

Основи термохімії. Розрахунки за термохімічними рівняннями реакцій.

1. Основи термохімії.

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

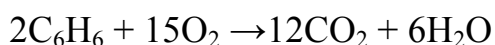
Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

Термохімічні рівняння – це рівняння реакцій, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнти перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини.

Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O₂, N₂, Al₂O₃, то їх як правило не вказують. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте в них дозволяється використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для однієї з вихідних або кінцевих речовин. Наприклад, хімічному рівнянню реакції



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються фазові стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



При термохімічних розрахунках слід пам'ятати *перший закон термохімії*, відомий ще під назвою **закон Лавуазьє-Лапласа** (1784р.):

«При розкладі складної сполуки на прості речовини поглинається (чи виділяється) стільки теплоти, скільки її виділяється (чи поглинається) при утворенні такої ж кількості складної сполуки із простих».

З огляду на сучасний стан розвитку термодинаміки **перший закон термохімії** формулюється так:

Ентальпія утворення складної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладу, взятій з протилежним знаком.

$$\Delta H^0_{\text{утв. (складн. реч-ни)}} = -\Delta H^0_{\text{розкл. (складн. реч-ни)}}$$

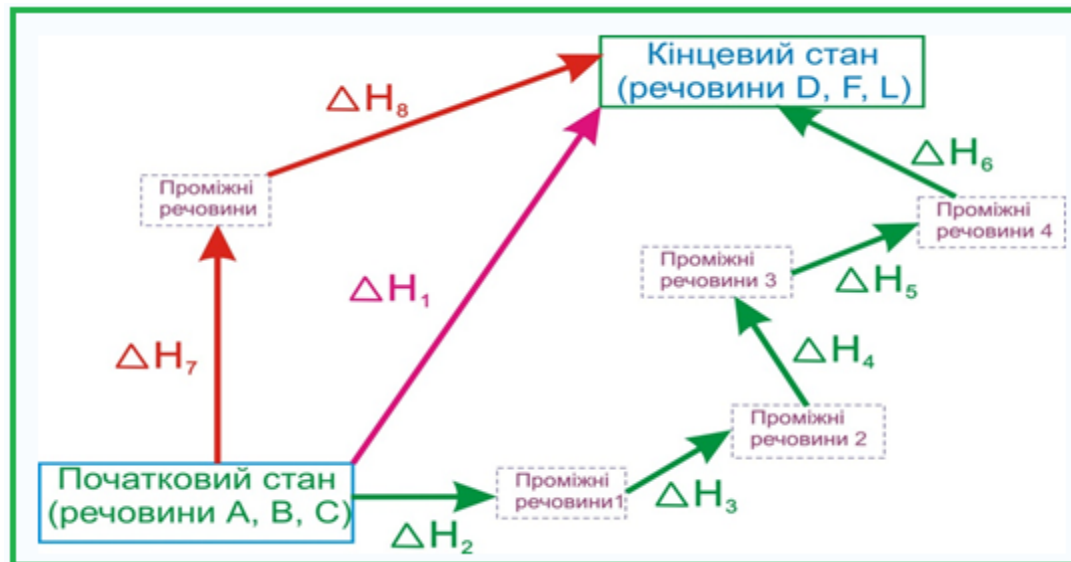
$$\text{Наприклад, } \Delta H^0_{\text{утв. (H}_2\text{O}_{(г)})} = -\Delta H^0_{\text{розкл. (H}_2\text{O}_{(г)})}$$

Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($P, T = \text{const}$) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву **закон Гесса**, або **другий закон термодинаміки**:

тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Якщо уявити, що від реагентів із початкового стану (рис. 1.1) можна перейти до продуктів реакції у кінцевий стан декількома шляхами через різні проміжні стадії, кожна з яких має власний тепловий ефект $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_8$, то відповідно до закону Гесса, тепловий ефект ΔH_1 прямого переходу від початкового стану в кінцевий пов'язаний з тепловими ефектами інших переходів рівністю:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7 + \Delta H_8$$



Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 1.1 – Ілюстрація закону Гесса для умовної реакції $A+B+C=D+F+L$

Аналогічна залежність справедлива і для фазових перетворень. Наприклад, від твердого стану речовина може перейти у газоподібний внаслідок або безпосередньої сублимації, або послідовного протікання процесів плавлення і випаровування речовини (рис. 1.2). При цьому теплові ефекти перетворень співвідносяться згідно із законом Гесса:

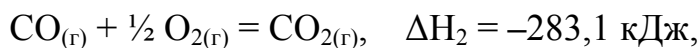
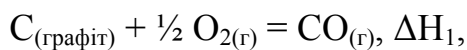
$$\Delta H_{\text{сублімації}} = \Delta H_{\text{плавлення}} + \Delta H_{\text{випаровування}}$$



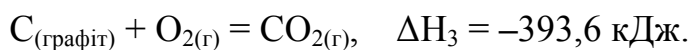
Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 1.2 – Теплові ефекти фазових переходів

Закон Гесса використовують для багатьох хімічних розрахунків, у тому числі для обчислення теплових ефектів реакцій, які технічно складно чи зовсім неможливо встановити експериментально. Наприклад, перейти від графіту і O_2 до карбон(IV) оксиду можна двома способами (рис. 1.3): або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його доокиснення за рівняннями



або при безпосередній взаємодії простих речовин



Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 1.3 – Теплові ефекти реакцій утворення CO_2 двома способами

Згідно з законом Гесса тепловий ефект утворення CO₂ з простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO₂ через проміжну стадію:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

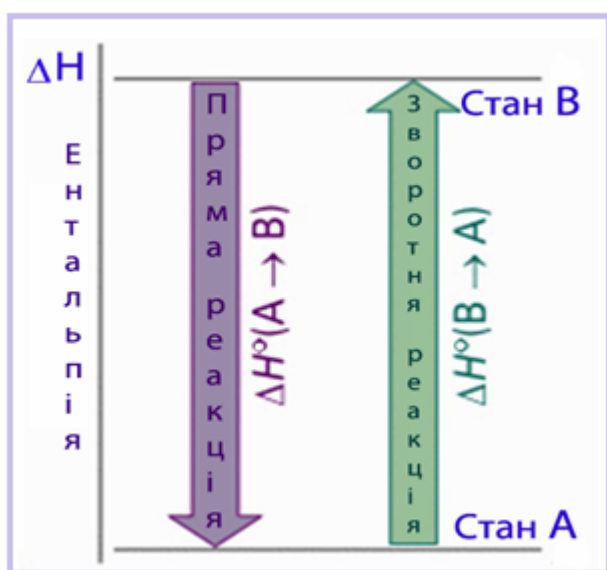
У розглянутій схемі можна експериментально визначити теплові ефекти ΔH_2 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_1 , який виміряти надзвичайно складно, обчислюють:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Із закону Гесса випливають важливі наслідки.

Перший наслідок закону Гесса: *тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком (рис. 1.4):*

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зворотн}}$$



Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 1.4 – Перший наслідок закону Гесса

Закон Гесса доводить, що яким би шляхом не перебігала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

Другий наслідок закону Гесса: *ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.*

Другий наслідок закону Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції. Для реакції загального вигляду



,

де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами

b,d,l,mb,d,l,m

– коефіцієнти перед ними, **тепловий ефект** обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = (l\Delta H_{f,L}^0 + m\Delta H_{f,M}^0) - (b\Delta H_{f,B}^0 + d\Delta H_{f,D}^0)$$

або: $\Delta H_{x.p.}^0 = l\Delta H_{f,L}^0 + m\Delta H_{f,M}^0 - b\Delta H_{f,B}^0 - d\Delta H_{f,D}^0$

На основі закону Гесса може бути розрахована **ентальпія утворення** будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки М обчислюється так:

$$\Delta H_{f,M}^0 = \frac{\Delta H_{x.p.}^0 - l\Delta H_{f,L}^0 + b\Delta H_{f,B}^0 + d\Delta H_{f,D}^0}{m}$$

Оскільки ентальпія хімічної реакції пов'язана з руйнуванням одних хімічних зв'язків і утворенням інших, то за відомими значеннями енергії хімічних зв'язків легко обчислити ентальпію хімічної реакції або за відомою ентальпією – енергію зв'язку.

Перебіг хімічних реакцій дуже часто супроводжується фазовими чи поліморфними перетвореннями, які теж характеризуються власними енергетичними ефектами. Процеси переходу твердого тіла у рідину (плавлення) і газ (сублімація), рідини у газ (пароутворення), кристалічного стану в аморфний, менш стійкої модифікації у більш стійку є ендотермічними. Зворотні процеси – кристалізації, конденсації, переходу аморфного стану до кристалічного – протікають екзотермічно. Теплові ефекти фазових та поліморфних перетворень, як правило, суттєво менші, ніж теплові ефекти хімічних реакцій.

Застосування закону Гесса надзвичайно поширює можливості термохімії, дозволяючи виконувати точні розрахунки ентальпій утворення цілого ряду речовин, дослідні дані для яких важко було одержати з технічних причин. На основі закону Гесса обчислюються термодинамічні функції, що використовуються у безлічі термохімічних і термодинамічних розрахунків.

2. Розрахунки за термохімічними рівняннями реакцій.

Для обчислень за термохімічними рівняннями реакцій потрібно знати таке.

1. Термохімічними називаються рівняння хімічних реакцій, у яких зазначається тепловий ефект хімічної реакції.

2. Тепловий ефект хімічної реакції — це кількість теплоти, яка виділяється або вбирається під час її перебігу. Позначається ΔH (дельта аш) або літерою Q (к'ю). Одиницею вимірювання є кілоджоуль (скорочено кДж).

3. Хімічні реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, називаються екзотермічними. Приклади: горіння вуглецю, взаємодія водню з киснем, реакція нейтралізації тощо.

4. Хімічні реакції, що супроводжуються вбиранням теплоти, називаються ендотермічними. Приклади: більшість реакцій розкладу, реакції взаємодії вуглецю з вуглекислим газом або водою.

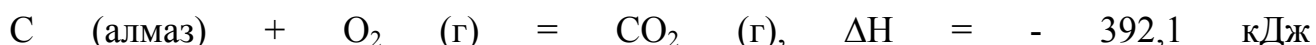
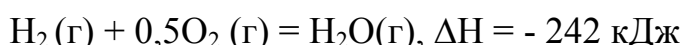
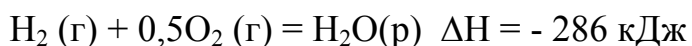
5. Термохімічні рівняння реакцій складаються за певними правилами:

а) коефіцієнти в ньому відповідають кількості речовини, тому можуть бути як цілими, так і дробовими числами;

б) якщо під час реакції виділяється теплота, то в правій частині рівняння тепловий ефект ΔH записують зі знаком «-», якщо поглинається — зі знаком «+»;

в) тепловий ефект хімічної реакції залежить від агрегатного стану реагентів і продуктів реакції або типу їх алотропної видозміни. Тому в термохімічних рівняннях реакцій біля формул речовин позначається їх агрегатний стан або видозміна.

Наприклад,



6. Теплота, що виділяється або поглинається під час реакції, прямо пропорційна масі, об'єму, кількості речовини кожної речовини у реакції. Так, якщо в реакцію вступає у 10 разів більше речовини, ніж зазначено в термохімічному рівнянні реакції, то теплоти виділяється так само у 10 разів більше.

Задача 1. Дано термохімічне рівняння реакції горіння карбон(II) оксиду: $2\text{CO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{CO}_2 (\text{г}), \Delta H = - 566 \text{ кДж}$.

Обчисліть кількість теплоти, що виділиться при спалюванні: а) 4 моль; б) 4 г; в) 4 л (н.у.) карбон(II) оксиду.

Д а н о:
а) $n(\text{CO}) = 4 \text{ моль}$
б) $m(\text{CO}) = 4 \text{ г}$
в) $V(\text{CO}) = 4 \text{ л}$
<hr/>
$Q_x = ?$

Р о з в' я з а н н я а) Оскільки кількість теплоти прямо пропорційна кількості речовини реагенту, що вступає в реакцію, то складаємо пропорцію: при згорянні 2 моль CO виділяється 566 кДж теплоти,

при згорянні 4 моль CO — x кДж теплоти;

$$2 : 4 = 566 : x, x = \frac{4 \text{ моль} \cdot 566 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = 1132 \text{ кДж}$$

б) $m(2 \text{ моль CO}) = 28 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 56 \text{ г}$. Складаємо пропорцію:

при згорянні 56 г CO виділяється 566 кДж теплоти,

при згорянні 4 г CO — y кДж теплоти;

$$56 : 4 = 566 : y, y = \frac{4 \text{ г} \cdot 566 \text{ кДж}}{56 \text{ г}} = 40,4 \text{ кДж}$$

в) $V(2 \text{ моль CO}) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 44,8 \text{ л}$.

Складаємо пропорцію:

при згорянні 44,8 л CO виділяється 566 кДж теплоти,

при згорянні 4 л CO — z кДж теплоти;

$$44,8 : 4 = 566 : z, z = \frac{4 \text{ л} \cdot 566 \text{ кДж}}{44,8 \text{ л}} = 50,5 \text{ кДж}$$

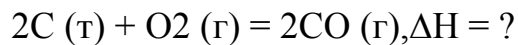
В і д п о в і д ь. а) 1132 кДж; б) 40,4 кДж; в) 50,5 кДж.

Задача 2. За певних умов вуглець масою 120 г окиснюють до карбон(II) оксиду. При цьому виділяється 1105 кДж теплоти. Напишіть термохімічне рівняння реакції.

Д а н о:
$m(\text{C}) = 120 \text{ г}$
$Q = 1105 \text{ кДж}$
$\Delta H = ?$

Р о з в ' я з а н н я

1) Записуємо термохімічне рівняння реакції в загальному вигляді:



2) Кількість речовини вуглецю у 120 г дорівнює:

$$n(\text{C}) = 120 \text{ г} : 12 \text{ г/моль} = 10 \text{ моль}$$

3) Складаємо пропорцію:

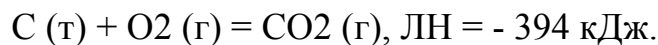
10 моль вуглецю відповідають 1105 кДж теплоти, 2 моль вуглецю відповідають x кДж теплоти;

$$10 : 2 = 1105 : x, x = \frac{2 \text{ моль} \cdot 1105 \text{ кДж}}{10 \text{ моль}} = 221 \text{ кДж}$$

В і д п о в і д ь. Термохімічне рівняння реакції:



Задача 3. Дано термохімічне рівняння горіння вуглецю:



Обчисліть об'єм вуглекислого газу (н.у.), що утворився під час реакції, якщо виділилося 985 кДж теплоти.

Д а н о:
$Q = 985 \text{ кДж}$
$\Delta H = - 394 \text{ кДж}$
$V(\text{CO}_2) = ?$

Р о з в ' я з а н н я

1) За рівнянням реакції виділився вуглекислий газ об'ємом

$$V(\text{CO}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 22,4 \text{ л}$$

2) Складаємо пропорцію:

394 кДж теплоти відповідають 22,4 л CO_2 ,

985 кДж теплоти відповідають x л CO₂;

$$394 : 985 = 22,4 : x, x = \frac{985 \text{ кДж} \cdot 22,4 \text{ л}}{394 \text{ кДж}} = 56 \text{ л}$$

В і д п о в і д ь. $V(\text{CO}_2) = 56 \text{ л}$.

Висновок:

1. Розділ хімії, який присвячений кількісному визначенню теплових ефектів хімічних реакцій, називається **термохімія**. Розрахунок теплових ефектів реакцій, зокрема при $p = \text{const}$, заснований на двох законах термохімії.

перший закон термохімії: при розкладанні складної речовини на більш прості речовини відбувається зміна ентальпії, яка дорівнює (але з протилежним знаком) зміні ентальпії при утворенні цієї речовини з тих самих простих речовин

другий закон термохімії: сума ентальпій двох або більше проміжних реакцій (стадій) при переході від початкового стану до кінцевого стану дорівнює ентальпії реакції, яка безпосередньо веде від вихідного стану до кінцевого стану

2. Термохімічне рівняння реакції відображає матеріальний та енергетичний баланс реакції. Це дає змогу здійснювати розрахунки кількості вихідних речовин і продуктів реакції й енергії у вигляді теплоти, яка виділяється чи поглинається під час реакції.

Розв'язуючи хімічні задачі за термохімічним рівнянням реакції, слід пам'ятати, що між кількістю речовини, масою, об'ємом реагентів і теплотою, яка поглинається чи виділяється під час реакції, існує пряма пропорційна залежність.

Складаючи математичну пропорцію, треба обов'язково застосовувати одну й ту саму величину кількісної характеристики речовини (масу, об'єм або її кількість).

Список використаної літератури:

1. https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/257757/index.html
2. <https://subject.com.ua/textbook/chemistry/10klas/48.html>