

## Лекція 1.8

### Введення в термодинаміку хімічних реакцій

#### План

1. «Хімічна» енергія серед інших видів енергії
2. Ентальпія
3. Вправи

#### 1. «Хімічна» енергія серед інших видів енергії

Термодинаміка (від грец. *therme* - тепло і *dinamikos* - силовий) - наука про закономірності руху теплоти і перетворення енергії. Однією з ознак руху теплоти в хімічних процесах є її поглинання або виділення в ході реакції. Всі хімічні реакції за ознакою поглинання або виділення теплоти можна розділити на два основні класи: ендотермічні і екзотермічні. Теплова енергія - один з видів енергії. Постараємося визначити, яке місце займає енергія, що виділяється або поглинається в ході хімічних процесів, серед інших видів енергії.

З курсу фізики відомий такий вид енергії, як кінетична. Визначимо кінетичну енергію тіла масою  $m = 1$  кг, що летить зі швидкістю  $v = 10$  м / с:

$$E_k = mv^2/2 = 1 \text{ (кг)} \cdot (10 \text{ (м/с)})^2 / 2 = 50 \text{ Дж.}$$

Згадаймо про потенційну енергію і розрахуємо потенційну енергію вантажу масою  $m = 1$  кг, піднятого на висоту  $h = 10$  м:

$$E_p = mgh,$$

де  $g$  - прискорення вільного падіння ( $g \approx 10$  м/с<sup>2</sup>),

$$E_p = 1 \text{ (кг)} \cdot 10 \text{ (м/с}^2\text{)} \cdot 10 \text{ (м)} = 100 \text{ Дж.}$$

Отримані числа наочно показують, що вантаж, піднятий на висоту 10 м, має в два рази більшу енергію, ніж вантаж, що летить зі швидкістю 10 м/с.

Енергію, необхідну для нагріву тіла або така, що виділяється при його охолодженні, називають тепловою енергією. Теплові енергії, які необхідні для нагрівання рівних мас різних речовин на одну і ту ж температуру, різні.

Теплова енергія, приведена до одиниці маси і одиниці температури, носить назву питомої теплоємності. Теплова енергія, приведена до одиниці кількості речовини і одиниці температури, називається молярної теплоємністю.

Найвище значення питомої теплоємності має вода. Питома теплоємність води дорівнює 4,2 кДж / (кг • град). Візьмемо 1 кг води і нагріємо його на 10 градусів, наприклад від 10 °С до 20 °С. Обчислимо енергію, яка буде потрібно для проведення цього процесу:

$$E_T = 1 \text{ (кг)} \cdot 4,2 \text{ (кДж/(кг}\cdot\text{град))} \cdot 10 \text{ (град)} = 42 \text{ кДж} = 42\,000 \text{ Дж.}$$

Отриманий результат наочно демонструє, що енергія, що виділяється при охолодженні 1 кг води на 10 градусів, достатня для того, щоб підняти вантаж масою 420 кг на висоту 10 м або розігнати вантаж масою 840 кг до швидкості 10 м/с.

Енергія, що виділяється при поділі важких ядер, - ядерна енергія - набагато перевищує теплову енергію. Так, при поділі ядер, що містяться в 1 кг  ${}^{235}_{92}\text{U}$ , виділяється енергія  $8 \cdot 10^{10}$  кДж. Ця енергія приблизно в  $2 \cdot 10^9$  (в 2 млрд разів) перевищує енергію, необхідну для нагріву 1 кг води на 10 градусів.

Нарешті, ще один тип енергії співвідноситься з законом взаємозв'язку маси і енергії, висловлюваним знаменитою формулою Ейнштейна:

$$E = mc^2,$$

де  $c$  - швидкість світла у вакуумі (з  $3 \cdot 10^8$  м / с, або 300 000 км / с). Згідно цій формулі так звана власна енергія або енергія спокою (внутрішня енергія) 1 кг речовини дорівнює:

$$E_{\text{вн}} = 1 \text{ (кг)} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ (м/с)})^2 = 9 \cdot 10^{16} \text{ Дж} = 9 \cdot 10^{13} \text{ кДж.}$$

«Хімічна» енергія серед згаданих вище займає скромне проміжне положення. Так, при отриманні 1 кг сульфїду залїза з простих речовин ( $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ ) виділяється енергія близько 1000 кДж. Цього вистачить на нагрів 2 л води від 0 °С до 100 °С за умови, що витрата енергії на нагрів навколишнього середовища буде мінімальним.

## 2. Ентальпія

Чисельні хімічні процеси прийнято розділяти на ендотермічні і екзотермічні з притаманними їм тепловими ефектами. Очевидно, що можна ввести деякі величини, які дозволять характеризувати здатність речовини до поглинання або виділення енергії. Було введено дві такі величини з урахуванням умов проведення процесу.

Реакцію, яка при постійному обсязі (в замкнутому реакторі), характеризують внутрішньою енергією ( $U$ ), а при постійному тиску у відкритому посуді - ентальпією ( $H$ ).

Для тих, хто проводить реакції у відкритих посудинах, більш важливою величиною є ентальпія утворення, позначена буквою  $H$  (від англ. heat - теплота). Була введена шкала, що дозволяє зіставляти ентальпії утворення всіх речовин. Прийнято, що нулю на даній шкалі відповідають прості речовини (рис. 2.1).

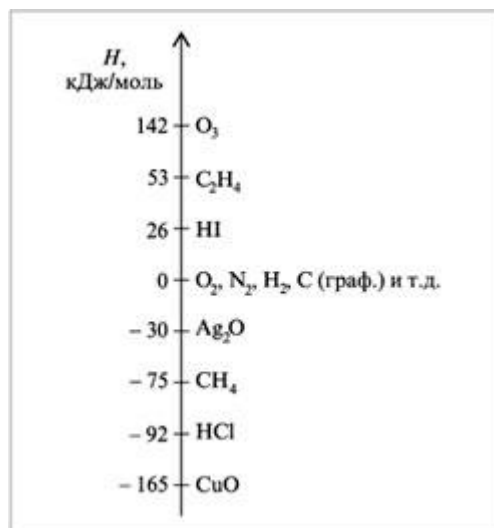


Рис. 2.1. Шкала ентальпій

Якщо проста речовина здатна існувати в декількох аллотропних формах, то нуль на зазначеній шкалі зазвичай відноситься до найбільш стійкої з них. Так, нульову ентальпію утворення має кисень, а не озон, графіт, а не алмаз. Оскільки в результаті перетворення озону в кисень енергія виділяється, ентальпія утворення озону більше.

Якщо при утворенні складної речовини з простих енергія витрачається, то значення ентальпії для даної речовини позитивне, а якщо виділяється, то негативне. Оскільки абсолютну ентальпію утворення речовини визначити

неможливо, оперують тільки з їхніми різницями  $\Delta H$  в штучно введеною шкалою.

На шкалу ентальпій наносять значення (зазвичай в кДж / моль), віднесені до одиниці кількості речовини. Так, значення  $\Delta H$  для  $\text{Ag}_2\text{O}$ , рівне -30 (див. рис. 6.1), говорить про те, що при утворенні 1 моль цієї сполуки з простих речовин ( $\text{Ag}$  і  $\text{O}_2$ ) виділяється енергія 30 кДж.

Різниця ентальпій утворення сполук зазвичай залежить від температури, при якій проводиться процес. У зв'язку з цим в довідниках, як правило, вказують стандартне (що відноситься до температури 25 °С) значення ентальпії, що позначають верхнім індексом (0). Позначення ентальпії утворення сполуки (з простих речовин) забезпечують також нижнім індексом (f) (від англ. formation - утворення). Тоді для стандартної ентальпії утворення води маємо:

$$\Delta H_f^0 = -286 \text{ кДж/моль}$$

Крім ентальпій утворення в довідниках наводять і інші види ентальпій, наприклад, стандартні ентальпії згоряння, що показують, скільки енергії виділяється при згорянні 1 моль речовини.

Теплові ефекти (ентальпії) отримують зазвичай на основі експериментальних даних. У спеціальному приладі, який названий калориметром або калориметричною бомбою, проводять хімічну реакцію з точно відомими масами реагентів. Знаючи теплоємність приладу, по зміні температури в ньому можна визначити тепловий ефект реакції і занести знайдене значення в довідник.

Не всі речовини можна отримати, поміщаючи прості речовини безпосередньо в реактор. Наприклад, глюкозу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  не можна отримати при безпосередньому контакті вуглецю, кисню і водню. Ця речовина виникає в результаті біохімічних процесів в живій клітині.

У таких випадках приходиться на допомогу закон Гесса, який свідчить, що тепловий ефект хімічної реакції визначається різницею енергетичних станів продуктів і реагентів і не залежить від шляху реакції. Легко пояснити закон Гесса за допомогою наступного прикладу. Вуглекислий газ з вуглецю і кисню можна отримати двома шляхами (рис. 2.2):

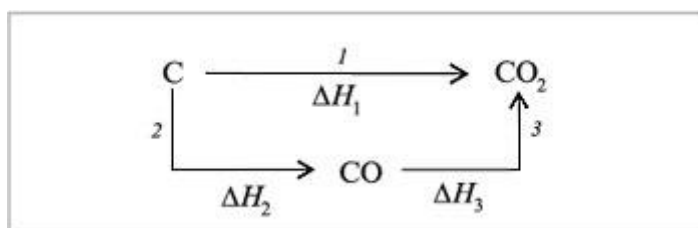


Рис. 6\2.2. Графічне тлумачення закону Гесса на прикладі перетворення вуглецю у вуглекислий газ

- 1) в одну стадію - прямим спалюванням в надлишку кисню;
- 2) у дві стадії - отриманням спочатку монооксиду вуглецю і його наступним спалюванням.

Відповідно до закону Гесса:

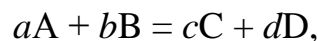
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Із закону Гесса випливають три важливих наслідки.

**Слідство 1.** Ентальпія реакції дорівнює різниці ентальпій утворення продуктів та реагентів:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_f(\text{прод.}) - \sum \Delta H_f(\text{реаг.}).$$

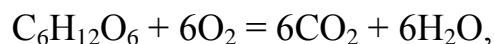
Так, якщо рівняння реакції в загальному вигляді записати наступним чином:



то

$$\Delta H_p = c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D) - a\Delta H_f(A) - b\Delta H_f(B).$$

З першого наслідку закону Гесса можна визначити стандартну теплоту утворення глюкози, користуючись ентальпією її згоряння:

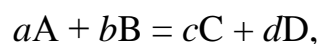


$$\Delta H_f^0(C_6H_{12}O_6) = 6\Delta H_f^0(CO_2) + 6\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_f^0; (\Delta H_f^0(O_2) = 0).$$

**Слідство 2.** Ентальпія реакції дорівнює різниці ентальпій згоряння реагентів і продуктів:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{cr}(\text{реаг.}) - \sum \Delta H_{cr}(\text{прод.}).$$

Для реакції:



$$\Delta H_p = a\Delta H_{cr}(A) + b\Delta H_{cr}(B) - c\Delta H_{cr}(C) - d\Delta H_{cr}(D).$$

**Слідство 3.** Термохімічні рівняння реакцій можна складати і віднімати, множити і ділити, записувати справа наліво, незважаючи на інколи практичну нездійсненність зворотних реакцій.

Цей наслідок приходить на допомогу, коли сполуки або не вдається отримати при безпосередній взаємодії простих речовин, або вони не горять. Так, кальцій сульфат не отримується при безпосередньому змішанні в калориметр кальцію, кисню і сірки. У цьому разі поступають таким чином. Послідовно проводять чотири реакції, вимірюючи їх теплові ефекти (табл. 2.1). Ентальпія утворення кальцій сульфату з простих речовин дорівнюватиме сумі ентальпій чотирьох проведених реакцій.

Таблиця 2.1

Сумування рівнянь реакцій і ентальпій відповідно до третього слідству із закону Гесса

| №        | Рівняння реакції                                     | $\Delta H_p$   |
|----------|--|--|
| 1        | $\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}$             | $\Delta H_1$   |
| 2        | $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$                | $\Delta H_2$   |
| 3        | $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$          | $\Delta H_3$   |
| 4        | $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$           | $\Delta H_4$   |
| $\Sigma$ | $\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$ | $\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ |

Іноді замість ентальпій реакцій використовують теплоти реакцій, а замість ентальпій утворення речовин їх теплоти утворення. Теплоти реакцій і теплоти утворення пов'язані з відповідними ентальпіями простим співвідношенням:

$$Q = -\Delta H.$$

### 3. Вправи

1. Що вивчає термодинаміка?
2. Які види енергії ви знаєте? Яке положення займає «хімічна» енергія серед інших видів енергії?
3. У чому полягає відмінність молярної теплоємності від питомої?

4. Порівняйте енергії, які виділяються в навколишнє середовище при спалюванні 1 кг антрациту (масова частка вуглецю - 97%, решта - негорючі домішки) і при охолодженні 20 л води від температури кипіння до 25 °С.

$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2) = -395 \text{ кДж/моль},$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 4,2 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}.$$

5. Що називають ентальпією? У чому її відмінність від внутрішньої енергії? Як пов'язана ентальпія з тепловим ефектом реакції?