

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК 541.1

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.М. Солтис

Фізична хімія (курс лекцій). Лекція 5. Термохімія

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Сіренко Г.О., Кузишин О.В., Солтис Л.М. Фізична хімія (курс лекцій). Лекція 5: Термохімія. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 8 с.

Методична розробка містить наступні розділи: «Термохімія. Основні означення»; «Закон Гесса»: формулювання закону Гесса; застосування закону Гесса для розрахунку кількості енергії у формі тепла; «Розрахунок теплових ефектів»: розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій за теплом утворення сполук; тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану); тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення); тепло розведення розчину; тепло взаємодії кислоти та основи; розрахунок теплового ефекту хімічних реакцій за теплом згоряння.

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Методична розробка адресується студентам класичного університету за спеціальностями: «хімія», «біологія», «біохімія», «агрохімія та ґрунтознавство».

Ключові слова: термохімія, закон Гесса, тепловий ефект хімічних реакцій.

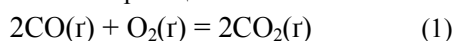
Методична розробка постуила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

I. Термохімія. Основні означення

1. Термохімія – розділ хімічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого начала термодинаміки для різних хімічних і фізико-хімічних процесів, а саме:

- хімічних реакцій;
- фазових перетворень;
- кристалізації;
- твердіння і топлення;
- випаровування і конденсації;
- перегону (сублімації) і деперегону (десублімації);
- розчинення речовини;
- розведення розчинів;
- горіння;
- адсорбції тощо.

2. У процесі хімічних реакцій кількість моль вихідних речовин (n_1) може не дорівнювати кількості моль продуктів реакції (n_2): $n_1 \neq n_2$. Наприклад, для хімічної реакції:



з $n_1=3$ моль вихідних речовин утворюється $n_2=2$ моль продуктів реакції.

Або під час випаровування рідини змінюється концентрація розчиненої речовини у рідині.

3. Хімічні реакції та інші фізико-хімічні процеси протікають:

а) за сталого абсолютного тиску (p) та за сталої температури (T) $p, T = \text{const}$:

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + p dV, \quad (2)$$

де δQ – елементарна кількість енергії у формі тепла;

dU – диференціал внутрішньої енергії;

dV – диференціал об'єму;

$\delta L = p dV$ – елементарна кількість термодинамічної роботи розширення, сумарна кількість якої під час переходу термодинамічної системи із стану ($\cdot 1$) до стану ($\cdot 2$) дорівнює:

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T = p \Delta V, \quad (3)$$

де $\Delta n = |n_2 - n_1|$ – зміна кількості моль;

R_{μ} – універсальна газова стала.

Тоді, сумарна кількість енергії у формі тепла у термодинамічному процесі за $p, T = \text{const}$ під час переходу термодинамічної системи із стану ($\cdot 1$) до стану ($\cdot 2$) дорівнює:

$$Q_{p,T,1 \rightarrow 2} = \Delta U_k(\Delta T) + \Delta U_n(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T, \quad (4)$$

де $\Delta U_k = f(\Delta T)$ – зміна кінетичної частини внутрішньої енергії термодинамічної системи, яка залежить від зміни її абсолютної температури ΔT .

Так як $T = \text{const}$, то $\Delta T = 0$, звідки й $\Delta U_k = 0$ для реальних та ідеальних газів.

Тоді (4) для реальних газів набуде такого вигляду:

$$Q_{p,T,1\rightarrow 2} = \Delta U_n(\Delta V) + \Delta nR_\mu T, \quad (5)$$

де $\Delta U_n = f(\Delta V)$ – зміна потенціальної частини внутрішньої енергії термодинамічної системи, яка залежить від зміни її об'єму ΔV .

Для ідеальних газів:

$$Q_{p,T,1\rightarrow 2} = \Delta nR_\mu T; \quad (6)$$

б) за сталого об'єму та абсолютної температури $V, T = \text{const}$:

$$Q_{V,T,1\rightarrow 2} = \Delta nR_\mu T. \quad (7)$$

4. Якщо під час хімічної реакції (або іншого фізико-хімічного процесу) кількість моль $n = \text{const}$ і виконується робота розширення, то:

- за $V = \text{const}$ з першої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU; \quad (8)$$

$$Q_{V,1\rightarrow 2} = \Delta U. \quad (9)$$

- за $p = \text{const}$ з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dH, \quad (10)$$

$$Q_{p,1\rightarrow 2} = \Delta H. \quad (11)$$

У формулах (8)-(11) $\Delta U, \Delta H$ – теплові ефекти хімічних реакцій за $V = \text{const}$ і за $p = \text{const}$ відповідно.

5. Тепловим ефектом хімічної реакції та інших фізико-хімічних процесів називають кількість енергії, що виділяється або поглинається у формі тепла під час необоротного протікання хімічних реакцій або інших фізико-хімічних процесів, коли єдиною роботою є термодинамічна робота, а температура вихідних речовин і продуктів реакції однакові:

- для $V = \text{const}$, це є ΔU ;
- для $p = \text{const}$, це є ΔH .

- Для газів (τ) ΔU і ΔH пов'язані співвідношенням:

$$H = U + pV, \quad (12)$$

тоді

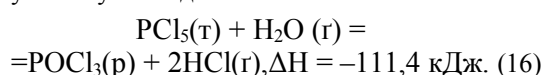
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ за } p, T = \text{const}, \quad (13)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \text{ за } V, T = \text{const}. \quad (14)$$

- Для конденсованих систем (p) і (τ):

$$Q_p \approx Q_V; \Delta H \approx \Delta U. \quad (15)$$

6. Для запису термохімічної реакції чи фізико-хімічного процесу вказують на агрегатний стан вихідних речовин і продуктів реакції та тепловий ефект реакції, наприклад, хімічну реакцію записують у такому вигляді:



При цьому знак « \leftarrow » для ΔH говорить, що хімічна реакція відбувається з виділенням енергії у формі тепла, а « \rightarrow » – з поглинанням енергії у формі тепла.

7. У зв'язку з тим, що у хімічних реакціях переважно $n_1 \neq n_2$, розмірність теплового ефекту хімічної реакції (процесу) записують у кДж, а не

кДж/моль.

8. У зв'язку з тим, що величини $\Delta H, \Delta U$ залежать від p, T та стану вихідних речовин і продуктів реакції, то, наприклад, тепло:

$$Q_c(\text{графіт}) \neq Q_c(\text{алмаз}); \quad (17)$$

$$Q_f(1M) \neq Q_f(0,1M) \text{ (розчину) тощо}, \quad (18)$$

де Q_c – тепло згоряння [c – combustion (англ. згоряння)];

Q_f – тепло утворення [f – formation (англ. утворення)].

9. Щоби стандартизувати (нормалізувати, табулювати) термодинамічні величини (параметри та функції), приймають ці величини за певного тиску p^0 і певної абсолютної температури T^0 та для певного агрегатного стану речовини, тобто термодинамічні величини приводять до певних умов $\Delta U^0, \Delta H^0$.

У термохімії за **стандартні (нормалізовані) умови** прийняті:

- **стандартний (нормалізований) абсолютний тиск:**

$$p^0 = 0,101325 \text{ МПа} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм (фіз.)} = 1,033 \text{ ат. (тех.)} = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 1,033 \text{ кгс/см}^2, \text{ тобто тиск за н.ф.у.};$$

- **стандартна (нормалізована) температура:**

$$T^0 = 298,15 \text{ К} (t^0 = 25^\circ\text{C});$$

- **стандартний агрегатний стан** речовини – стабільна модифікація за даних умов. Наприклад, вуглець має стандартний стан – гексагональну модифікацію графіту за p^0, T^0 ; сірка – ромбічну модифікацію за p^0, T^0 ;

- **стандартний розчин** – розчин з концентрацією, в якому активність розчиненої речовини дорівнює одиниці за p^0, T^0 ;

- **стандартний газ** – ідеальний газ за p^0, T^0 і т. ін.

II. Закон Гесса

2.1. Формулювання закону Гесса:

1. Французький хімік Антуан Лоран Лавуазьє (Lavoisier) (1743-1794) і французький фізик П'єр Симон Лаплас (Laplace) (1749-1827) у 1780 р. формулюють закон, який у майбутньому названий законом Гесса: кількість тепла, що поглинається під час розкладу сполуки дорівнює кількості тепла, що виділяється у процесі її утворення за однакових умов.

2. Німецько-швейцарський вчений Герман Гесс (Hess) (1802-1850) у 1840 р. сформулював закон сталості сум теплот у сучасному трактуванні:

сумарний тепловий ефект хімічної реакції за сталого тиску ($p = \text{const}$) дорівнює зміні ентальпії (ΔH), а за сталого об'єму ($V = \text{const}$) – зміні внутрішньої енергії (ΔU) і залежить від начального і кінцевого стану термодинамічної системи, і не залежить від проміжних станів і шляхів переходу від начального до кінцевого стану.

У розвитку цих означень Гесс у 1842 р. сформулював правило термонеутральності, згідно з яким під час змішування солевих розчинів не відбувається виділення тепла.

3. Закон Гесса у сучасному означенні можна скорочено сформулювати так: тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи і стану вихідних речовин і кінцевих продуктів реакції і не залежить від шляху переходу між ними.

4. Всі три формулювання витікають з першого начала термодинаміки і є вислідом того, що ентальпія (H) і внутрішня енергія (U) є функціями термодинамічного стану: $H = f(p, T)$; $U = \psi(V, T)$.

5. Загальна схема, яка пояснює закон Гесса, приведена на рис. 1.

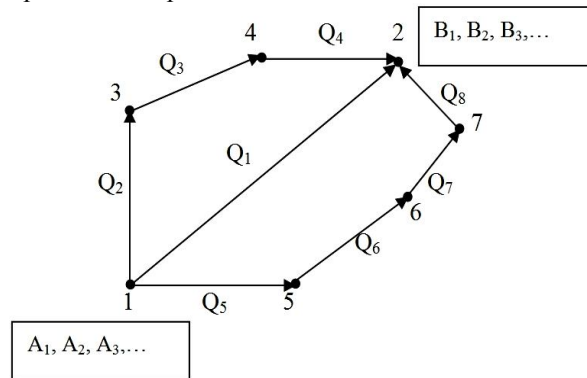


Рис. 1. Загальна схема теплових ефектів за законом Гесса за шляхами переходу системи із термодинамічних станів: 1→2; 1→3→4→2; 1→5→6→7→2.

На рис. 1 позначено: A_1, A_2, A_3, \dots – вихідні речовини хімічної реакції; B_1, B_2, B_3, \dots – кінцеві продукти хімічної реакції.

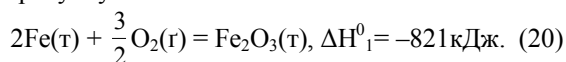
Тоді

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8. \quad (19)$$

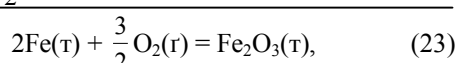
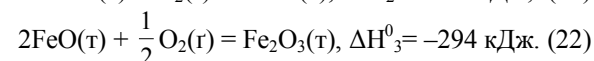
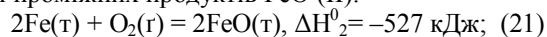
2.2. Застосування закону Гесса для розрахунку кількості енергії у формі тепла.

Закон Гесса широко використовується для розрахунку теплового ефекту хімічних реакцій та інших фізико-хімічних процесів на основі експериментальних даних, які відносяться до інших процесів, у тому числі і до таких, які не можливо реалізувати у певних умовах.

1. Приклад 1. Застосування закону Гесса для розрахунку тепла окиснення заліза:



Реакція (20) може бути здійснена з утворенням проміжних продуктів FeO (II):



$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = (-527) + (-294) = -821 \text{ кДж}. \quad (24)$$

2. Приклад 2. Застосування закону Гесса для розрахунку тепла утворення $\Delta H_f(\text{CO})$ з графіту.

За схемою (рис. 2), що ілюструє закон Гесса, тепло утворення CO $\Delta H_f(\text{CO})$ за $T = 298,15 \text{ K}$ можна розрахувати, знаючи, що тепло згоряння CO $[\Delta H_c(\text{CO})]$ і C $[\Delta H_c(\text{C})]$ до CO_2 за $T = 298,15 \text{ K}$ дорівнюють відповідно $(-282,99) \text{ кДж/моль}$ і $(-393,32) \text{ кДж/моль}$ відповідно. Розглянемо два шляхи утворення CO_2 : з графіту під час безпосереднього згоряння його і в процесі проміжного утворення CO (рис. 2).

За законом Гесса загальний тепловий ефект обох шляхів переходу (рис. 2) однаковий, тому знаходимо:

$$\Delta H_f(\text{CO}) = [\Delta H_c(\text{C})] - [\Delta H_c(\text{CO})] = -393,32 - (-282,99) = -110,33 \text{ кДж}. \quad (25)$$

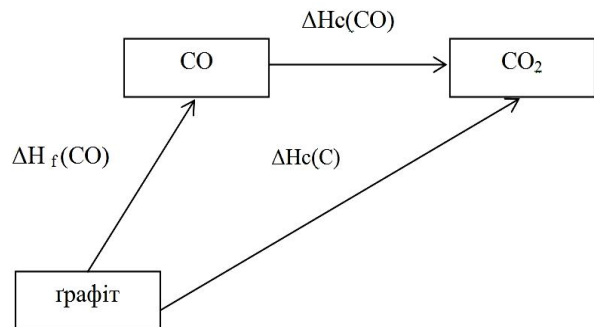


Рис. 2. Шляхи утворення CO_2 з графіту.

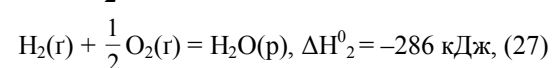
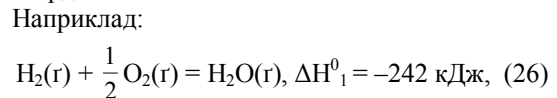
3. Обмеження застосування закону Гесса для розрахунку теплових ефектів:

А. Закон є точним лише для процесів $V = \text{const}$ (ΔU) або $p = \text{const}$ (ΔH).

Б. Закон є правдивим, якщо для кількох процесів (шляхів переходу) будуть однакові початкові та кінцеві стани, а саме:

- однаковий хімічний склад;
- однакові умови існування (p, T, \dots);
- однакові агрегатні і фазові стани: між (r) і (p) є різниця тепла на випаровування або конденсацію; між (r) і (т) є різниця тепла на перегін або деперегін; між (p) і (т) є різниця тепла на топлення або твердіння.

Наприклад:



Різниця на випаровування:
 $\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 = -(286 - 242) = Q_{\text{випар.}} = -44 \text{ кДж}. \quad (28)$

▪ для кристалічних тіл – однакова кристалічна модифікація;

▪ для високодисперсних тіл – однакова ступінь дисперсності;

▪ однаковий чистий вигляд у твердому стані чи в розчині.

III. Розрахунок теплових ефектів

3.1. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій за теплом утворення сполук.

1. Термохімія дозволяє зробити розрахунок теплових ефектів процесів – хімічних реакцій, розчинення, випаровування, перегону, кристалізації тощо.

2. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій на основі закону Гесса проводять за теплом утворення і теплом згорання сполук.

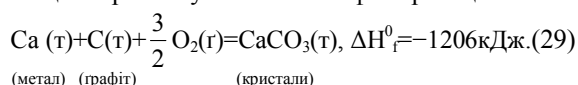
3. Теплом утворення називають тепловий ефект хімічної реакції утворення даної сполуки з простих речовин (1 моль сполуки як одиниці кількості речовини): ΔH_f .

4. При цьому тепло утворення простих речовин (N_2 , H_2 , O_2) приймають таким, що дорівнює нулю.

5. У зв'язку з тим, що тепловий ефект хімічних реакцій залежить від умов проведення (T , p), прості речовини розглядаються в тому агрегатному стані і у тій модифікації, в яких вони є стабільними за **стандартних** (нормованих) умов: певна модифікація, T° , p° тощо.

6. Тепло утворення, що розраховане для стандартних умов носить назву **стандартного** (нормованого).

Наприклад, стандартним теплом утворення кальцій карбонату є тепловий ефект реакції:



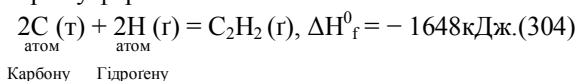
Тут ΔH_f° – тепло утворення $CaCO_3$ (т).

Такі хімічні реакції переважно практично не здійснені, але їх теплові ефекти застосовують як допоміжні під час розрахунків величин тепла утворення інших речовин. Тепло утворення можна віднести до будь-якої кількості речовини (моль, кг, m^3).

7. Необхідно розрізнати тепло утворення сполуки з простих речовин від атомарного тепла утворення сполуки. Утворення молекул з вільних атомів завжди супроводжується виділенням енергії.

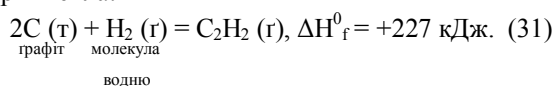
Під час утворення сполук з простих речовин енергія у формі тепла може виділятися або поглинатися, так як утворення вільних атомів з простих речовин вимагає витрат енергії.

Наприклад, утворення ацетилену з атомів Карбону і Гідрогену супроводжується виділенням енергії у формі тепла:



Карбону Гідрогену

Утворення ацетилену з графіту і молекули водню супроводжується поглинанням енергії у формі тепла:



водню

Так як розклад молекули водню на атоми вимагає витрат енергії $+437$ кДж/моль, а для отримання вільних атомів вуглецю з графіту необхідно витратити $+719$ кДж/г-атом $= +719$ кДж/моль, то утворення вільних атомів вуглецю і водню в кількості, що необхідна для утворення 1 моль ацетилену, вимагає:

$$(+437) + 2 \cdot (+719) = +1875 \text{ кДж}. \quad (32)$$

Різниця між $+1875 + (-1648) = +227$ кДж відповідає (31).

8. Порівняно за невеликим числом стандартного тепла утворення сполук можна розрахувати теплові ефекти більшості хімічних реакцій.

Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла утворення продуктів реакції та сумою тепла утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{N_2} [v_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0] - \sum_{i=1}^{N_1} [v_{(\text{вих.реч.}i)} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.}i)}^0], \quad (33)$$

де ΔH^0 – стандартний тепловий ефект хімічної реакції;

$$\sum_{j=1}^{N_2} [v_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.}j)}^0] - \text{сума тепла утворення}$$

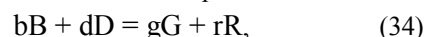
продуктів хімічної реакції;

$$\sum_{i=1}^{N_1} [v_{(\text{вих.реч.}i)} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.}i)}^0] - \text{сума тепла утворення}$$

вихідних речовин (f – від formation – утворення);

$v_{(\text{прод.}j)}$, $v_{(\text{вих.реч.}i)}$ – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції і вихідних речовин відповідно у рівнянні хімічної реакції.

Так, для довільної хімічної реакції:



де B , D – вихідні речовини;

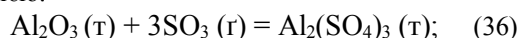
G , R – продукти хімічної реакції;

b , d , g , r – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів хімічної реакції.

Якщо $\Delta H_{f(B)}^0$, $\Delta H_{f(D)}^0$ – тепло утворення вихідних речовин, а $\Delta H_{f(G)}^0$, $\Delta H_{f(R)}^0$ – тепло утворення продуктів реакції відповідно, то тепловий ефект хімічної реакції за температури T° дорівнює:

$$\Delta H^0 = [g \Delta H_{f(G)}^0 + r \Delta H_{f(R)}^0] - [b \Delta H_{f(B)}^0 + d \Delta H_{f(D)}^0]. \quad (35)$$

Наприклад, отримання за $298,15$ К (25°C) $Al_2(SO_4)_3$ з кристалічного Al_2O_3 (т) і газу SO_3 за реакцією:



то, виходячи з тепла утворення, будемо мати:

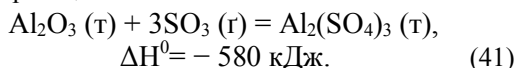
$$\Delta H_{f(Al_2O_3)}^0 = -1672 \text{ кДж/моль}; \quad (37)$$

$$\Delta H_{f(SO_3)}^0 = -396 \text{ кДж/моль}; \quad (38)$$

$\Delta H_f^0[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = -3440 \text{ кДж/моль}$, (39)
тоді отримаємо тепловий ефект хімічної реакції (36):

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] - [\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^0(\text{SO}_3)] = -3440 - [(-1672) + (-3 \cdot 396)] = -580 \text{ кДж.} \quad (40)$$

Схема термохімічних розрахунків (рис. 3) хімічної реакції:



9. Стандартне тепло утворення (ентальпія) сполуки є важливою енергетичною характеристикою її стійкості:

- якщо $\Delta H_f^0 < 0$, то речовина є стійкішою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;

- якщо $\Delta H_f^0 > 0$, то речовина є менш стійкою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;

- наприклад, у ряду сполук ZnO, CdO, HgO стандартне тепло їх утворення дорівнює: $\Delta H_f^0 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -350; -260; +90,9$ (відповідно), і в такій послідовності зменшується стійкість цих сполук.

3.2. Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану).

Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану дорівнює:

$$\Delta H_{f,1}^0 = \Delta H_{f(\text{т})}^0 + \Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{f(\text{р})}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0 \quad (42)$$

де $\Delta H_{f,1}^0$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки в іншому агрегатному стані;

$\Delta H_{f(\text{т})}^0$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки у твердому стані;

$\Delta H_{f(\text{р})}^0 = (\Delta H_{f(\text{т})}^0 + \Delta H_{\text{топл.}}^0)$ – тепловий ефект утворення хімічної сполуки у рідкому стані;

$\Delta H_{\text{топл.}}^0$, $\Delta H_{\text{перегону}}^0$, $\Delta H_{\text{випар.}}^0$ – тепло топлення, тепло перегону, тепло випаровування одного моля хімічної сполуки, які пов'язані співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{\text{топл.}}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0 \quad (43)$$

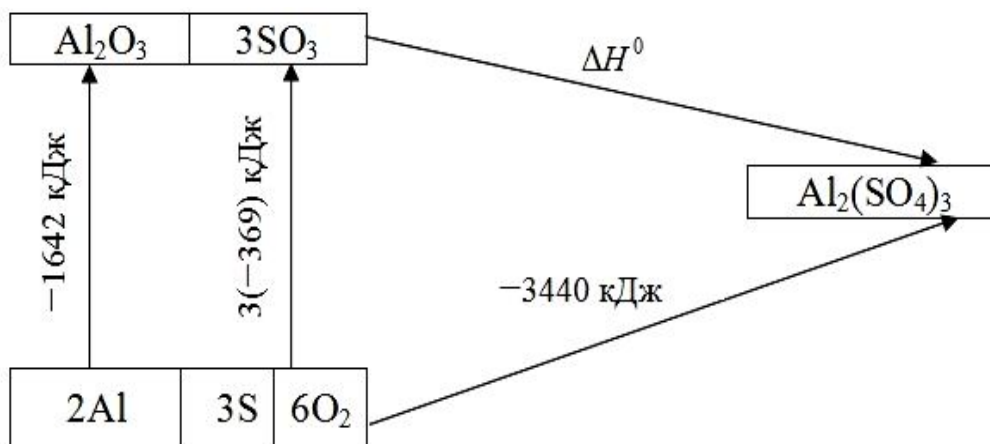


Рис. 3. Схема розрахунку теплового ефекту хімічної реакції (36).

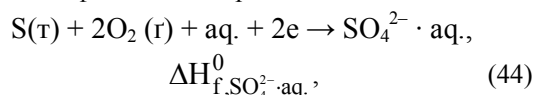
3.3. Тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення).

1. У процесі термохімічних розрахунків хімічних реакцій у розчинах необхідно враховувати тепловий ефект процесу розчинення сполуки в певному розчиннику.

2. Тепловий ефект утворення хімічної сполуки в розчині, яка дисоціює на йони, визначається за теплом утворення йонів у розчині.

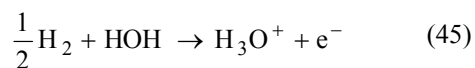
Наприклад:

а) тепло утворення йону SO_4^{2-} уявляє собою тепловий ефект хімічної реакції:

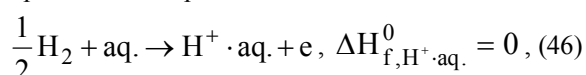


де аq. (від лат. «aqua» – вода) означає, що реакція проводиться у розчині;

б) тепло утворення йону гідроксонію H_3O^+ за реакцією:



уявляє собою тепловий ефект реакції в термінах термохімічного рівняння:



де $\text{H}^+ \cdot \text{aq.} \equiv \text{H}_3\text{O}^+$.

3. Згідно закону Гесса тепло утворення речовини у розчині дорівнює його теплу утворення плюс тепло розчинення:

$$\Delta H_{f, \text{aq.}}^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_s^0 \quad (47)$$

(s – від solution – розчинення).

4. Інтегральним теплом розчинення називають енергію у формі тепла, яка поглинається або виділяється під час розчинення 1 моль сполуки у такій кількості розчинника, щоби утворився розчин з певною молярністю m.

5. Тепло розчинення твердої сполуки з йонною кристалічною ґраткою дорівнює сумі тепла руйнування кристалічної ґратки та тепла сольватації йонів молекулами розчинника.

6. Енергія у формі тепла руйнування кристалічної ґратки має знак «+» (тепло поглинається), а процес сольватації супроводжується виділенням енергії у формі тепла (знак «-»). Тоді, знак тепла розчинення може бути «+» або «-», наприклад, у процесі розчинення 1 моль кристалогідрату $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у воді тепло розчинення дорівнює:

$$n = 8 \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = +3,35 \text{ кДж}; \quad (48)$$

$$n = 12 \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = 0; \quad (49)$$

$$n \rightarrow \infty \text{ моль води: } \Delta H_s^0 = -17,67 \text{ кДж}. \quad (50)$$

7. Тепло розчинення залежить від концентрації хімічної сполуки в розчині (рис. 4).

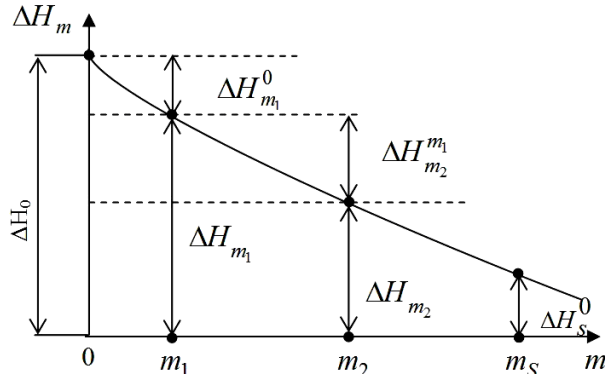


Рис. 4. Залежність інтегрального тепла розчинення (ΔH_m) від молярної концентрації розчину (m).

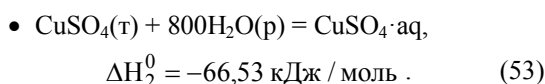
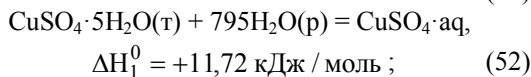
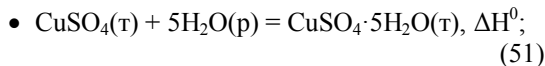
На рис. 4 показано залежність інтегрального тепла розчинення ΔH_m від молярності m розчину. На рис. 4 позначено:

ΔH_0^0 – перше інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту під час розчинення 1 моль речовини у безкінечно великій (∞) кількості розчинника ($m \rightarrow 0$) і визначається екстраполяцією кривої $\Delta H \sim f(m)$ до $m=0$;

ΔH_s^0 – повне інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту під час розчинення 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився насичений розчин.

Наприклад, необхідно, користуючись інтегральним теплом розчинення, розрахувати тепло утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з $\text{CuSO}_4(\text{т})$ і $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ за стандартних умов.

8. Розглянемо процеси, що здійснюються двома шляхами:



За законом Гесса запишемо:

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0, \quad (54)$$

$$\text{звідки} \quad \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad (55)$$

де ΔH_1^0 – інтегральне тепло розчинення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ у воді;

ΔH_2^0 – інтегральне тепло розчинення безводної солі $\text{CuSO}_4(\text{т})$ у воді.

Розрахунок тепла утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$:

$$\Delta H^0 = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{ кДж/моль}, \quad (56)$$

тобто утворення кристалогідрату йде із значним виділенням тепла.

3.4. Тепло розведення розчину.

1. Додавання розчинника до розчину також супроводжується тепловим ефектом – **теплом розведення**. Чим більше розведений розчин, тим тепло розведення менше. Тепло розведення розраховують за інтегральним теплом розчинення. Розрізняють **інтегральне** та **проміжне** тепло розведення (рис. 4):

2. Інтегральне тепло розведення $\Delta H_{d,m}^0$ – тепловий ефект, який спостерігається під час розведення розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, до безкінечного (∞) розведення ($m=0$):

$$\Delta H_{d,m,1 \rightarrow 0}^0 = \Delta H_{d,0} - \Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}^0 \quad (\text{рис. 4}), \quad (57)$$

де $\Delta H_{d,0} = \Delta H_0$ (рис.4) – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини у необмеженій (∞) кількості розчинника (d – від dilution – розведений, diluted – розбавлений);

$\Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}$ – інтегральне тепло розчинення 1 моль речовини за m_1 -концентрації розчину.

3. Проміжне тепло розведення $\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0$

$= \Delta H_{m_2}^{m_1}$ (рис. 4) – тепловий ефект, який спостерігається під час розведення розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, від концентрації m_2 до m_1 ($m_2 > m_1$) і дорівнює різниці інтегральних теплот розчинення:

$$\begin{aligned} \Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 &= \Delta H_{d,m_1} - \Delta H_{d,m_2} = \\ &= \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2} \end{aligned} \quad (\text{рис.4}). \quad (58)$$

4. Проміжним теплом розчинення називають тепловий ефект, який отримують під час концентрування розчину від m_1 до m_2 ($m_1 < m_2$):

$$\begin{aligned} \Delta H_{d,m_1 \rightarrow m_2}^0 &= \Delta H_{d,m_2}^0 - \Delta H_{d,m_1}^0 = \\ &= \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} \end{aligned} \quad (\text{рис. 4}). \quad (59)$$

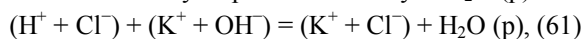
3.5. Тепло взаємодії кислоти та основи.

1. Під час взаємодії моль-еквівалентів сильної кислоти з сильною основою у розбавлених водних розчинах виділяється майже однакова кількість тепла:

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0 &= -55,9 \text{ кДж / моль} = \text{const} \\ (n - \text{від neutralization - нейтралізація}). \end{aligned} \quad (60)$$

Сталість кількостей тепла нейтралізації пов'язана з тим, що під час взаємодії сильних кислот з сильними основами, які повністю дисоційовані у

розбавлених водних розчинах, з йонів H^+ (більш ймовірно йонів гідроксонію H_3O^+) кислоти та йонів OH^- основи утворюється молекула H_2O (р):



$$\Delta H_n^0 = -55,9 \text{ кДж / моль} -$$

– тепло утворення H_2O з йонів. (62)

2. Під час нейтралізації слабких кислот сильними основами або слабких основ сильними кислотами, що супроводжується дисоціацією слабого електроліту, тепло дисоціації $\Delta H_{дис}$ виділяється (знак «-») або поглинається (знак «+»).

Тепло дисоціації залежить від тепла, що поглинається під час розпаду молекули на йони (знак «+»), і тепла гідратації йонів молекулами розчинника (знак «-»), що виділяється.

Таким чином, тепло дисоціації може мати знак «+» або «-», а тепло нейтралізації:

а) слабких кислот сильними основами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (кислоти):

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0 &= \Delta H_f(H_2O) + \Delta H_{дис.слаб.к-ти}^0 = [\text{кДж/моль}]; \\ &= (-55,9 + \Delta H_{дис.слаб.к-ти}) \end{aligned} \quad (63)$$

б) слабких основ сильними кислотами складається з тепла утворення води з йонів плюс тепло дисоціації слабого електроліту (основи):

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0 &= \Delta H_f(H_2O) + \Delta H_{дис.слаб.основи}^0 = [\text{кДж/моль}]. \\ &= (-55,9 + \Delta H_{дис.слаб.основи}) \end{aligned} \quad (64)$$

3. Під час точних розрахунків тепла нейтралізації необхідно враховувати два проміжних тепла розбавлення (розведення), так як у процесі змішування розчинів кислоти та основи відбувається зміна об'ємів як кислоти, так і основи.

3.6. Розрахунок теплового ефекту хімічних реакцій за теплом згоряння.

1. Теплом згоряння називають тепловий ефект реакції окиснення 1 моль даної сполуки за $p = \text{const}$ киснем до вищих оксидів відповідних елементів або сполук цих оксидів.

2. Для органічних сполук теплом згоряння називають тепловий ефект хімічної реакції повного згоряння даної сполуки і утворення з елементів С, Н, N, S, Cl тощо CO_2 (р), H_2O (р), N_2 (р), SO_2 (р), HCl (р) та інших відповідних сполук.

3. Тепло згоряння таких кінцевих продуктів часто приймають за такі, що дорівнюють нулю.

4. Тепло згоряння сполук, що знайдені експериментально, приводять до стандартних умов [$T = 298,15 \text{ К}$ ($t = 25^\circ\text{C}$); $p^0 = 0,101325 \text{ МПа}$ ($1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$)].

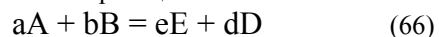
5. Тепло згоряння палива характеризує його теплотворну здатність.

6. Якщо відоме тепло згоряння всіх речовин, які беруть участь у хімічній реакції, то за ними можна розрахувати тепловий ефект самої реакції.

7. Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла згоряння вихідних речовин і сумою тепла згоряння кінцевих продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції:

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^N v_j \cdot \Delta H_{c,j}^0 - \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta H_{c,i}^0. \quad (65)$$

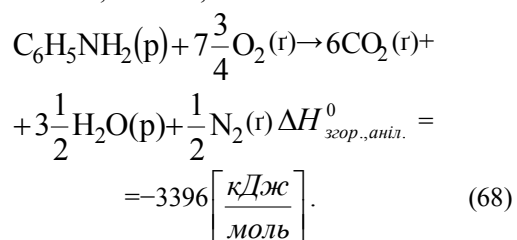
Так, для хімічної реакції:



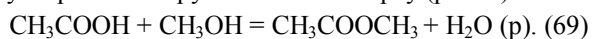
тепловий ефект дорівнює:

$$\Delta H_0^0 = (a\Delta H_{c,A}^0 + b\Delta H_{c,B}^0) - (e\Delta H_{c,E}^0 + d\Delta H_{c,D}^0). \quad (67)$$

8. Так, стандартне тепло згоряння аніліну (р) є тепловий ефект хімічної реакції за $p^0 = 0,101325 \text{ МПа}$; $T^0 = 298,15 \text{ К}$:



9. Приклад схеми розрахунків для реакції утворення естеру з кислоти і спирту (рис. 5):



Для H_2O , як кінцевого продукту реакції згоряння, приймають:

$$\Delta H_{c,H_2O}^0 = 0. \quad (70)$$

Тепловий ефект реакції (69):

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{c,CH_3COOH}^0 + \Delta H_{c,CH_3OH}^0 + \Delta H_{c,CH_3COOCH_3}^0; \quad (71)$$

$$CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H_{c,CH_3COOH}^0; \quad (72)$$

$$CH_3OH + 1\frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H_{c,CH_3OH}^0; \quad (73)$$

$$\begin{aligned} CH_3COOCH_3 + H_2O + 3\frac{1}{2}O_2 &= 3CO_2 + 4H_2O, \\ \Delta H_{c,CH_3COOCH_3}^0. \end{aligned} \quad (74)$$

Схема цього хімічного процесу приведена на рис. 5.

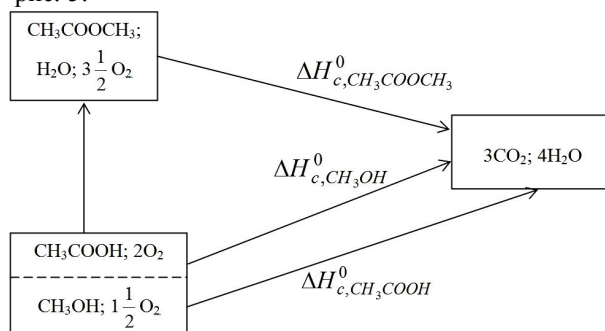


Рис. 5. Схема процесу згоряння з утворенням естеру з кислоти та спирту.

Використані літературні джерела інформації

1. С.А. Балезин, Практикум по физической и коллоидной химии (Просвещение, Москва, 1972).
2. О.В. Білий, Л.М. Біла, Фізична і колоїдна хімія (Вища школа, Київ, 1981).
3. В.М. Глазов, Основы физической химии (Высшая школа, Москва, 1981).
4. В.І. Гомонай, Фізична та колоїдна хімія. Підручник (Нова книга, Вінниця, 2007).
5. В.И. Горшков, И.А. Кузнецов, Физическая химия (Издательство Московского университета, Москва, 1986).
6. К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова, Физическая и коллоидная химия (Высшая школа, Москва, 1990).
7. В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін., Фізична та колоїдна хімія (Прапор, Харків, 1999).
8. Л.І. Каданер, Фізична і колоїдна хімія (Вища школа, Київ, 1983).
9. В.А. Киреев, Курс физической химии (Химия, Москва, 1975).
10. Е.В. Киселева, И.В. Кудряшов, Сборник примеров и задач по физической химии (Высшая школа, Москва, 1970).
11. А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова, Фізична та колоїдна хімія. Навчальний посібник (Центр учбової літератури, Київ, 2008).
12. А.А. Равдель, А.М. Пономарев, Краткий справочник физико-химических величин (Химия, Ленинград, 1983).
13. Я.Й. Герасимов, Курс физической химии: В 2 т. (Химия, Москва, 1964).
14. В.І. Лебідь, Фізична хімія. Підручник (Фоліо, Харків, 2005).
15. П.М. Маршев, Практикум по физической и коллоидной химии (Высшая школа, Москва, 1967).
16. А.С. Мороз, А.Г. Ковальова, Фізична та колоїдна хімія (Світ, Львів, 1994).
17. Л.А. Николаев, В.А. Тулупов, Физическая химия (Высшая школа, Москва, 1967).
18. В.В. Буданов, Практикум по физической химии (Химия, Москва, 1986).
19. С.В. Горбачев, Практикум по физической химии (Высшая школа, Москва, 1974).
20. С.В. Горбачев, Практикум по физической химии (Химия, Москва, 1982).
21. И.В. Кудряшов, Практикум по физической химии (ВШ, Москва, 1986).
22. К.П. Мищенко, А.А. Равдель, Практические работы по физической химии (Химия, Ленинград, 1967).
23. К.В. Мищенко, Практические работы по физической химии (Химия, Ленинград, 1982).
24. А.Т. Стромберг, Д.П. Семченко, Физическая химия (Высшая школа, Москва, 1988).
25. К.В. Топчиева, Физическая химия в вопросах и ответах. Кинетика. Электрохимия (Изд-во Москв. ун-та, Москва, 1981).
26. Б.П. Никольский, Физическая химия (Химия, Ленинград, 1987).
27. Л.Б. Цветкова, Фізична хімія: теорії і задачі: Навч.посібник (Магнолія 2006, Львів, 2008).
28. В.Л. Чумақ, С.В. Іванов, Фізична хімія. Підручник (Книжкове вид-во НАУ, Київ, 2007).
29. П. Эткинс, Физическая химия (Мир, Москва, 1980).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Кузишин Ольга Василівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.