

# Законы химической термодинамики. Часть 1

Физическая и коллоидная химия

- *Химическая термодинамика.*
- *Фазовые равновесия. Учение о растворах.*
- *Электрохимия.*

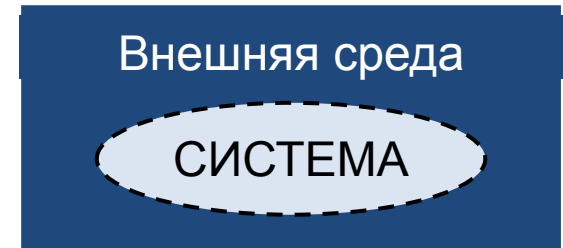
«Физическая химия — *кинетика.*  
наука, которая должна *опытные явления.*  
на основании *э систем. Коллоидное состояние вещества.*  
положений и опытов *высокомолекулярных соединений.*  
физических объяснить  
причину того, что  
происходит через  
химические операции  
в сложных телах».

М.В. Ломоносов

# 1. Основные понятия термодинамики.

## Термодинамические системы, величины, процессы

*Термодинамическая система* - тело или группа тел, отделенные границами раздела от внешней среды.



- *Изолированная* - не обменивается со средой ни веществом, ни энергией.
- *Закрытая* - не обменивается веществом, но может обмениваться энергией.
- *Открытая* - может обмениваться со средой и веществом, и энергией.



*Гомогенная* система - т/д свойства одинаковы во всем объеме.

(одна фаза).

*Гетерогенная система* - состоит из нескольких фаз отделенных друг от друга границами раздела.

*Фаза* - совокупность всех частей системы с одинаковым составом и свойствами



5

*Состояние системы* - совокупность физических и химических свойств

Свойства системы количественно выражаются *т/д величинами*.

$$m (\text{общ}) = m_1 + m_2$$



$$T (\text{общ}) \neq T_1 + T_2$$

- *Экстенсивные* – пропорциональные массе (V, энергия и т.п.)
- *Интенсивные* – независимые от массы (T, P, C, удельные и мольные величины).

# Термодинамические величины



*Функции состояния* –  
зависят от состояния  
системы  
(начального и конечного) ,  
не зависят от того как  
происходили изменения в (не  
зависят от пути),  
Раб. расширения  $PdV$ ,  $Q_p$ ,  $Q_v$ ,  
 $H$ ,  $S$ ,  $G$ .

Их изменение в

элементарном процессе :  $dQ_p$ ,  
 $dQ_v$ ,  $dH$ ,  $dS$ ,  $dG$   
элементарный процесс- вызван бесконечно малым  
изменением т/д величины .

*Функции процесса* –  
зависят от пути.

В общем случае работа  $W$ ,  
теплота  $Q$   
Их изменение в  
элементарном процессе :  
 $\delta W$ ,  $\delta Q$

*Самопроизвольные процессы –*

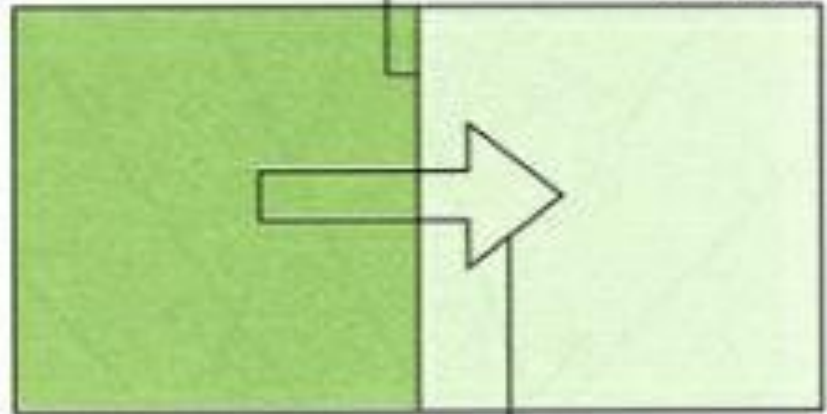
- происходят без внешних воздействий
- в результате можно получить полезную работу.
- в изолированной системе протекают до достижения равновесного состояния.

*Самопроизвольные процессы* могут быть обратимыми (максимальная работа) и необратимыми

Процессы, для протекания которых требуются затраты энергии, называют *несамопроизвольными*.

Высокая температура

Низкая температура



Энергия в виде  
теплоты

Равные температуры



**Нулевое начало  
термодинамики:**

если две системы  
находятся в *тепловом  
равновесии*, то их  
температуры равны.

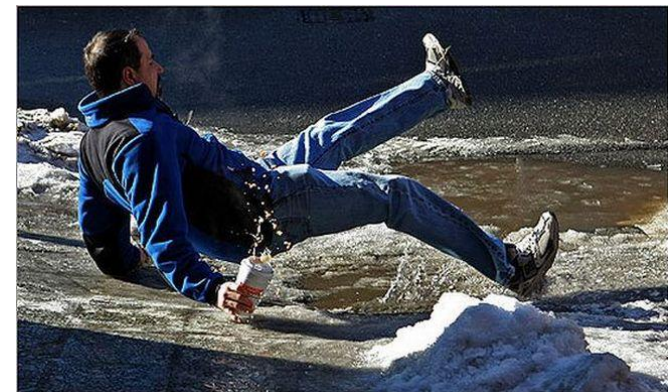


## *Равновесный процесс*

система может вернуться в исходное состояние. Поэтому равновесные процессы в Т/Д называют *обратимыми*.

Можно заставить протекать в обратном направлении, изменив один из параметров на бесконечно малую величину (испарение и конденсация, плавление и кристаллизация и т.п.)

Процесс является *неравновесным*, когда он протекает вследствие воздействия на равновесную систему. Будет проходить до тех пор, пока не наступит новое положение равновесия, т.е. он является *односторонним*.



Важнейшие процессы:

*изотермические* — при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ );

*изобарные* — при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ );

*изохорные* — при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ).

В *адиабатическом процессе* система не обменивается теплом с окружающей средой ( $Q = 0$ ).

## 2\*. Первый закон термодинамики. Теплота и работа как формы передачи энергии. Внутренняя энергия системы. Энтальпия. Теплоемкость

Первый закон (начало) Т/Д — частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к тепловым явлениям.

**Внутренняя энергия системы  $U$**  — общий запас всех видов энергии (движения молекул, атомов, межмолекулярных взаимодействий и т.д.), за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

$U$ - функция состояния.

**Формулировка 1 первого закона Т/Д** (одна их нескольких)

В любой изолированной системе запас энергии  $U$  остаётся постоянным.

Определить полный запас  $U$  невозможно

Не изолированные системы: формы передачи энергии -  
теплота  $Q$  и работа  $W$ .

## Теплота $Q$

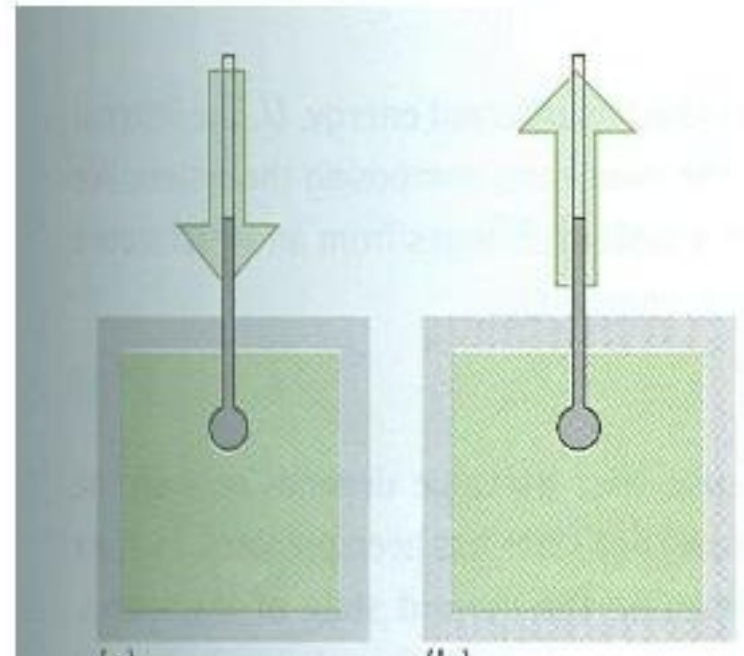
подводимая к системе считается положительной  
(эндотермический процесс),  
а отдаваемая – отрицательной (экзотермический процесс).

$Q$  в целом - функция процесса,  $\delta Q$ .

Но  $Q_p$  и  $Q_v$  – функции состояния,  $dQ_p$ ,  $dQ_v$

Единица измерения – Дж (Джоуль)

Количество теплоты,  
выделившееся или поглотившееся  
в процессе, называется  
*тепловым эффектом*.



## **Работа $W$**

Виды  $W$ : механическая (работа расширения газа), электрическая (в гальваническом элементе), и т.д.

В целом  $W$  является функцией процесса,  $\delta W$ .

Мы будем рассматривать хим. процессы, в которых совершается **только работа расширения газа** (в случае образования газа в результате реакции).

Тогда  $W_{расш} = -P\Delta V$ , в этом случае  $W$  — функция состояния,  
 $dW_{расш} = -PdV$ .

Знак минус отражает тот факт, что совершаемая системой работа соответствует уменьшению энергии системы.

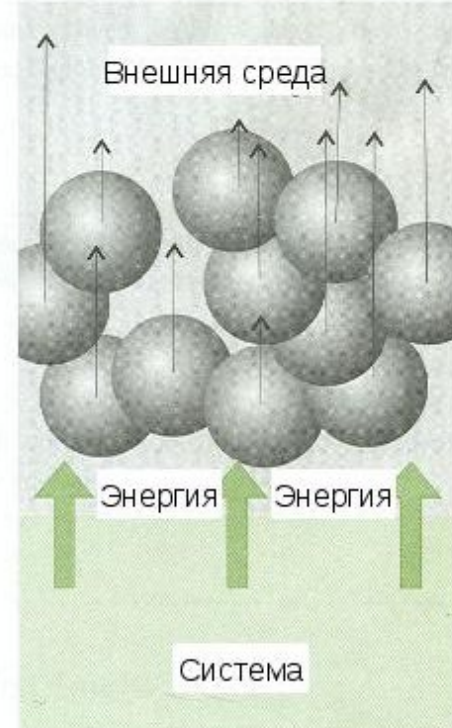
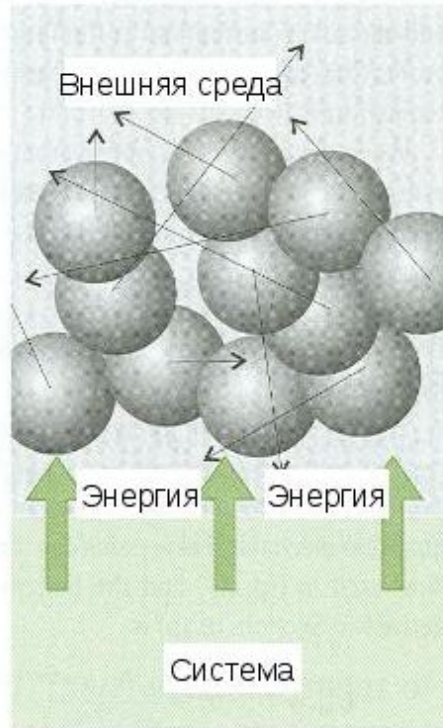
Единица измерения работы — Дж

# В чем разница между работой и теплотой?

*Обоснование на молекулярном уровне*

**Теплота** это передача энергии вследствие *хаотичного* (беспорядочного) движения молекул (теплового движения)

**Работа** это передача энергии вследствие *организованного* (упорядоченного) движения молекул.



**Формулировка 2 первого закона Т/Д** (одна их нескольких):

*Внутренняя энергия системы расходуется на выделяемое системой тепло  $Q$  и совершаемую работу  $W$*

$$\Delta U = Q + W$$

Для элементарных процессов в общем случае

$$dU = \delta Q + \delta W,$$

если совершается только работа расширения газа

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

$$dU = \delta Q - PdV.$$

**Формулировка 3 первого закона Т/Д** (одна их нескольких)

*Вечный двигатель первого рода невозможен.*

Если система производит работу, то  $U$  убывает. Значит, невозможно создать устройство, производящее работу без затраты энергии (вечный двигатель первого рода).

### 3. Теплота и работа в изобарном и изохорном процессах.

Первый закон Т/Д

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$
$$dU = \delta Q - PdV.$$

В изохорном процессе ( $V = const$ )  
объем системы не изменяется ( $dV = 0$ ).

**Работа**

$$PdV = 0.$$

$$\Delta U = Q_V$$

$$dU = \delta Q_V$$

**Теплота  $Q_V$**  затрачивается на изменение внутренней энергии.

$Q_V$  — тепловой эффект процесса при постоянном объеме.


$$Q_V = \Delta U$$



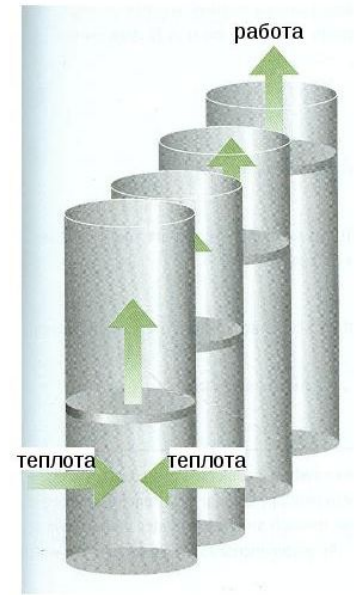
В изобарном процессе ( $P = const$ )

Работа

$$dW_{расш} = -PdV$$
$$dW_{расш} = -PdV$$

Теплота  $Q_p$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) =$$
$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$



**Энтальпия** системы  $H = (U + pV)$  - функция состояния.

Энтальпия — это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном  $P$ .

**Изменение энтальпии  $\Delta H$**  соответствует тепловому эффекту при постоянном давлении.

$Q_p$  - тепловой эффект при постоянном давлении

$$Q_p = \Delta H.$$

## связь между $Q_p$ и $Q_v$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V,$$

$$Q_v = \Delta U$$

тогда  $Q_v = Q_p - P\Delta V,$

$P\Delta V = nRT$       Работа расширения для  $n$  моль газа

$$Q_v = Q_p - nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT$$

## Зависимость теплоты от $T$

$$Q_p = n C_p (T_2 - T_1) \qquad Q_V = n C_V (T_2 - T_1).$$

$C$  [Дж/(моль·К)] - молярная теплоемкость

$C_p$  (при  $P = \text{const}$ )

$C_V$  (при  $V = \text{const}$ )

$n$  – число моль

В справочных таблицах  $C_{P298}^0$ .

## Пример

Вычислим количество теплоты, необходимое для нагревания 2 моль водяного пара от 273 до 373 К при постоянном давлении.

$$C_{p298}^0(\text{H}_2\text{O г}) = 33,56 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\begin{aligned} Q_p &= n C_{p298}^0(\text{H}_2\text{O г}) (T_2 - T_1) = \\ &= 2 \cdot 33,56 \cdot (373 - 273) = 6\,712 \text{ Дж} = 6,712 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Значения  $C_V^0$  в справочниках не приводятся

$$C_V^0 = C_P^0 \text{ (для тв. и жидк.)}$$

$$C_V^0 = C_P^0 - R \text{ (для газов!)} \quad R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$Q_V = Q_P - nRT$$

Возвращаясь к примеру с нагреванием воды:

$$\begin{aligned} Q_V &= n C_{V, (H_2O \Gamma)}^{0, 298} (T_2 - T_1) = \\ &= n (C_{P, (H_2O \Gamma)}^{0, 298} - R) (T_2 - T_1) = \\ &= 2 \cdot (33,56 - 8,31) \cdot (373 - 273) = 5\,050 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

## 4. \* Приложения первого начала термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса и следствия из него

Г.И.Гесс (1836 г.)-  
проф. Горного Института  
(Петербург)



### Закон Гесса

Тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит от пути протекания.

## *Практическое значение закона Гесса*

- позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов и реакций.

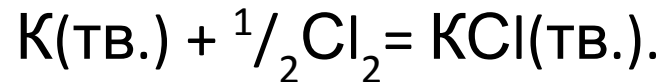
**Стандартный тепловой эффект реакции  $\Delta H_{r, 298}^0$**  – тепловой эффект реакции превращения исходных веществ при ст. условиях в конечные вещества также при ст. условиях.

Стандартные условия – 1 атм, 298 К

Стандартная теплота (энтальпия) образования  $\Delta H_{f, 298}^0$  тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, находящихся в устойчивых состояниях.

*Пример*

$\Delta H_{f, 298}^0$  KCl



$\Delta H_{f, 298}^0$  простых веществ и их соединений - в справочниках.

$\Delta H_{f, 298}^0$  простых веществ в устойчивых аллотропных модификациях равны 0.

Единицы измерения кДж/моль.



### 6. Термодинамические величины для простых веществ,

$\Delta H_f^{\circ}, 298$  — изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях;  $\Delta G_{298}^{\circ}$  — изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании гидратированных (сольватированных) ионов из простых веществ;  $S_{298}^{\circ}$  — стандартное значение энтропии;  $C_p^{\circ}$  — теплоемкость при постоянном давлении.

| № по пор.         | Вещество             | $\Delta H_f^{\circ}, 298$<br>кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$<br>дж/моль·град | Теплоемкость, дж/моль·град                           |                     |                       | $C_p^{\circ}, 298$ |
|-------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------|-----------------------|--------------------|
|                   |                      |                                       |                                   | Коэффициенты уравнения<br>$C_p^{\circ} = \varphi(T)$ |                     |                       |                    |
|                   |                      |                                       |                                   | a  | b · 10 <sup>3</sup> | c' · 10 <sup>-4</sup> |                    |
| <b>I. Простые</b> |                      |                                       |                                   |  |                     |                       |                    |
| 1                 | Ag (кр.)             | 0                                     | 42,69                             | 23,97  | 5,28                | -0,25                 | 25,48              |
| 2                 | Al (кр.)             | 0                                     | 28,31                             | 20,67  | 12,39               | —                     | 24,34              |
| 3                 | As (кр.)             | 0                                     | 35,1                              | 21,9   | 9,29                | —                     | 24,64              |
| 4                 | Au (кр.)             | 0                                     | 47,45                             | 23,68  | 5,19                | —                     | 25,23              |
| 5                 | B (кр.)              | 0                                     | 5,87                              | 6,44   | 18,4                | —                     | 11,96              |
| 6                 | Ba-α                 | 0                                     | (64,9)                            | 22,26  | 13,8                | —                     | 26,36              |
| 7                 | Ba-β                 | —                                     | —                                 | 10,45  | 29,3                | —                     | —                  |
| 8                 | Be (кр.)             | 0                                     | 9,54                              | 19,0   | 8,87                | -3,43                 | 16,44              |
| 9                 | Bi (кр.)             | 0                                     | 56,9                              | 18,79  | 22,59               | —                     | 25,52              |
| 10                | Br (г.)              | 111,84                                | 174,90                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 11                | Br <sup>-</sup> (г.) | -218,86                               | 163,38                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 12                | Br <sub>2</sub> (ж.) | 0                                     | 152,3                             | —  | —                   | —                     | 75,71              |
| 13                | Br <sub>2</sub> (г.) | 30,92                                 | 245,35                            | 37,20  | 0,71                | -1,19                 | 36,0               |
| 14                | C (алмаз)            | 1,897                                 | 2,38                              | 9,12   | 13,22               | -6,19                 | 6,07               |
| 15                | C (графит)           | 0                                     | 5,74                              | 17,15  | 4,27                | -8,79                 | 8,53               |
| 16                | Ca-α                 | 0                                     | 41,62                             | 22,2   | 13,9                | —                     | 26,28              |
| 17                | Cd-α                 | 0                                     | 51,76                             | 22,22  | 12,30               | —                     | 25,90              |
| 18                | Cl (г.)              | 121,3                                 | 165,09                            | 23,14  | -0,67               | -0,96                 | 21,84              |
| 19                | Cl <sup>-</sup> (г.) | -233,6                                | 153,25                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 20                | Cl <sub>2</sub> (г.) | 0                                     | 223,0                             | 36,69  | 1,05                | -2,52                 | 33,84              |
| 21                | Co-α                 | 0                                     | 30,04                             | 21,38  | 14,31               | -0,88                 | 24,6               |
| 22                | Cr (кр.)             | 0                                     | 23,76                             | 24,43  | 9,87                | -3,68                 | 23,35              |
| 23                | Cs (кр.)             | 0                                     | 84,35                             | —  | —                   | —                     | 31,4               |
| 24                | Cu (кр.)             | 0                                     | 33,30                             | 22,64  | 6,28                | —                     | 24,51              |
| 25                | D (г.)               | 221,68                                | 123,24                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 26                | D <sub>2</sub> (г.)  | 0                                     | 144,9                             | 27,40  | 4,30                | -0,40                 | 29,20              |
| 27                | F (г.)               | 79,51                                 | 158,64                            | —  | —                   | —                     | 22,74              |
| 28                | F <sup>-</sup> (г.)  | -259,7                                | 145,47                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 29                | Fe (г.)              | 0                                     | 202,9                             | 34,69  | 1,84                | -3,35                 | 31,32              |
| 30                | Fe-α                 | 0                                     | 27,15                             | 19,25  | 21,0                | —                     | 25,23              |
| 31                | Ga (кр.)             | 0                                     | 41,09                             | —  | —                   | —                     | 26,10              |
| 32                | Ge (кр.)             | 0                                     | 42,38                             | 23,8   | 16,8                | —                     | (28,8)             |
| 33                | H (г.)               | 217,98                                | 114,6                             | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 34                | H <sup>+</sup> (г.)  | 1536,2                                | 108,84                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 35                | H <sup>-</sup> (г.)  | 125,08                                | 108,84                            | —  | —                   | —                     | 20,79*             |
| 36                | H <sub>2</sub> (г.)  | 0                                     | 130,6                             | 27,28  | 3,26                | 0,502                 | 28,83              |
| 37                | HD (г.)              | 0,155                                 | 143,7                             | 25,93  | 4,50                | 2,80                  | 29,20              |
| 38                | Hg (ж.)              | 0                                     | 76,1                              | —  | —                   | —                     | 27,82              |
| 39                | Hg (г.)              | 60,83                                 | 174,9                             | —  | —                   | —                     | 20,79*             |

\* Теплоемкость не зависит от температуры.

\*\* Истинная теплоемкость железа:  
Температура, °К: 700, 800, 900, 1000  
дж/моль·град: 34,52, 38,62, 44,94, 57,74  
кал/моль·град: 8,25, 9,23, 10,74, 13,80

### соединений и ионов в водных растворах и в жидком аммиаке

Формулы для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице коэффициентов:

$$C_p^{\circ} = a + bT + c/T^2$$

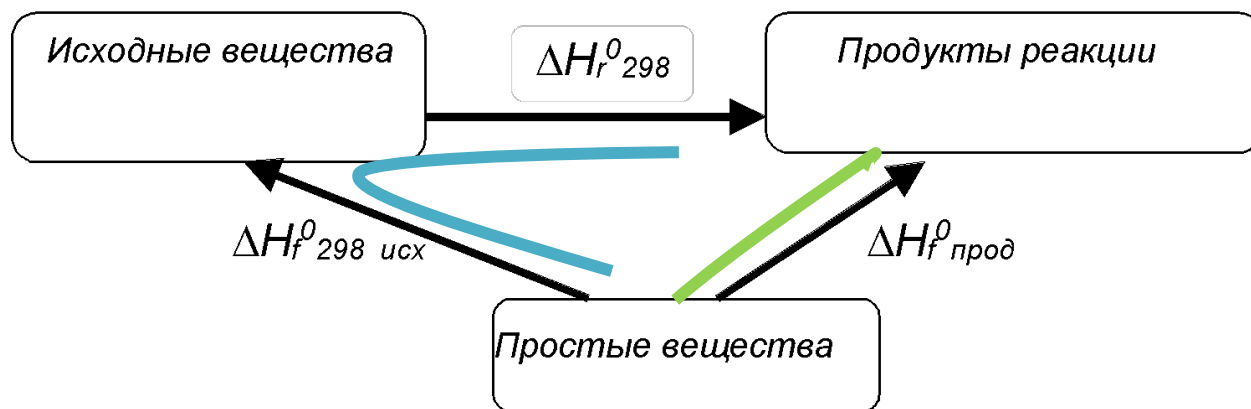
или

$$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

| № по пор.   | Вещество | $\Delta H_f^{\circ}, 298$<br>кДж/моль | $S_{298}^{\circ}$<br>дж/моль·град | Теплоемкость, кал/моль·град |   |   | Температурный интервал, °К | № по пор. |
|---|----------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|---|----------------------------|-----------|
|   |          |                                       |                                   | a                           | b | c |                            |           |
| <b>КРАТКИЙ СПРАВОЧНИК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН</b> |          |                                       |                                   |                             |   |   |                            |           |
| 1   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 73—1234                    | 1         |
| 2   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—933                     | 2         |
| 3   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1100                    | 3         |
| 4   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1336                    | 4         |
| 5   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 73—1200                    | 5         |
| 6   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—643                     | 6         |
| 7   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 43—983                     | 7         |
| 8   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1173                    | 8         |
| 9   |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—544                     | 9         |
| 10  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 10        |
| 11  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 11        |
| 12  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298                        | 12        |
| 13  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1500                    | 13        |
| 14  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1200                    | 14        |
| 15  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—2300                    | 15        |
| 16  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 73—713                     | 16        |
| 17  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 73—594                     | 17        |
| 18  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—2000                    | 18        |
| 19  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 19        |
| 20  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 73—1500                    | 20        |
| 21  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—650                     | 21        |
| 22  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1823                    | 22        |
| 23  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—303                     | 23        |
| 24  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 98—1356                    | 24        |
| 25  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 25        |
| 26  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 500—2000                   | 26        |
| 27  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298                        | 27        |
| 28  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 28        |
| 29  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 273—2000                   | 29        |
| 30  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298—700**                  | 30        |
| 31  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298                        | 31        |
| 32  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298—1213                   | 32        |
| 33  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 33        |
| 34  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 34        |
| 35  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 35        |
| 36  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298—3000                   | 36        |
| 37  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 500—2000                   | 37        |
| 38  |          |                                       |                                   |                             |   |   | 298                        | 38        |
| 39  |          |                                       |                                   |                             |   |   | —                          | 39        |

## 1 следствие

Тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_{r, 298}^0$  равен разности сумм  $\Delta H_{f, 298}^0$  продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты



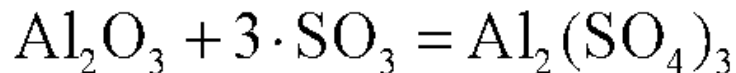
$$\Delta H_{r, 298}^0 = \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *прод* } - \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *исх* }$$

$$\Delta H_{r, 298}^0 = \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *прод* } - \sum v \Delta H_{f, 298}^0 \text{ *исх* }$$

*исх*

### Пример

Определим стандартный тепловой эффект реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме



$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298} \text{ кДж/моль} \quad -1675 \quad -395,2 \quad -3434,0$$

Учитывая стехиометрические коэффициенты

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3 \Delta H_f^{\circ}{}_{298}(\text{SO}_3)) = \\ &= -3434,0 - (-1675,0) - 3 \cdot (-395,2) = \\ &= -573,4 \text{ кДж/моль} = -573400 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Это экзотермическая реакция.

$$Q_V = \Delta U_r^{\circ}{}_{298} = \Delta H_r^{\circ}{}_{298} - nRT$$

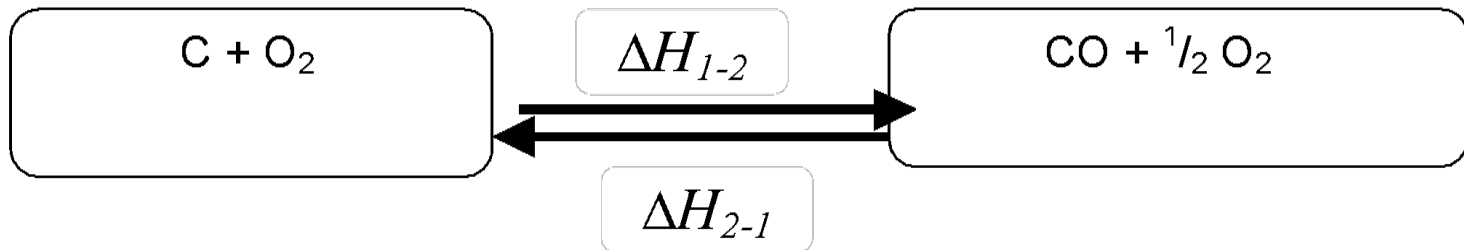
Газом является только оксид серы:

$$n = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} = 0 - (0 + 3) = -3 \text{ (моль)}.$$

$$Q_V = -573400 - (-3) \cdot 8,31 \cdot 298 = -565\,970 \text{ Дж/моль} = -566,0 \text{ кДж/моль}.$$

## ***2 следствие***

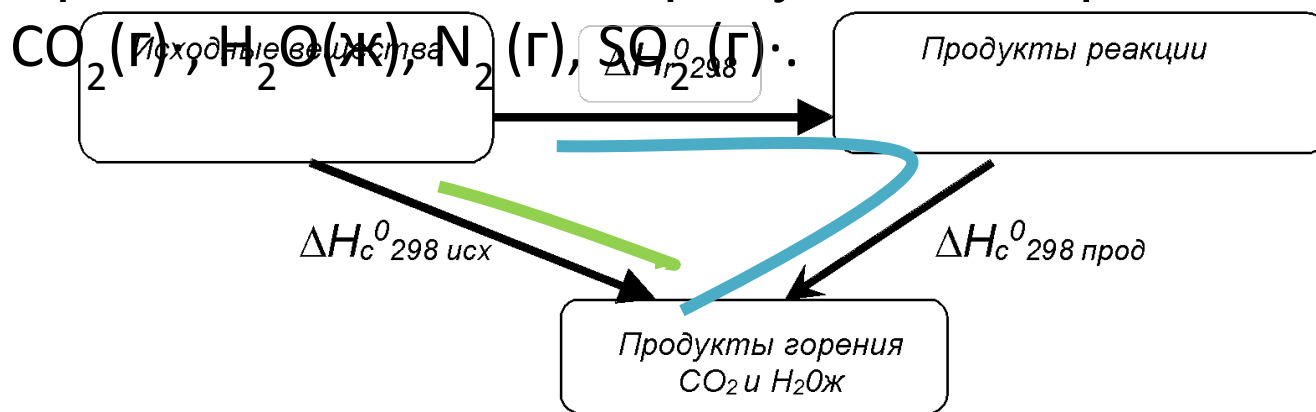
Тепловой эффект *прямого процесса* (прямой реакции) равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту *обратной* реакции (обратного процесса) (закон Лавуазье – Лапласа).



### 3 следствие

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм *теплот сгорания* исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

Предполагается, что продуктами сгорания являются



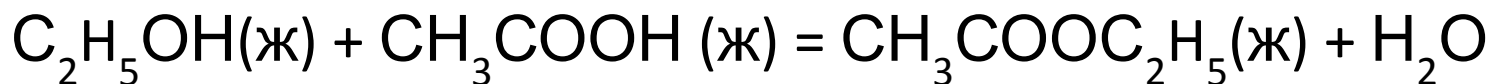
$$\sum v \Delta H_{c, 298}^0 \text{ исх} = \Delta H_{r, 298}^0 + \sum v \Delta H_{c, 298}^0 \text{ прод}$$

$$\Delta H_{r, 298}^0 \text{ прод} = \sum v \Delta H_{c, 298}^0 \text{ исх} - \sum v \Delta H_{c, 298}^0 \text{ прод}$$

**прод.**

## Пример

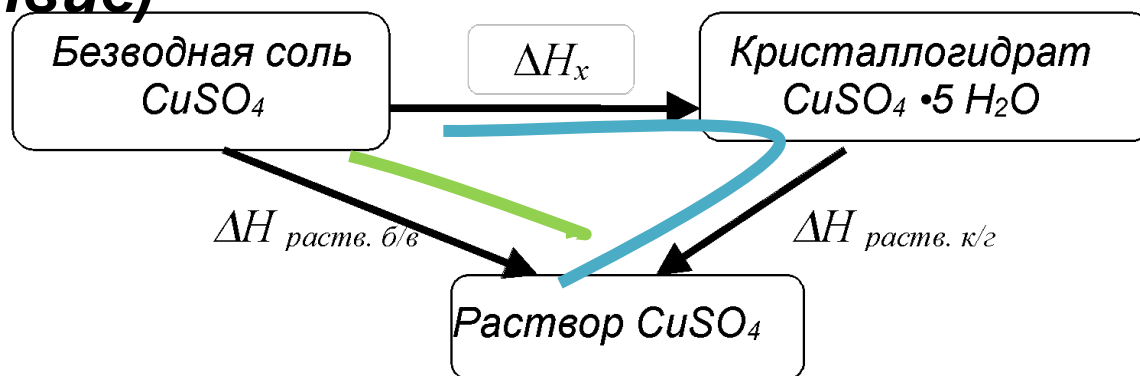
Определим тепловой эффект реакции по теплотам сгорания



$$\begin{array}{ccccccc} \Delta H_{c, 298}^0 & -1366,7 & & -871,5 & & -2254,2 & & 0 \\ \text{кДж/моль} & & & & & & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r, 298}^0 &= \Delta H_{c, 298}^0 \text{ исх} - \sum \nu \Delta H_{c, 298}^0 \text{ прод} = \\ &= (-1366,7 - 871,5) - (-2254,2 + 0) = 16 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Закон Гесса можно использовать для определения тепловых эффектов процессов, не поддающихся прямому определению, например, образования кристаллогидрата из безводной соли и воды (4 следствие)



$$\Delta H_{\text{раств. б/в}} = \Delta H_x + \Delta H_{\text{раств. к/г}}$$

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{раств. б/в}} - \Delta H_{\text{раств. к/г}}$$

## 5. \* Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа

В общем случае  $\Delta H$  зависит от  $T$  и  $P$ . Влиянием  $P$  обычно пренебрегают. Влияние  $T$  описывает закон Кирхгофа:

$$\left( \frac{dH_T^0}{dT} \right)_P = \Delta C_P^0$$

Дифференциальная форма записи

Изменение теплового эффекта

при изменении температуры

(при постоянном давлении)

равно  $\Delta C_{P298}^0$

Считая  $\Delta C_P^0$  не зависящим от  $T$  можно

вычислять :

тепловой эффект при температуре  $T$  (не

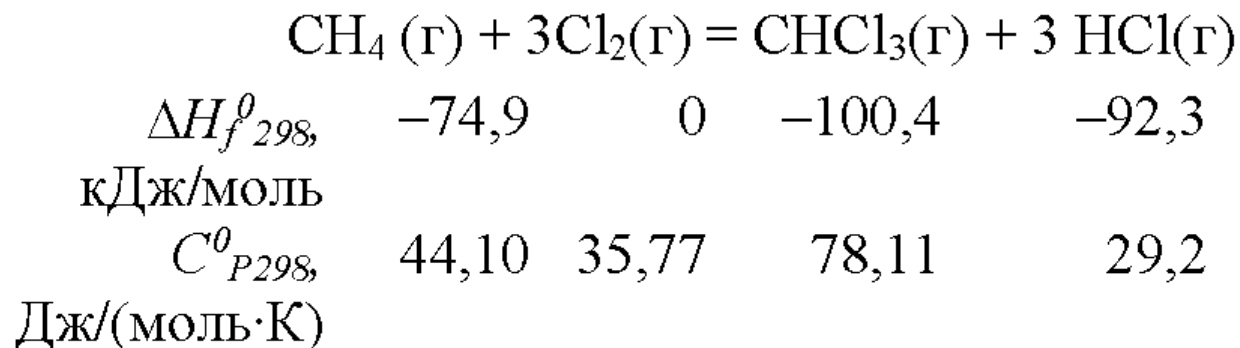
$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta C_{P298}^0 (T - 298).$$

Интегральная форма записи



### Пример

Вычислим  $\Delta H_r$  реакции получения газообразного хлороформа при 600 К.



Решение

$$\Delta H_r^0_{600} = \Delta H_r^0_{298} + \Delta C_p(600 - 298).$$

$$\Delta H_r^0_{298} = (3 \cdot (-92,3) + (-100,4)) - (3 \cdot 0 + (-74,9)) = -302,4 \text{ кДж/моль} = \underline{\underline{-302400 \text{ Дж/моль}}},$$

$$\Delta C^0_{P298} = (3 \cdot 29,2 + 78,11) - (3 \cdot 35,77 + 44,10) = 14,3 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta H_r^0_{600} = \underline{\underline{-302400}} + 14,3 \cdot (600 - 298) = -298080 \text{ Дж/моль} = -298,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\left( \frac{dH_T^0}{dT} \right)_P = \Delta C_P^0$$

$\Delta C_P^0$  - температурный коэффициент реакции.

Если  $\Delta C_{P298}^0 > 0$  то  $\Delta H$  с повышением температуры алгебраически возрастает (становится более положительным);

$\Delta C_{P298}^0 < 0$  то  $\Delta H$  с температурой

