

## ТЕРМОХЕМІЯ. РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ

*Основні означення. Закон Гесса. Розрахунок теплових ефектів. Розрахунок теплових ефектів хемічних 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 хемічної реакції за теплом згоряння.*

### 5.1. ОСНОВНІ ОЗНАЧЕННЯ

- **Термохемія** – розділ хемічної термодинаміки, в якому розглядається застосування першого начала термодинаміки для різних хемічних і фізико-хемічних процесів, а саме:

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

- У процесі хемічних реакцій кількість молей **вихідних речовин  $n_1$**  може **не дорівнювати** кількості молей продуктів реакції  **$n_2$** :  $n_1 \neq n_2$ . Наприклад, для хемічної реакції



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

Або при випаровуванні рідини змінюється концентрація розчиненої речовини в рідині.

- Хемічні реакції та інші фізико-хемічні процеси протікають

а) при  $p, T = \text{const}$ :

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + p dV \quad (5.2)$$

де  $p dV$  – робота розширення:

$$L_{p,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T = p \Delta V \quad (5.3)$$

де  $\Delta n = |n_2 - n_1|$  – зміна кількості молей.

$$Q_{p,T,1 \rightarrow 2} = \Delta U_{\kappa}(\Delta T) + \Delta U_{\pi}(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T. \quad (5.4)$$

Для реальних газів

$$Q_{p,T,1 \rightarrow 2} = \Delta U_{\pi}(\Delta V) + \Delta n R_{\mu} T. \quad (5.5)$$

Для ідеальних газів

$$Q_{p,T,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T. \quad (5.6)$$

б) при  $V, T = \text{const}$

$$Q_{V,T,1 \rightarrow 2} = \Delta n R_{\mu} T \quad (5.7)$$

- Якщо при хемічній реакції або іншому фізико-хемічному процесі  $n=\text{const}$  і виконується робота розширення, то при  $V=\text{const}$  з першої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU; \quad (5.8)$$

$$Q_{V, 1 \rightarrow 2} = \Delta U. \quad (5.9)$$

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

$$\delta Q = dH, \quad (5.10)$$

$$Q_{p, 1 \rightarrow 2} = \Delta H. \quad (5.11)$$

Тут  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  – теплові ефекти реакцій при  $V=\text{const}$  і  $p=\text{const}$  відповідно.

- **Тепловим ефектом** хемічної реакції та інших фізико-хемічних процесів називають кількість енергії, що виділяється або поглинається у формі тепла при необоротному протіканні хемічної реакції або інших фізико-хемічних процесів, коли єдиною роботою є термодинамічна робота, а температура вихідних речовин і продуктів реакції однакові:

- для  $V=\text{const}$ , це є  $\Delta U$ ;

- для  $p=\text{const}$ , це є  $\Delta H$ .

- Для газів ( $\tau$ )  $\Delta U$  і  $\Delta H$  пов'язані співвідношенням  $H=U + pV$ , тоді

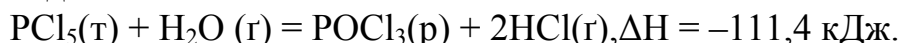
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ при } p, T=\text{const}, \quad (5.12)$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \text{ при } V, T=\text{const}. \quad (5.13)$$

- Для конденсованих систем ( $p$ ), ( $\tau$ ):

$$Q_p \approx Q_v; \Delta H \approx \Delta U. \quad (5.14)$$

- Для запису термохімічної реакції (процесу) вказують на агрегатний стан вихідних речовин і продуктів реакції та тепловий ефект реакції, наприклад:



При цьому знак « $\rightarrow$ » для  $\Delta H$  говорить, що хемічна реакція або фізико-хемічний процес йде з виділенням тепла, а « $+$ » – з поглинанням тепла.

У зв'язку з тим, що  $n_1 \neq n_2$ , розмірність теплового ефекту реакції (процесу) записують у кДж, а не кДж/моль.

- Величини  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  залежать від  $p$ ,  $T$ , стану вихідних речовин і продуктів реакції:

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

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

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

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

- Щоби стандартизувати (нормалізувати, табулювати) термодинамічні величини (параметри і функції), приймають ці величини при певному тиску  $p^0$  і температурі  $T^0$  і для певного агрегатного стану, тобто зводять термодинамічні величини до певних умов  $\Delta U^0$ ,  $\Delta H^0$ . У термохімії стандартними (нормалізованими) умовами є:

- **стандартний (нормалізований) тиск**

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

- **стандартна (нормалізована) температура**  
 $t^0=25^\circ\text{C}(T^0=298,15\text{ K})$ .
- **стандартний агрегатний стан** речовини – стабільна модифікація при даних умовах. Наприклад, вуглець має стандартний стан – модифікацію графіту при  $p^0, T^0$  (гексагональна модифікація); сірка – ромбічна модифікація при  $p^0, T^0$ .
- **стандартний розчин** – розчин з концентрацією, в якому активність розчиненої речовини дорівнює одиниці при  $p^0, T^0$ ;
- **стандартний газ** – ідеальний газ при  $p^0, T^0$  і т.ін.

## 5.2. ЗАКОН ГЕССА

### Формулювання закону Гесса:

1. Антуан Лавуазьє і П'єр Лаплас (1780 р.): кількість тепла, що поглинається при розкладі сполуки дорівнює кількості тепла, що виділяється при її утворенні при однакових умовах.
2. Герман Гесс (1840 р.): сумарний тепловий ефект хемічної реакції при  $p=\text{const}$  дорівнює  $\Delta H$ , а при  $V=\text{const}$  –  $\Delta U$  і залежить від начального і кінцевого стану системи, і не залежить від проміжних стадій і шляхів переходу.
3. Закон Гесса у сучасному означенні: тепловий ефект хемічної 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  $H$  і  $U$  є функціями термодинамічного стану.
5. Загальна схема пояснення закону Гесса приведена на рис. 5.1.

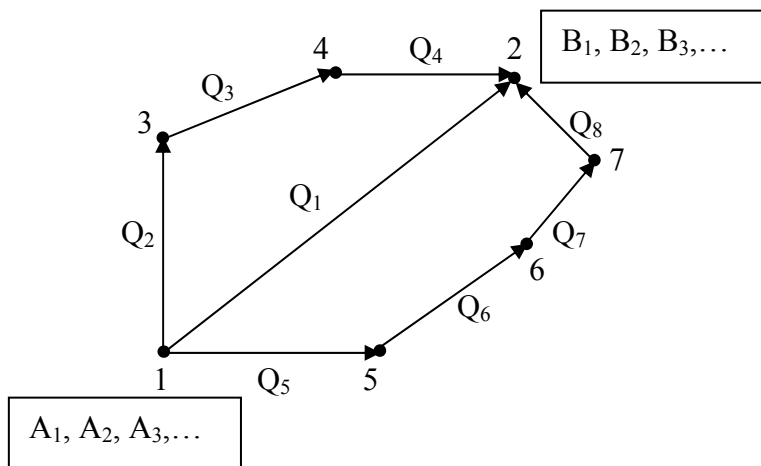
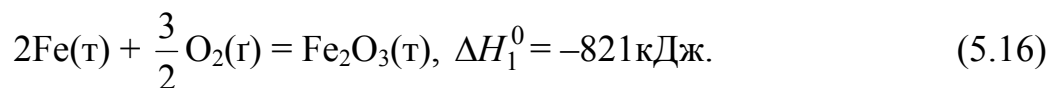


Рис. 5.1. Загальна схема до закону Гесса за шляхами переходу системи:  
 $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ ;  $1 \rightarrow 2$ ;  $1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 2$ .

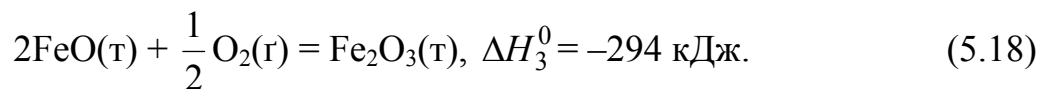
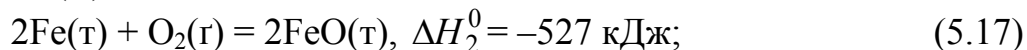
На рис. 5.1:  $A_1, A_2, A_3, \dots$  – вихідні речовини реакції;  
 $B_1, B_2, B_3, \dots$  – кінцеві продукти реакції.

$$\text{Тоді } Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8. \quad (5.15)$$

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



Реакція (5.16) може бути здійснена з утворенням проміжних продуктів FeO (II):



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = (-527) + (-294) = -821 \text{кДж}. \quad (5.20)$$

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

За схемою (рис. 5.2), що ілюструє закон Гесса,  $\Delta H_f(\text{CO})$  можна розрахувати, знаючи, що тепло згоряння CO [ $\Delta H_c(\text{CO})$ ] і C [ $\Delta H_c(\text{C})$ ] до  $\text{CO}_2$  при  $T=298,15 \text{ К}$  дорівнюють відповідно  $(-282,99) \text{ кДж/моль}$  і  $(-393,32) \text{ кДж/моль}$  відповідно. Розглянемо два шляхи утворення  $\text{CO}_2$ : з графіту при безпосередньому згорянні його і при проміжному утворенні CO (рис. 5.2).

За законом Гесса загальний тепловий ефект обох шляхів переходу однаковий, тому знаходимо:

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

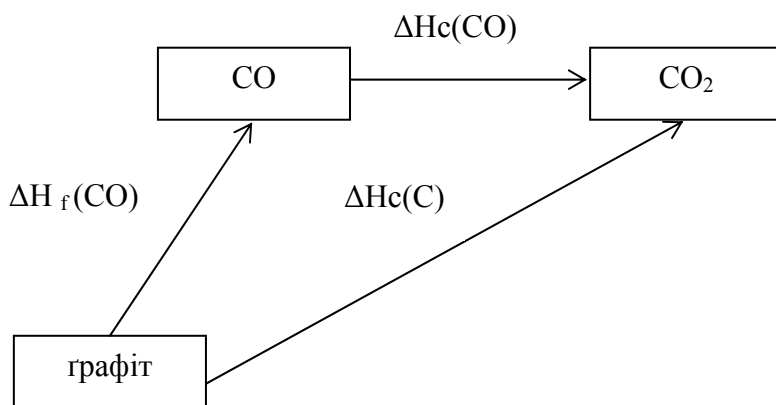


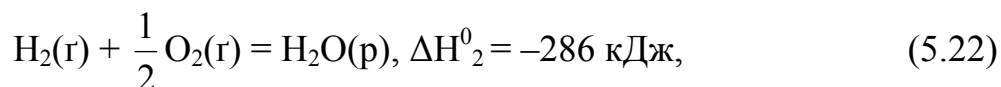
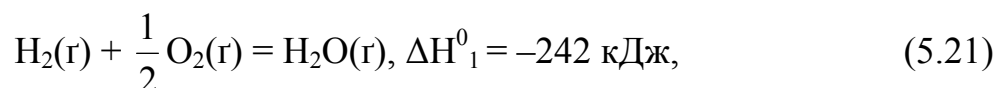
Рис. 5.2. Шляхи утворення  $\text{CO}_2$  з графіту

**7.** Обмеження застосування закону Гесса для розрахунку теплових ефектів.

- 1) Закон є точним лише для процесів  $V=\text{const}$  ( $\Delta U$ ) і  $p=\text{const}$  ( $\Delta H$ ).
- 2) Закон є правдивим, якщо для кількох процесів (шляхів переходу) будуть однакові початкові і кінцеві стани, а саме:
  - однаковий хемічний склад;
  - однакові умови існування ( $p, T, \dots$ );

- однакові агрегатні і фазові стани (між (г) і (р) є різниця тепла на випаровування або конденсацію; між (г) і (т) є різниця тепла на перегін або деперегін; між (р) і (т) є різниця тепла на топлення або твердіння).

Наприклад:



Різниця на випаровування:

$$\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 = -(286 - 242) = Q_{\text{випар.}} = -44 \text{ кДж.}$$

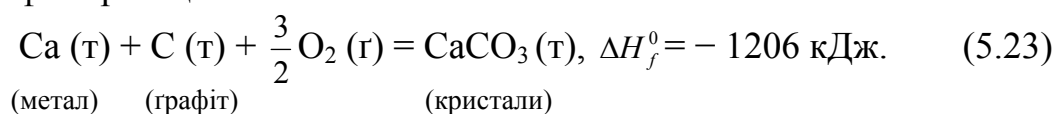
- для кристалічних тіл – однакова кристалічна модифікація;
- для високодисперсних тіл – однакова ступінь дисперсности;
- однаковий чистий вигляд в твердому стані чи в розчині.

### 5.3. РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ

#### 5.3.1. Розрахунок теплових ефектів хемічних реакцій за теплом утворення сполук

1. Термохемія дозволяє зробити розрахунок теплових ефектів процесів – хемічних реакцій, розчинення, випаровування, перегону, кристалізації тощо.
2. Розрахунок теплових ефектів хемічних реакцій на основі закону Гесса проводять за теплом утворення і теплом згоряння сполук.
3. **Теплом утворення** називають тепловий ефект хемічної реакції утворення даної сполуки з простих речовин (1 моля сполуки як одиниці кількості речовини):  $\Delta H_f$ .
4. При цьому тепло утворення простих речовин ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) приймають таким, що дорівнює нулю.
5. У зв'язку з тим, що тепловий ефект хемічних реакцій залежить від умов проведення (Т, р), прості речовини розглядаються в тому агрегатному стані і у тій модифікації, в яких вони є стабільними при **стандартних** (нормованих) умовах: певна модифікація,  $T^\circ$ ,  $p^\circ$ .
6. Тепло утворення, що розраховане для стандартних умов носить назву **стандартного**(нормованого).

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



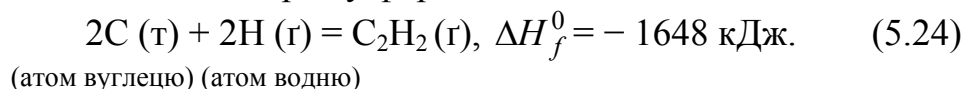
Тут  $\Delta H_f$  – тепло утворення  $\text{CaCO}_3$  (т).

Такі хемічні реакції переважно практично нездійснені, але їх теплові ефекти застосовують як допоміжні при розрахунках величин тепла утворення інших речовин. Тепло утворення можна віднести до будь-якої кількості речовини (моль, кг, м<sup>3</sup>).

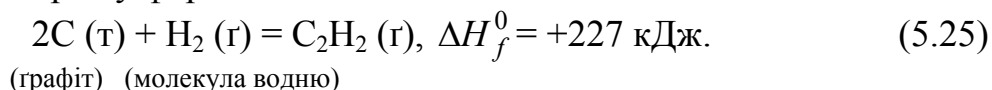
7. Необхідно розрізняти тепло утворення сполуки з простих речовин від атомарного тепла утворення сполуки. Утворення молекул з вільних атомів завжди супроводжується виділенням енергії.

При утворенні 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 вуглецю і водню супроводжується виділенням енергії у формі тепла:



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



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 моля ацетилену, вимагає:

$$(+437) + 2 \cdot (+719) = +1875 \text{ кДж.} \quad (5.26)$$

Різниця між +1875 – 1648 = +227 кДж відповідає (5.25).

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

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

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{N_2} [v_{\text{прод.}j} \cdot \Delta H_{f(\text{прод.})j}^0] - \sum_{i=1}^{N_1} [v_{(\text{вих.реч.})i} \cdot \Delta H_{f(\text{вих.реч.})i}^0], \quad (5.27)$$

де  $\Delta H^0$  – стандартний тепловий ефект хемічної реакції;

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

реакції;

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

від formation – утворення);

$V_{(прод.)j}$ ,  $V_{(вих.реч.)i}$  – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції і вихідних речовин відповідно у рівнянні хемічної реакції.

Так, для довільної хемічної реакції



де B, D – вихідні речовини;

G, R – продукти хемічної реакції;

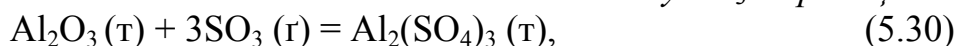
b, d, g, r – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів хемічної реакції.

Якщо  $\Delta H_{f(B)}^0$ ,  $\Delta H_{f(D)}^0$ ,  $\Delta H_{f(G)}^0$ ,  $\Delta H_{f(R)}^0$  – тепло утворення вихідних речовин і продуктів реакції відповідно, то тепловий ефект хемічної реакції при температурі T°:

$$\Delta H^0 = [g\Delta H_{f(G)}^0 + r\Delta H_{f(R)}^0] - [b\Delta H_{f(B)}^0 + d\Delta H_{f(D)}^0]. \quad (5.29)$$

Наприклад, отримання при 25 °C  $Al_2(SO_4)_3$  з кристалічного  $Al_2O_3$  (т)

і тазу  $SO_3$  за реакцією:



виходячи з тепла утворення

$$\Delta H_f^0(Al_2O_3) = -1672 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^0(SO_3) = -396 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^0[Al_2(SO_4)_3] = -3440 \text{ кДж/моль},$$

тепловий ефект хемічної реакції (5.30):

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_f^0[Al_2(SO_4)_3] - [\Delta H_f^0(Al_2O_3) + 3\Delta H_f^0(SO_3)] = -3440 - [(-1672) + (-3 \cdot 396)] = \\ &= -580 \text{ кДж}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Схема термохемічних розрахунків (рис. 5.3) хемічної реакції

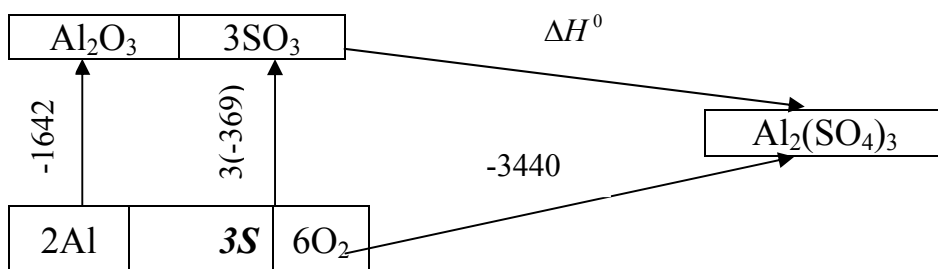
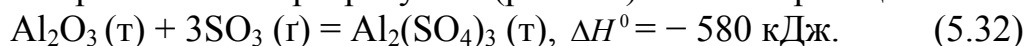


Рис. 5.3. Схема розрахунку теплового ефекту хемічної реакції (5.30)

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

- якщо  $\Delta H_{f,298}^0 < 0$ , то речовина є стійкішою, ніж прості (вихідні) речовини, з яких вона утворилася;
- якщо  $\Delta H_{f,298}^0 > 0$ , то речовина є менш стійкою, ніж прості (вихідні) речовин, з яких вона утворилася;

- наприклад, у ряду сполук ZnO, CdO, HgO стандартне тепло їх утворення дорівнює

$$\Delta H_f^0 \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -350; -260; +90,9 \text{ (відповідно)}, \text{ і в такій послідовності}$$

зменшується стійкість цих сполук.

### 5.3.2. Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану (тепло агрегатного стану)

Тепловий ефект утворення сполуки певного агрегатного стану дорівнює:

$$\Delta H_{f,1}^0 = \Delta H_{f(T)}^0 + \Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{f(p)}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0, \quad (5.33)$$

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

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

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

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

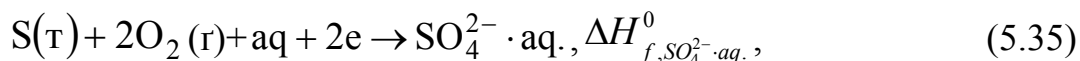
$$\Delta H_{\text{перегону}}^0 = \Delta H_{\text{топл.}}^0 + \Delta H_{\text{випар.}}^0. \quad (5.34)$$

### 5.3.3. Тепловий ефект утворення сполуки у розчині (тепло розчинення)

1. При термохемічних розрахунках хемічних реакцій в розчинах необхідно враховувати тепловий ефект процесу розчинення сполуки в даному розчиннику.
2. Тепловий ефект утворення хемічної сполуки в розчині, яка дисоціює на іони, визначається за теплом утворення йонів у розчині.

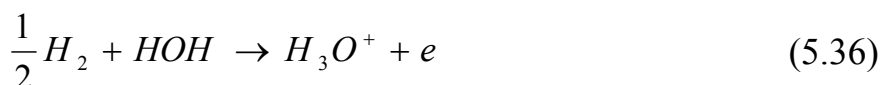
**Наприклад:**

а) тепло утворення іону  $\text{SO}_4^{2-}$  уявляє собою тепловий ефект хемічної реакції:



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

б) тепло утворення іону гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  за реакцією:



уявляє собою тепловий ефект реакції в термінах термохемічного рівняння:



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



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

$$\Delta H_{f, aq}^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_s^0 \text{ (s – від solution – розчинення)}. \quad (5.38)$$

4. **Інтегральним теплом розчинення** називають тепло, яке поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля сполуки в такій кількості розчинника, щоб утворився розчин з певною моляльністю  $m$ .

5. **Тепло розчинення твердої сполуки** з іонною кристалічною ґраткою дорівнює сумі тепла руйнування кристалічної ґратки та тепла сольватації іонів молекулами розчинника.

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

8 молей води	$\Delta H_s^0 = +3,35 \text{ кДж};$
12 молей води	$\Delta H_s^0 = 0;$
$\infty$ молей води	$\Delta H_s^0 = -17,67 \text{ кДж}.$

Тепло розчинення залежить від концентрації хемічної сполуки в розчині (рис. 5.4).

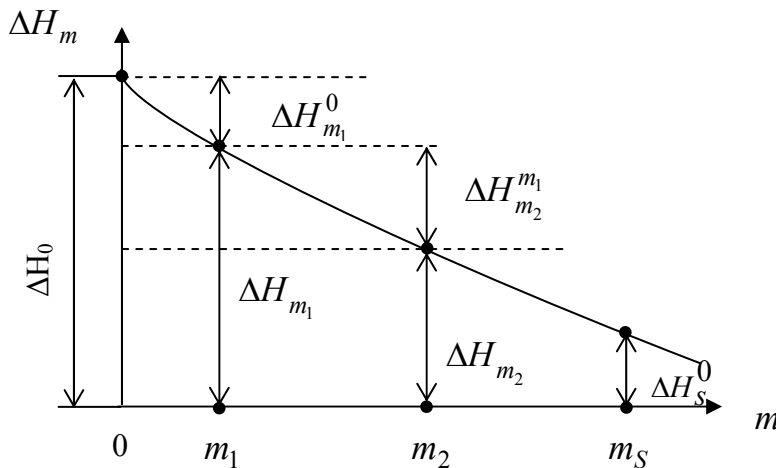


Рис. 5.4. Залежність інтегрального тепла розчинення  $\Delta H_m$  від моляльної концентрації розчину

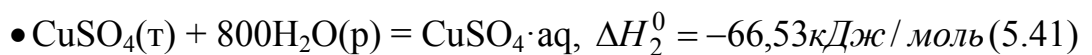
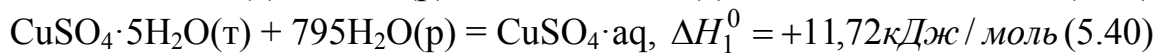
На рис. 5.4 показано залежність інтегрального тепла розчинення  $\Delta H_m$  від моляльності  $m$  розчину. Тут:

$\Delta H_0^0$  – перше інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту при розчиненні 1 моля речовини у безкінечно великій ( $\infty$ ) кількості розчинника ( $m \rightarrow 0$ ) і визначається екстраполяцією кривої  $\Delta H \sim f(m)$  до  $m=0$ ;

$\Delta H_s^0$  – повне інтегральне тепло розчинення, яке дорівнює тепловому ефекту при розчиненні 1 моля речовини в такій кількості розчинника, щоб утворився насичений розчин.

Наприклад, 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  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$  при стандартних умовах.

Розглянемо процеси, що здійснюються двома шляхами:



За законом Гесса запишемо:

$$\Delta H^0 + \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0, \quad (5.42)$$

$$\text{звідки} \quad \Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0, \quad (5.43)$$

де  $\Delta H_1^0$  – інтегральне тепло розчинення кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$  у воді;

$\Delta H_2^0$  – інтегральне тепло розчинення безводної солі  $\text{CuSO}_4(\text{т})$  у воді.

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

$$\Delta H^0 = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{кДж/моль}, \quad (5.44)$$

тобто утворення кристалогідрату йде із значним виділенням тепла.

### 5.3.4. Тепло розведення розчину

1. Додавання розчинника до розчину також супроводжується тепловим ефектом – **теплом розведення**.
2. Чим більше розведений розчин, тим тепло розведення менше.
3. Тепло розведення розраховують за інтегральним теплом розчинення.
4. Розрізняють **інтегральне** і **проміжне** тепло розведення (рис. 5.4):

**Інтегральне тепло розведення**  $\Delta H_{d,m}^0$  – тепловий ефект, який спостерігається при розведенні розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини, до безкінечного ( $\infty$ ) розведення ( $m=0$ ):

$$\Delta H_{d,m,1 \rightarrow 0}^0 = \Delta H_{d,0} - \Delta H_{d,m_1} = \Delta H_{m_1}^0 \quad (\text{рис.5.4}), \quad (5.45)$$

де  $\Delta H_{d,0} = \Delta H_0$  (рис.5.4) – інтегральне тепло розчинення 1 моля речовини у  $\infty$  кількості розчинника ( $d$  – від dilution – розведений, diluted – розбавлений);

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

• **Проміжне тепло розведення**  $\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 = \Delta H_{m_2}^{m_1}$  (рис.5.4) – тепловий ефект, який спостерігається при розведенні розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини, від концентрації  $m_2$  до  $m_1$  ( $m_2 > m_1$ ) і дорівнює різниці інтегральних теплот розчинення:

$$\Delta H_{d,m_2 \rightarrow m_1}^0 = \Delta H_{d,m_1} - \Delta H_{d,m_2} = \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2} \quad (\text{рис.5.4}). \quad (5.46)$$

• **Проміжним теплом розчинення** називають тепловий ефект, який отримують при концентруванні розчину від  $m_1$  до  $m_2$  ( $m_1 < m_2$ ):

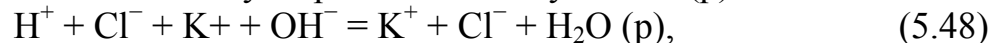
$$\Delta H_{d,m_1 \rightarrow m_2}^0 = \Delta H_{d,m_2}^0 - \Delta H_{d,m_1}^0 = \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} \quad (\text{рис.5.4}). \quad (5.47)$$

### 5.3.5. Тепло взаємодії кислоти та основи

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

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

Сталість кількостей тепла нейтралізації пов'язана з тим, що при взаємодії сильних кислот з сильними основами, які повністю дисоційовані у розбавлених водних розчинах, з іонів  $\text{H}^+$  (вірніше іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) кислоти та іонів  $\text{OH}^-$  основи утворюється молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (р):



$$\Delta H_n^0 = -55,9 \text{ кДж / моль} - \text{тепло утворення } \text{H}_2\text{O} \text{ з іонів.}$$

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

Тепло дисоціації залежить від тепла, що поглинається при розпаді 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):

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_{\text{дис.слаб.к-ти}}^0 = (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слаб.к-ти}}) \text{ кДж/моль}; \quad (5.49)$$

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

$$\Delta H_n^0 = \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_{\text{дис.слаб.основи}}^0 = (-55,9 + \Delta H_{\text{дис.слаб.основи}}) \text{ кДж/моль}. \quad (5.50)$$

3. При точних розрахунках тепла нейтралізації необхідно враховувати два проміжних тепла розбавлення (розведення), так як при змішуванні

розчинів кислоти та основи відбувається зміна об'ємів як кислоти, так і основи.

### 5.3.6. Розрахунок теплового ефекту хемічних реакцій за теплом згоряння

1. Теплом згоряння називають тепловий ефект реакцій окиснення 1 моля даної сполуки при  $p = \text{const}$  киснем до вищих оксидів відповідних елементів або сполук цих оксидів.
2. Для органічних сполук теплом згоряння називають тепловий ефект хемічної реакції повного згоряння даної сполуки і утворення з елементів С, Н, N, S, Cl тощо  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (р),  $\text{N}_2$  (г),  $\text{SO}_2$  (г),  $\text{HCl}$  (г) 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 ( $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $p^\circ = 0,101325 \text{ МПа} = 1 \text{ атм}$ ).
5. Тепло згоряння палива характеризує його теплотворну здатність.
6. Якщо відоме тепло згоряння всіх речовин, що беруть участь у хемічній реакції, то за ними можна розрахувати тепловий ефект самої реакції.
7. Із закону Гесса витікає, що тепловий ефект хемічної реакції дорівнює різниці між сумою тепла згоряння вихідних речовин і сумою тепла згоряння кінцевих продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції:

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_j \cdot \Delta H_{c,j}^0 - \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta H_{c,i}^0 \quad (5.51)$$

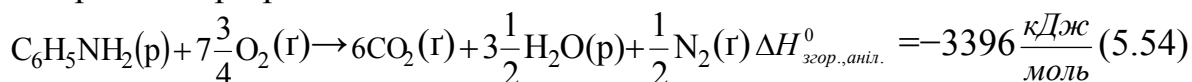
Так, для хемічної реакції



тепловий ефект дорівнює:

$$\Delta H_0^0 = (a\Delta H_{c,A}^0 + b\Delta H_{c,B}^0) - (e\Delta H_{c,E}^0 + d\Delta H_{c,D}^0). \quad (5.53)$$

8. Так, стандартне тепло згоряння аніліну (р) є тепловий ефект хемічної реакції при  $p^\circ = 1 \text{ атм}$  і  $t = 25^\circ\text{C}$ :



9. Приклад схеми розрахунків для реакції утворення естеру з кислоти і спирту (рис. 5.5):



Для  $\text{H}_2\text{O}$ , як кінцевого продукту реакції згоряння, приймають

$$\Delta H_{c,\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.$$

Тепловий ефект реакції (5.50):

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{c,CH_3COOH}^0 + \Delta H_{c,CH_3OH}^0 + \Delta H_{c,CH_3COOCH_3}^0 \quad (5.56)$$

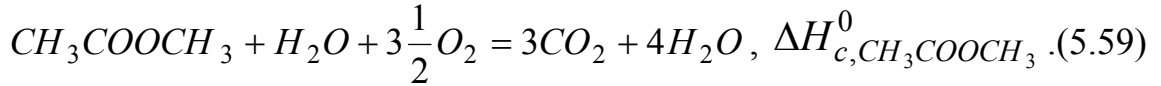
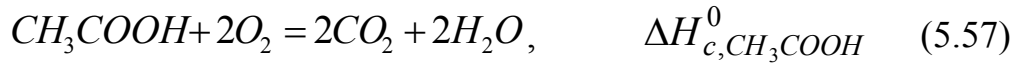


Схема процесу приведена на рис. 5.5.

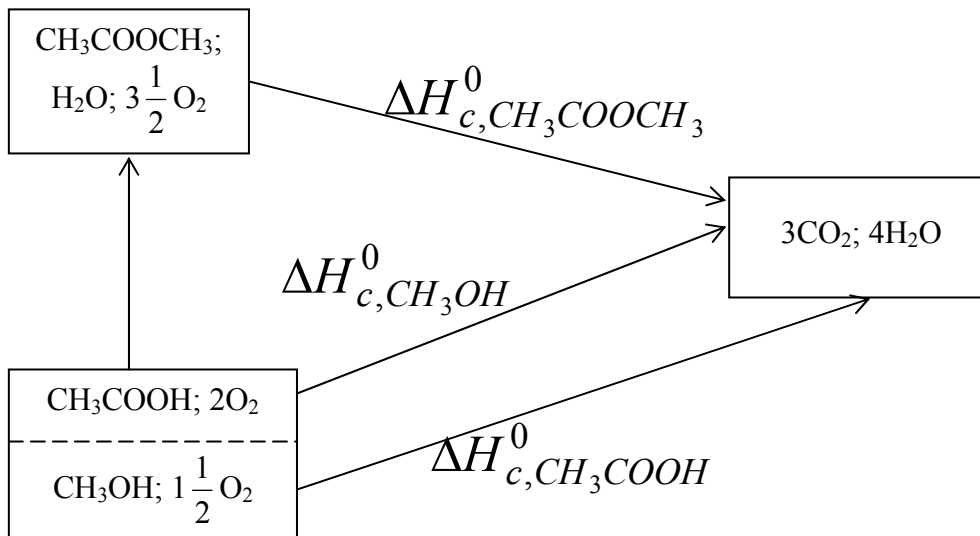


Рис. 5.5. Схема процесу згоряння з утворенням естеру з кислоти і спирту