

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет пищевых производств»

Презентация на тему  
«Термохимия. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса»

Выполнил: Дьяконова Д.А.  
Студент группы 18-ТПМ-15  
Проверил: Воронич С.С



# Содержание

- Термохимия.
  - Первое начало термодинамики. Энтальпия.
  - Закон Гесса.
  - Следствия из закона Гесса.
- 

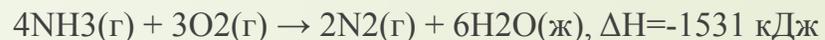
# Термохимия

**Термохимия** — раздел химической термодинамики, в задачу которого входит определение и изучение тепловых эффектов реакций, а также установление их взаимосвязей с различными физико-химическими параметрами. Ещё одной из задач термохимии является измерение теплоёмкостей веществ и установление их теплот фазовых переходов.

## Термохимические уравнения

**Термохимические уравнения реакций** - это уравнения, в которых около символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографическая модификация и в правой части уравнения указываются численные значения тепловых эффектов. Важнейшей величиной в термохимии является стандартная теплота образования (стандартная энтальпия образования). Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества называется тепловой эффект (изменение стандартной энтальпии) реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ в стандартном состоянии. Стандартная энтальпия образования простых веществ в этом случае принята равной нулю.

В термохимических уравнениях необходимо указывать агрегатные состояния веществ с помощью буквенных индексов, а тепловой эффект реакции ( $\Delta H$ ) записывать отдельно, через запятую. Например, термохимическое уравнение



показывает, что данная химическая реакция сопровождается выделением 1531 кДж теплоты, при давлении 101 кПа, и относится к тому числу молей каждого из веществ, которое соответствует стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. В термохимии также используют уравнения, в которых тепловой эффект относят к одному молю образовавшегося вещества, применяя в случае необходимости дробные коэффициенты.

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммарной энтальпией образования всех продуктов реакции и всех исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов (количества молей прореагировавших веществ). То есть, тепловой эффект химической реакции рассчитывается по общему выражению:

$$\Delta H = (\sum \Delta H_{\text{продуктов}}) - (\sum \Delta H_{\text{реагентов}})$$

Таким образом, чем устойчивее продукты реакции и чем выше внутренняя энергия исходных соединений, тем выше тепловой эффект реакции, что является прямым следствием из закона минимума энергии и максимума энтропии. Для расчетов тепловых эффектов реакций в стандартных условиях используют стандартные энтальпии образования соединений, взятые из справочных таблиц.

# Первое начало термодинамики.

## Энтальпия

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается во всех отраслях человеческой жизнедеятельности. Ни одно из его следствий не противоречит опыту. Закон сохранения и превращения энергии вполне согласуется с философским положением о неуничтожимое движения.

Более того, формы движения материи могут изменяться, чему соответствует изменение и видов энергии. Переходы энергии могут быть самыми разнообразными. В зависимости от характера движения частиц, участвующих в передаче энергии, выделяют две группы: в том случае, когда энергия передается путем хаотического движения частиц тела, будем говорить о передаче *теплоты*, если же энергия передается путем согласованного, упорядоченного движения таких частиц, будем считать, что совершается *работа*.

*Количество теплоты* является мерой энергии, переданной путем беспорядочного движения частиц системы.

Мерой энергии, переданной путем упорядоченного движения таких частиц, является *работа*.

*Внутренняя энергия* термодинамической системы равна сумме кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих данную систему (без учета кинетической и потенциальной энергии системы в целом). Если система представляет собой твердое тело, то внутренняя энергия этого тела включает энергию молекул, атомов, электронов, составляющих данное тело, но не содержит кинетической энергии всего тела, связанной с движением этого тела как целого.

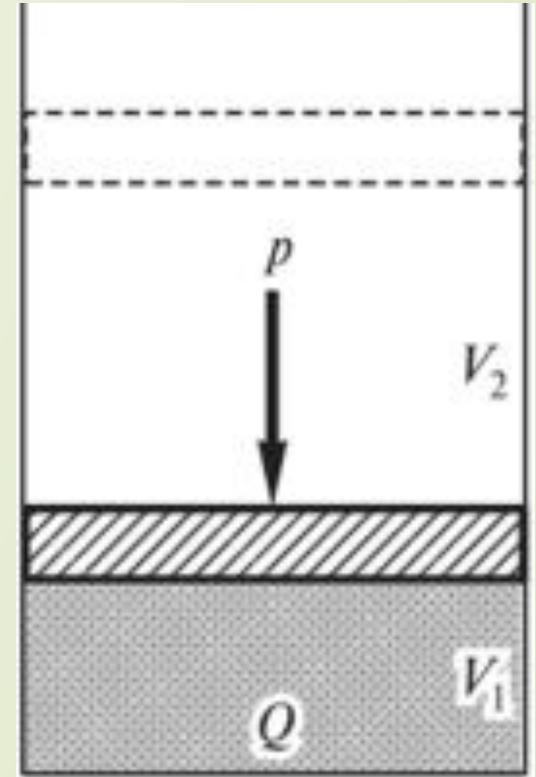


Рис1. Термодинамическая система

# Первое начало термодинамики.

## Энтальпия

Приведенные понятия опираются на представления о молекулярной структуре вещества, что соответствует современному пониманию. Однако эти определения не являются термодинамическими, так как классическая термодинамика не использует сведений о строении вещества, а базируется на формальных понятиях теплоты, работы и внутренней энергии.

Рассмотрим термодинамическую систему с внутренней энергией  $U$ . Простейшая термодинамическая система представляет собой сосуд (рис. 1), в который помещен газ, закрытый поршнем. При подводе к сосуду теплоты  $Q$  газ нагревается, внутренняя энергия  $U$  увеличивается и газ расширяется. Значит, совершается работа  $A$ .

Будем считать теплоту  $Q$  и работу  $A$  положительными, если теплота подводится к данной системе от окружающих тел, а работа совершается системой против внешних сил. В этом случае первый закон термодинамики имеет следующую формулировку: *подведенная к системе теплота  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Соответствующие величины будем считать отрицательными при переходе теплоты от системы к окружающим телам или при совершении внешними силами работы над системой.

Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A.$$

Здесь  $Q$  — теплота, подведенная к системе или отведенная от системы;  $\Delta U = U_2 - U_1$  — изменение внутренней энергии, где  $U_1$  и  $U_2$  — внутренняя энергия системы в начале и в конце процесса.

Отсюда следует термодинамическое определение внутренней энергии. **Внутренней энергией** называется величина, приращение которой в каком-либо процессе равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной над ней.

# Первое начало термодинамики.

## Энтальпия

Внутренняя энергия является функцией состояния, так как состояние системы характеризуется заданными параметрами и потому определяется средними энергиями ее частиц, следовательно, и их суммой, т.е. внутренней энергией. Справедливость данного заключения вытекает из первого закона термодинамики, в соответствии с которым в круговом процессе, когда система возвращается в первоначальное состояние, сообщенная системе теплота и совершаемая ею работа должны быть равны. Иными словами, при совершении кругового процесса внутренняя энергия принимает первоначальное значение, т.е. определяется состоянием системы и является функцией состояния.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, которые выражают одну и ту же суть — неуничтожимость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных ее видов друг в друга:

- если в каком-либо процессе энергия определенного вида исчезает, то взамен появляется энергия другого вида в эквивалентном количестве;
- полный запас энергии изолированной системы постоянен;
- вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможна такая периодически действующая машина, которая давала бы работу в количестве большем, чем количество сообщенной извне энергии.

Для процессов, где изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало в случае, когда совершается только работа расширения, уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$\delta Q = dU + p dV,$$

где  $\delta Q$  — бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой;  $dU$  — бесконечно малое приращение внутренней энергии системы;  $p$  — давление;  $dV$  — бесконечно малый объем (элементарный объем).

Для процесса, идущего при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) т.е. изобарного процесса, интегрируя уравнение первого закона, получаем:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1).$$

# Первое начало термодинамики.

## Энтальпия

Для изобарных процессов используют понятие энтальпии  $H$ . Из предыдущего выражения получаем:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Из уравнения видно, что теплота, поглощаемая при постоянном давлении, равна приросту энтальпии  $\Delta H$  и не зависит от пути процесса.

Тогда

$$dH = dU + pdV.$$

Значит, энтальпию можно определить как **тепловой эффект** (с соответствующим знаком) процесса, идущего при постоянном давлении.

Обнаружить существенное различие между величинами внутренней энергии и энтальпии можно только в газообразных системах. В системах, в состав которых входят твердые или жидкие вещества, величины  $U$  и  $H$  имеют практически одинаковые значения. Если в ходе процесса внутренняя энергия и энтальпия возрастают,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  принято считать положительными.

Изменение энтальпии  $\Delta H$  химической реакции определяют как разность изменения энтальпий продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{продуктов}} - \Delta H_{\text{исх. в-в}}.$$

Если тепловой эффект реакции отрицателен, изменение энтальпии считается положительным, т.е. реакция **эндотермическая**. Если в ходе процесса тепловая энергия выделяется (реакция **экзотермическая**), то изменение энтальпии отрицательно. Значит, тепловой эффект и изменение энтальпии имеют противоположные знаки:

Для изучения процессов, протекающих при постоянном объеме ( $\Delta H = -Q_p$ , **изохорных процессов**), используют внутреннюю энергию  $U$ :

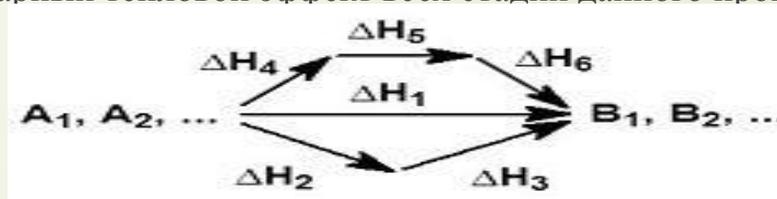
$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1.$$

# Закон Гесса

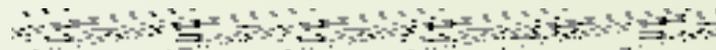
**Закон Гесса** — основной закон термохимии, который формулируется следующим образом:

*Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.*

Иными словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же, независимо от того, протекает ли данное химическое превращение в одну или в несколько стадий (при условии, что температура, давление и агрегатные состояния веществ одинаковы). Например, окисление глюкозы в организме осуществляется по очень сложному многостадийному механизму, однако суммарный тепловой эффект всех стадий данного процесса равен теплоте сгорания глюкозы.



На рисунке приведено схематическое изображение некоторого обобщенного химического процесса превращения исходных веществ  $A_1, A_2, \dots$  в продукты реакции  $B_1, B_2, \dots$ , который может быть осуществлен различными путями в одну, две или три стадии, каждая из которых сопровождается тепловым эффектом  $\Delta H_i$ . Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:



Закон открыт русским химиком Г. И. Гессом в 1841 г.; он является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных химических процессов; для этого обычно используют ряд следствий из него.

# Следствия из закона Гесса

Анализ закона Гесса позволяет сформулировать следующие следствия:

Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования конечных и начальных участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.конечн}} - \sum \Delta H_{\text{обр.нач}}$$

Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий сгорания начальных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{сгор.нач}} - \sum \Delta H_{\text{сгор.конечн}}$$

Энтальпия реакции равна разности сумм энергий связей  $E_{\text{св}}$  исходных и конечных реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов.

В ходе химической реакции энергия затрачивается на разрушение связей в исходных веществах ( $\sum E_{\text{исх}}$ ) и выделяется при образовании продуктов реакции ( $-\sum E_{\text{прод}}$ ). Отсюда

$$\Delta H^{\circ} = \sum E_{\text{исх}} - \sum E_{\text{прод}}$$

Следовательно, экзотермический эффект реакции свидетельствует о том, что образуются соединения с более прочными связями, чем исходные. В случае эндотермической реакции, наоборот, прочнее исходные вещества.

При определении энтальпии реакции по энергиям связей уравнение реакции пишут с помощью структурных формул для удобства определения числа и характера связей.

Энтальпия реакции образования вещества равна энтальпии реакции разложения его до исходных веществ с обратным знаком.

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$

Энтальпия гидратации равна разности энтальпий растворения безводной соли ( $\Delta H^{\circ}_{\text{раств.б/с}}$ ) и кристаллогидрата ( $\Delta H^{\circ}_{\text{раств.крст}}$ ).

# Следствия из закона Гесса

Из вышесказанного видно, что закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям.

Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):

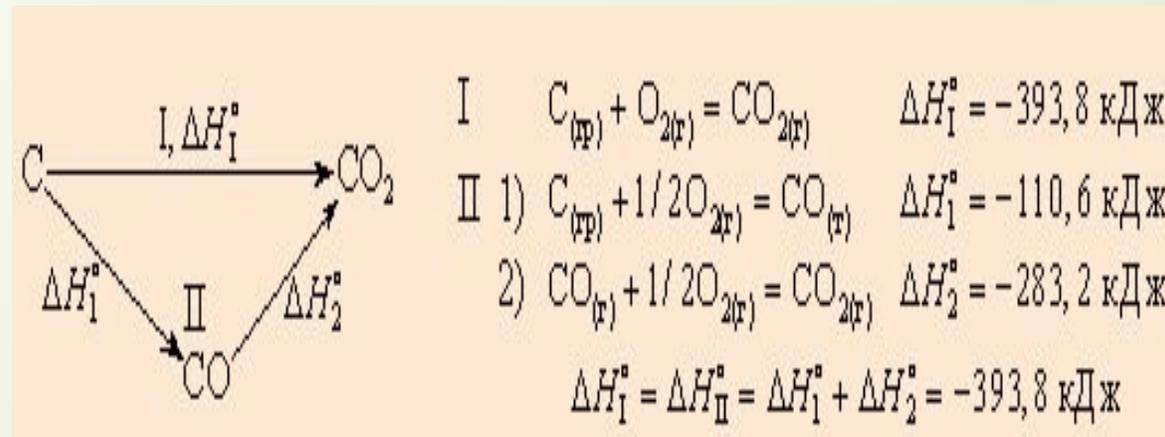


Рисунок 1.1

Энтальпия первого пути равна сумме энтальпий отдельных стадий второго пути

# Следствия из закона Гесса

- Эти термохимические реакции можно представить в виде энтальпийных диаграмм. Естественно, за начало следует принять стандартные состояния простых веществ, энтальпии которых равны нулю. Образование сложных веществ (СО и СО<sub>2</sub>) сопровождается понижением энтальпии системы.

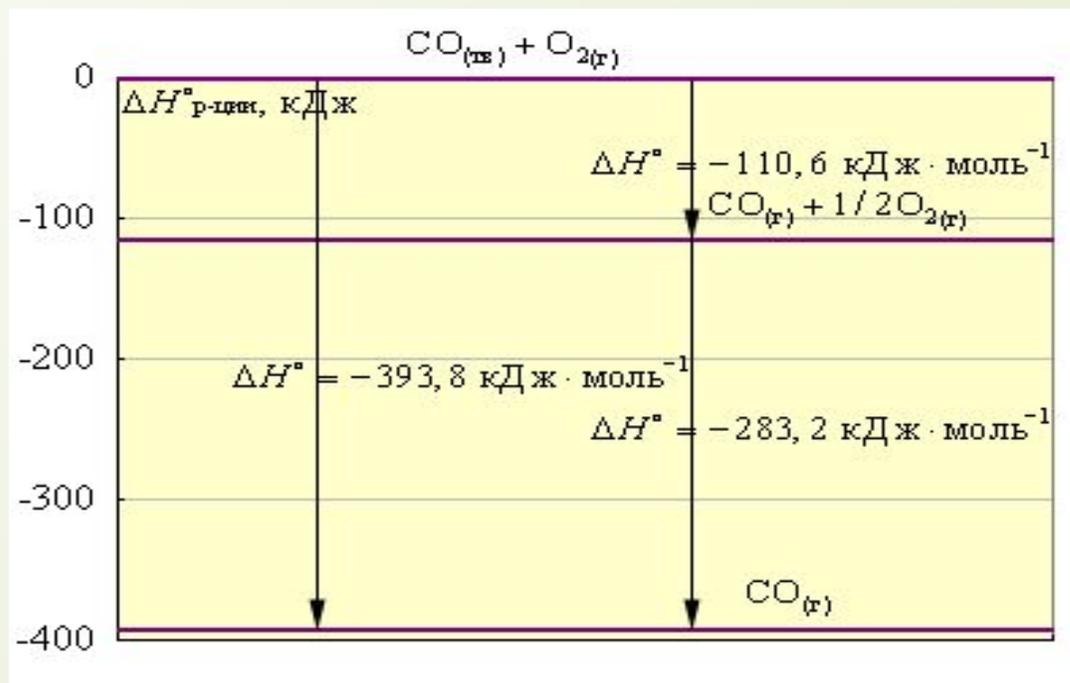


Рисунок 1.2

Энтальпийная диаграмма C + O<sub>2</sub>