний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює зміні ентальпії системи.

Таким чином, ізохорний та ізобарний теплові ефекти дорівнюють змінам функцій стану. Отже, вони не залежать від шляху процесу, а визначаються тільки початковим та кінцевим станами системи.

Незалежність теплових ефектів реакції від їх шляху була встановлена російським ученим академіком Г.І. Гессом у 1840 році на підставі експериментальних даних.

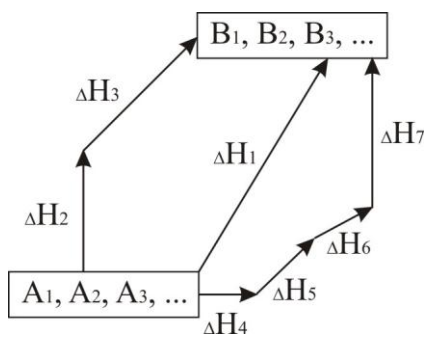
Закон Гесса.

Закон Гесса доводить, що якщо із даних вихідних речовин можна різними шляхами отримати задані кінцеві продукти, то незалежно від шляху одержання, тобто від кількості та виду проміжних реакцій, сумарний тепловий ефект для всіх шляхів буде той самий.

Іншими словами, **тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від виду та стану вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від шляху переходу.**

Перевіримо зміст закону Гесса на прикладах. Оскільки найчастіше хімічні реакції проходять при постійному тиску, будемо їх тепловий ефект характеризувати зміною ентальпії ΔH . Уявимо процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3, \dots$ у продукти $B_1, B_2, B_3, \dots$, причому це перетворення може бути здійснено різними шляхами.

1 Прямою реакцією перетворення речовин A у речовини B з тепловим ефектом ΔH_1 .



Ілюстрація закону Гесса

2 Реакцією, яка складається з двох стадій з тепловими ефектами ΔH_2 і ΔH_3 .

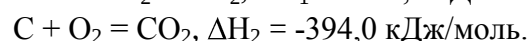
3 Сукупністю реакцій з тепловими ефектами $\Delta H_4, \Delta H_5, \Delta H_6, \Delta H_7$.

Закон Гесса стверджує, що ці теплові ефекти зв'язані між собою співвідношенням:

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

Практичне значення закону Гесса складається з того, що він дозволяє реакції, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні.

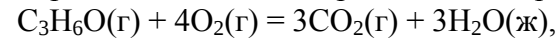
Реакції $C + 1/2O_2 = CO$ неможливо обчислити безпосереднім вимірюванням, завжди проходить реакція утворення CO_2 . Для визначення її таких реакцій:



Відповідно до закону Гесса $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_x$ або $\Delta H_x = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -394,0 - (-284,0) = -110,0$ кДж/моль.

Теплові ефекти хімічних реакції можуть бути виміряні і експериментально спеціальними приладами, які називаються **калориметрами**. Точні калориметричні вимірювання достатньо трудомісткі та потребують багато часу. Тому їх проводять тільки у випадках неможливості використання закону Гесса.

При написанні термохімічних рівнянь зазначають агрегатний стан реагентів та тепловий ефект реакції:



$$\Delta H = -1817,0 \text{ кДж/моль.}$$

Такий запис означає, що в результаті реакції 1 моль газоподібного ацетону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ з 4 моль газоподібного кисню одержують 3 моль газоподібного CO_2 і 3 моль рідкої води. При цьому виділяється 1817,0 кДж теплоти на 1 моль ацетону.

Оскільки теплові ефекти залежать від фізичного стану речовин, що реагують та умов, за якими проходить реакція, то для виконання термохімічних розрахунків, теплові ефекти, обчислювані в термохімічних рівняннях, повинні бути одержані за будь-яких однакових умов, у противному разі вони не можуть бути порівняні. Тобто за такі умови приймають умови, за яких реакція проходить між речовинами, які перебувають у стандартних станах.

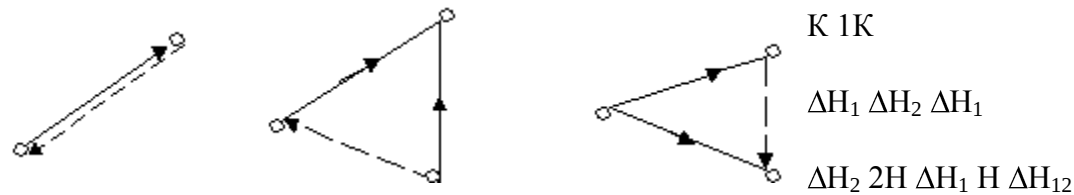
За стандартний стан окремих рідких та твердих речовин беруть їх сталий стан при температурі 298,15 К (25°C) та тиску 101325 Па, а для газів – такий їх стан, коли при тиску 101325 Па та температурі 298,15 К вони підпорядковуються рівнянню стану ідеального газу. Тому теплові ефекти реакцій за стандартних умов позначають ΔH_{298}^0 .

Із закону Гесса випливають **висновки**, які мають велике практичне значення.

1 Тепловий ефект прямої реакції ΔH_1 дорівнює за величиною та протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції ΔH_2 , тобто $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ (рис. 2.2 а).

2 Якщо здійснюються дві реакції з різними початковими станами, результатом яких є однаковий кінцевий стан, то різниця між їх тепловими ефектами являє собою тепловий ефект переходу з одного початкового стану в інший (рис.2.2 б).

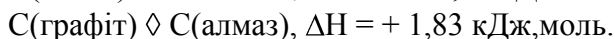
а б К в



Н
 $\Delta H_{12} \quad 1\text{Н} \quad \Delta H_2 \quad 2\text{К}$

Рисунок 2.2 – Ілюстрація першого (а), другого (б) та третього(в) висновків із закону Гесса

Розглянемо класичний приклад визначення теплового ефекту перетворення графіту в алмаз за стандартних умов шляхом аналізу реакцій їх горіння:

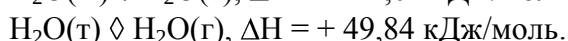
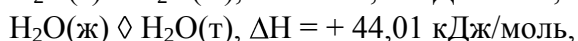


3 Якщо проходять дві реакції, які призводять з одного початкового стану до різних кінцевих станів, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного кінцевого стану в інший (рис.2.2 в).

Наприклад, реакція горіння водню з утворенням одного моля води:



Отже, $\text{H}_2\text{O}(\text{т}) \diamond \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta H = +5,83 \text{ кДж/моль,}$



Ми отримуємо значення ентальпій плавлення, випарювання та сублімації води.