

# Термохимия.

Расчет тепловых  
эффектов химических  
реакций.



# Закон Гесса.

- Термодинамическая основа закона Гесса – независимость теплового эффекта химической реакции от способа её проведения.

$$Q_P = \Delta H$$

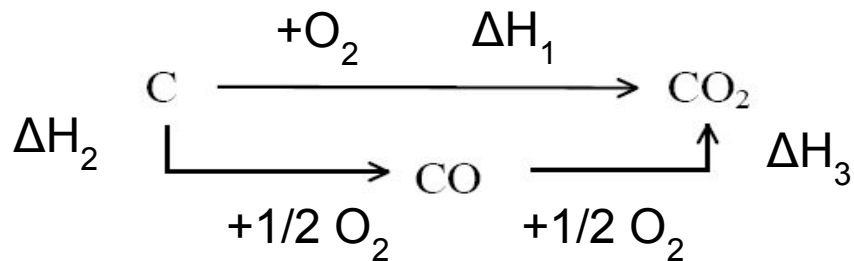
$$Q_V = \Delta U$$

- *Закон Гесса – следствие I начала термодинамики.*
- **При постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути протекания процесса.**

# Применение закона Гесса

Метод термохимических схем	Метод термохимических уравнений
<p>Если из одних и тех же реагентов можно получить одни и те же продукты различными способами, то при любом способе проведения химической реакции её тепловой эффект будет одинаковым.</p>	<p>Тепловой эффект реакции можно определить через известные тепловые эффекты других реакций, если из них возможно получить искомую.</p>

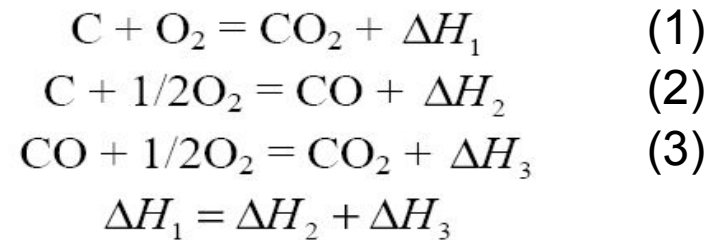
## Метод термохимических схем



$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 &= -110,53 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_3 &= -282,98 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 + \Delta H_3 &= -393,51 \text{ кДж/моль} \\
 \Delta H_1 &= -393,51 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

## Метод термохимических уравнений



Сложение уравнений (2) и (3)  
дает уравнение (1).

Поэтому:  
 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

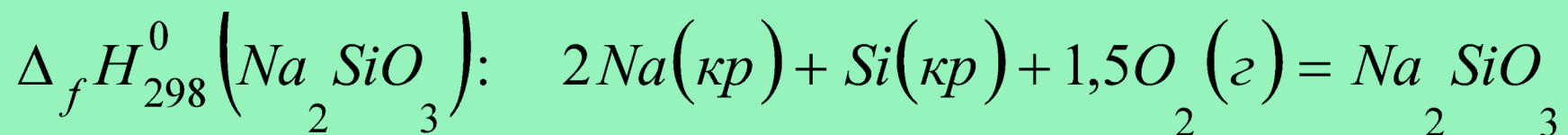
# Следствия из закона Гесса.

**Следствие 1.** Тепловой эффект химической реакции равен разности **энтальпий образования** продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^0 \text{ продуктов} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \text{ исх. веществ}$$

$\Delta_f H_{i,T}^0$  - стандартная энтальпия образования  $i$ -того вещества при температуре  $T$  и давлении 1 атм.

- Стандартной энтальпией образования вещества называют тепловой эффект реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии.

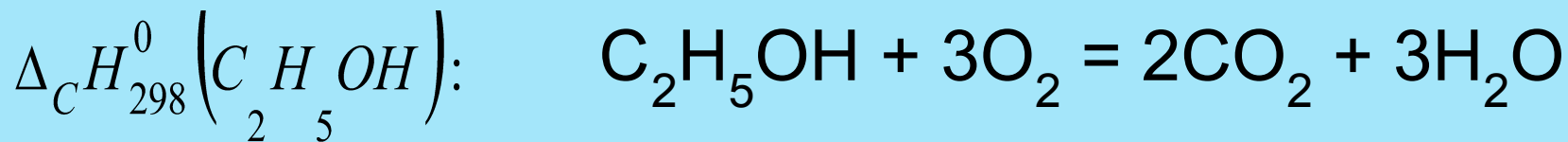


**Следствие 2.** Тепловой эффект химической реакции равен разности **энтальпий сгорания** исходных веществ и продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_C H_i^0_{\text{исх. веществ}} - \sum_j \nu_j \Delta_C H_j^0_{\text{продуктов}}$$

$\Delta_C H_i^0_T$  - стандартная энтальпия сгорания *i*-того вещества при температуре *T* и давлении 1 атм.

- Стандартной энтальпией сгорания вещества называют тепловой эффект реакции полного окисления 1 моля этого вещества.



**Зависимость тепловых  
эффектов химических реакций  
от температуры.**

**Теплоемкость.  
Уравнение Кирхгофа.**

- Расчеты тепловых эффектов реакций на основе следствий из закона Гесса с использованием справочных термодинамических данных ограничены стандартными условиями ( $P = 1 \text{ атм}$ ;  $T = 298 \text{ К}$ ).
- Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры, т.к. при изменении температуры изменяются теплоемкости веществ – участников реакции.
- **Теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля или 1 грамма (1 кг) вещества на один градус.

$C$  – молярная теплоемкость, Дж/(моль•К)

$C_{\text{уд}}$  – удельная теплоемкость, Дж/(г•К) или Дж/(кг•К)

По условиям измерения:

$C_p$  – изобарная теплоемкость,

$C_v$  – изохорная теплоемкость,



- **Средние теплоемкости**  
измеряются на определенном интервале температур
- **Истинные теплоемкости**  
соответствуют бесконечно малому изменению температуры

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$C = \left( \lim \bar{C} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q}{dT}$$

- **Изобарная теплоемкость**

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

- **Изохорная теплоемкость**

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

$$C_P - C_V = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(U + PV) - dU}{dT} = \frac{d(PV)}{dT} = \frac{d(RT)}{dT} = R \frac{dT}{dT} = R$$

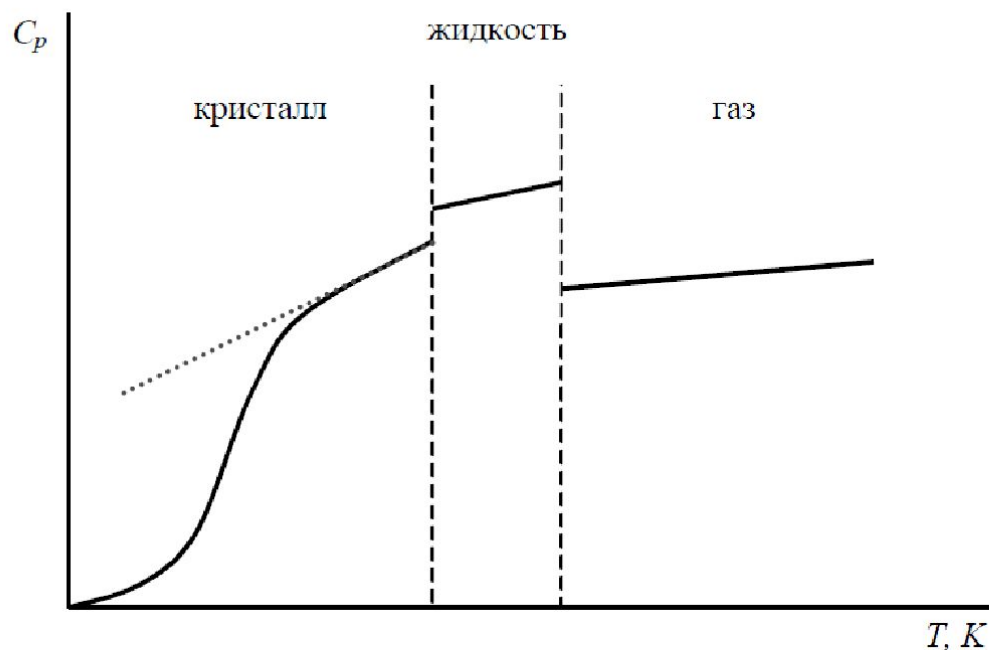
$$PV = RT \quad (n = 1 \text{ моль})$$

В широком интервале температур зависимость теплоемкости веществ от температуры выражается в виде интерполяционных уравнений, где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  – эмпирические коэффициенты:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

$C_p = a + bT + c'T^{-2}$  – для неорганических веществ

$C_p = a + bT + cT^2$  – для органических веществ



## Уравнение Кирхгофа и его интегрирование

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V \quad (1)$$

$$\int_{T_1}^T d\Delta H = \int_{T_1}^T \Delta C_P dT \quad (2)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (3)$$

1)  $\Delta C_P = \text{const}$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1) \quad (4)$$

$$\Delta C_P = \sum_j (\nu_j C_{Pj}^0)_{\text{продуктов}} - \sum_i (\nu_i C_{Pi}^0)_{\text{исх. веществ}} \quad (5)$$

На практике интегрирование обычно проводят от стандартной температуры 298 К до заданной  $T$ , при которой протекает реакция:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T^o \equiv \Delta H_{298}^o + \Delta C_p (T - 298) \quad (6)$$

- ✓ Величина изменения теплоемкости в ходе реакции  $\Delta C_p$  рассчитывается по уравнению (5) при  $T=298$  К и  $P=1$  атм. на основании справочных данных.
- ✓ Стандартный тепловой эффект реакции  $\Delta H_{298}^o$  рассчитывается по следствиям из закона Гесса.

$$2) \Delta C_p = f(T),$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (7)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left( \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \right) dT =$$

$$= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta a dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta bT dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta cT^2 dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c' dT}{T^2}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a \left( T_2 - T_1 \right) + \frac{\Delta b}{2} \left( T_2^2 - T_1^2 \right) + \frac{\Delta c}{3} \left( T_2^3 - T_1^3 \right) - \quad (8)$$

$$- \Delta c' \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$T_1 = 298 K; \quad T_2 = T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) \\ & - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta a = \sum_j (v_j a_j)_{\text{прод.}} - \sum_j (v_i a_i)_{\text{исх.вещ.}}$$

$$T_1 = 298 K; \quad T_2 = T$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = & \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) \\ & - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

$$T_1 = 0 K; \quad T_2 = T$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (10)$$

$$T_1 = 0 K; \quad T_2 = 298 K$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0^0 + 298\Delta a + 298^2 \frac{\Delta b}{2} + 298^3 \frac{\Delta c}{3} - \frac{\Delta c'}{298} \quad (11)$$

$$\int_0^T d\Delta H = \int_0^{298} d\Delta H + \int_{298}^T d\Delta H$$

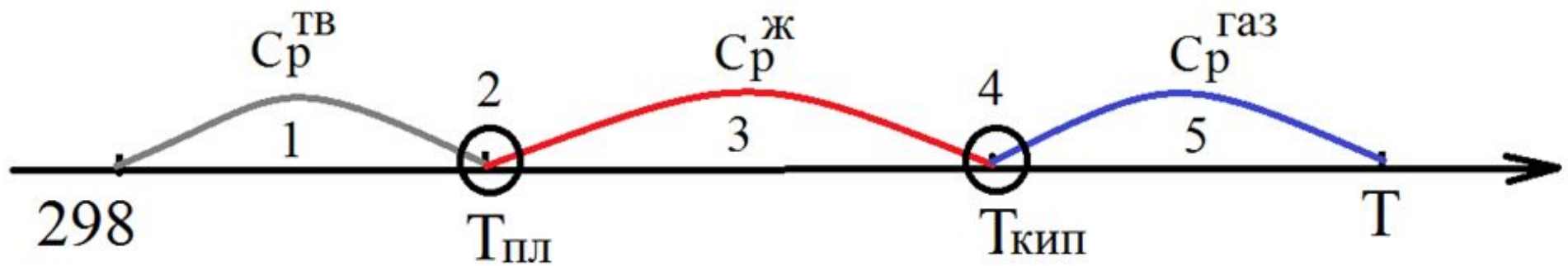
$$(10) = (9) + (11)$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta a - 298^2 \frac{\Delta b}{2} - 298^3 \frac{\Delta c}{3} + \frac{\Delta c'}{298} \quad (12)$$

$\Delta H_0^0$  - тепловой эффект реакции при температуре абсолютного нуля и  $P=1$  атм; величина гипотетическая, не может быть измерена экспериментально



3) При наличии фазовых превращений реагентов на заданном интервале температур



## Процессы:

- 1) изобарное нагревание твердого вещества от 298К до  $T_{пл}$
- 2) плавление твердого вещества при  $T_{пл}$
- 3) изобарное нагревание жидкости от  $T_{пл}$  до  $T_{кип}$
- 4) испарение жидкости при  $T_{кип}$
- 5) изобарное нагревание газообразного вещества до  $T$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{пл}} \Delta C_p^{тв} dT + \Delta H_{пл}^0 + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \Delta C_p^{ж} dT + \Delta H_{исп}^0 + \int_{T_{кип}}^T \Delta C_p^{газ} dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum \int \Delta C_p dT + \sum \Delta H_{фн}^0$$

## **МВЗ № 4 , гл. «Первое начало термодинамики»**

Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта  $\Delta H_T^0$  реакции А от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости  $\Delta C_p^0 = f(T)$  возьмите из справочника /1, табл. 44/. Вычислите тепловой эффект реакции в интервале температур от 298 К до Т. Определите графически  $\frac{\partial \Delta H}{\partial T}$  при температуре  $T_1$ . Рассчитайте  $\Delta C_p^0$  реакции А при этой температуре.

Постройте графики зависимостей  $\Delta C_{P_{\text{исх. веществ}}}^0 = f(T)$ ,  $\Delta C_{P_{\text{продуктов}}}^0 = f(T)$  и  $\Delta H_T^0 = f(T)$  в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение зависимости  $\Delta H_T^0 = f(T)$ . Определите графически  $\Delta C_p^0$  реакции А при температуре  $T_1$ .

№ варианта	Реакция А	T, К	T <sub>1</sub> , К
1	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (газ)	1000	500

Вещество	$\nu_i$	$\Delta H_{f298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Коэффициенты уравнения $C_P^0 = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
CH <sub>4</sub> (газ)	1	-74,85	14,32	74,66	-	-17,43
H <sub>2</sub> O(газ)	2	-241,81	30,00	10,71	0,33	-
$\sum (\nu_j \Delta \Phi_j)_{\text{прод.}}$		-558,47	$\Delta a_{\text{прод.}} =$ = 74,32	$\Delta b_{\text{прод.}} =$ = 96,08	$\Delta c'_{\text{прод.}} =$ = 0,66	$\Delta c_{\text{прод.}} =$ = -17,43
CO <sub>2</sub> (газ)	1	-393,51	44,14	9,04	-8,54	-
H <sub>2</sub> (газ)	4	0	27,28	3,26	0,50	-
$\sum (\nu_i \Delta \Phi_i)_{\text{исх.}}$		-393,51	$\Delta a_{\text{исх.}} =$ = 153,26	$\Delta b_{\text{исх.}} =$ = 22,08	$\Delta c'_{\text{исх.}} =$ = -6,54	-
$\sum \Delta_r \Phi$		$\Delta H_{298}^0 = -164,96$	$\Delta a =$ = -78,94	$\Delta b = 74,00$	$\Delta c' = 7,20$	$\Delta c =$ = -17,43

В задаче рассматриваются три метода расчета изменения теплоемкости в химической реакции как функции температуры, которые при правильном решении должны приводить к **сопоставимым результатам**.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^{-6} T^2 + \Delta c' \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta C_p = -78,94 + 74,00 \cdot 10^{-3} T - 17,43 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,20 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\sum C_{p \text{ прод}} = 74,32 + 96,08 \cdot 10^{-3} T - 17,43 \cdot 10^{-6} T^2 - \frac{0,66 \cdot 10^5}{T^2},$$

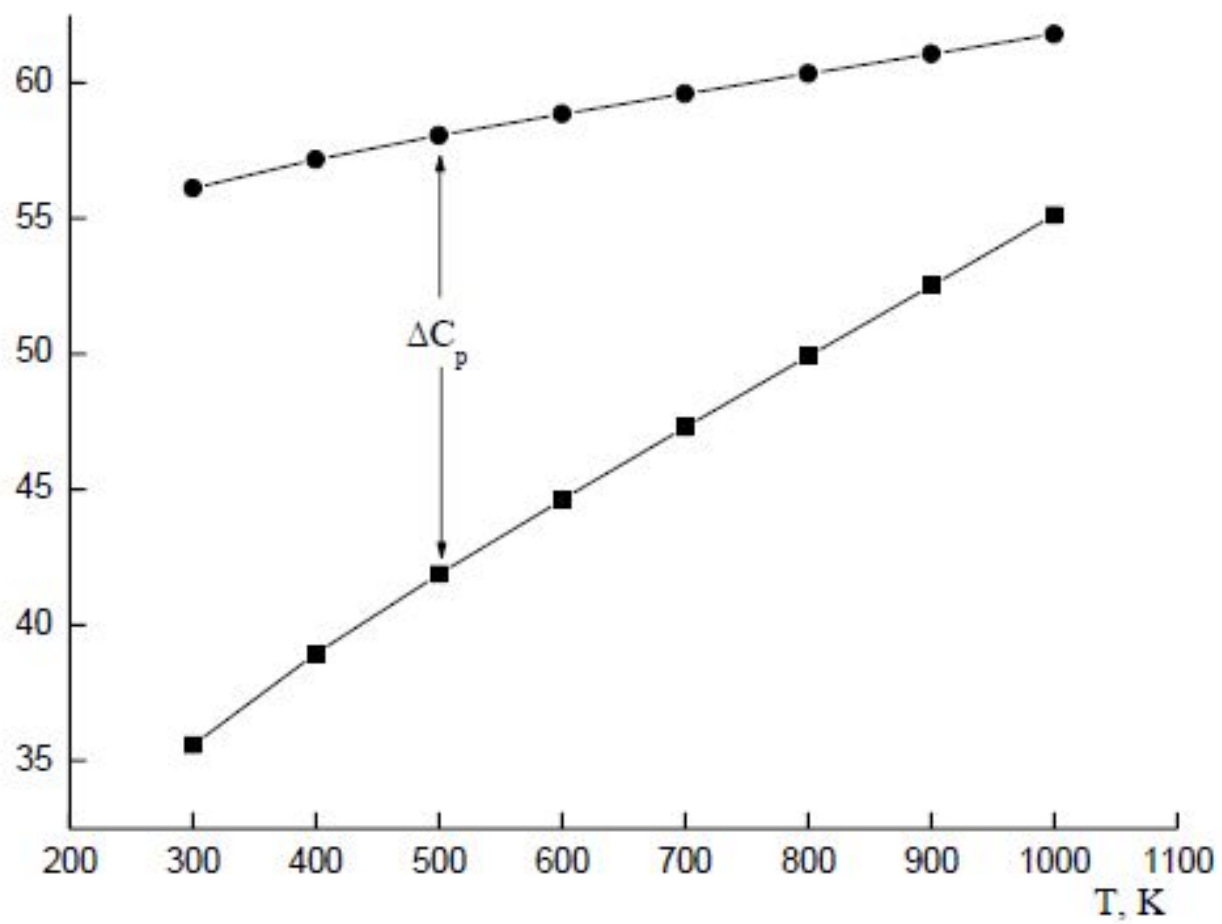
$$\sum C_{p \text{ усx}} = 153,26 + 22,08 \cdot 10^{-3} T - \frac{6,54 \cdot 10^5}{T^2}$$

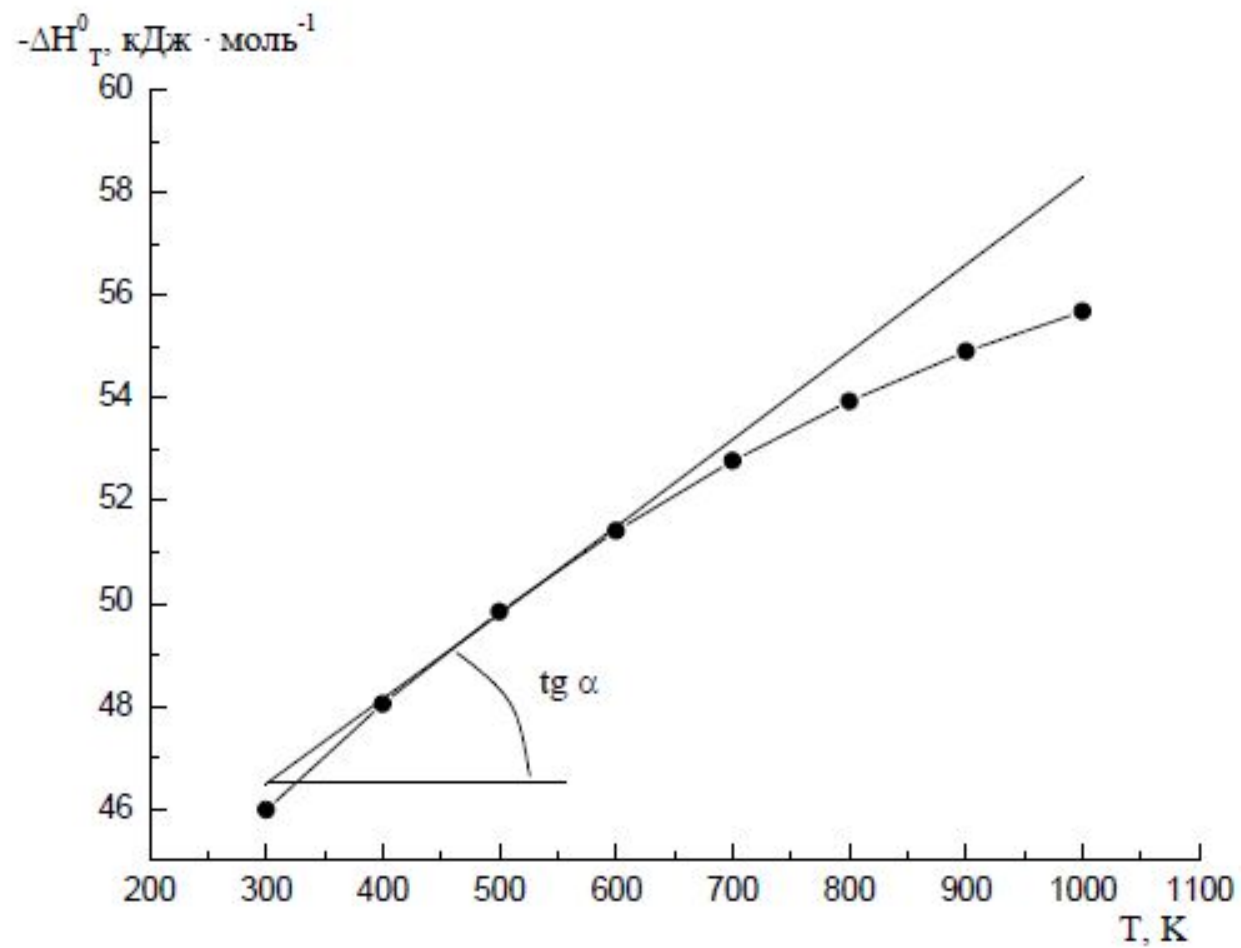
T, K	$\sum C_{p \text{ прод}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\sum C_{p \text{ усx}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
300		
400		
500		
600		
700		
800		
900		
1000		



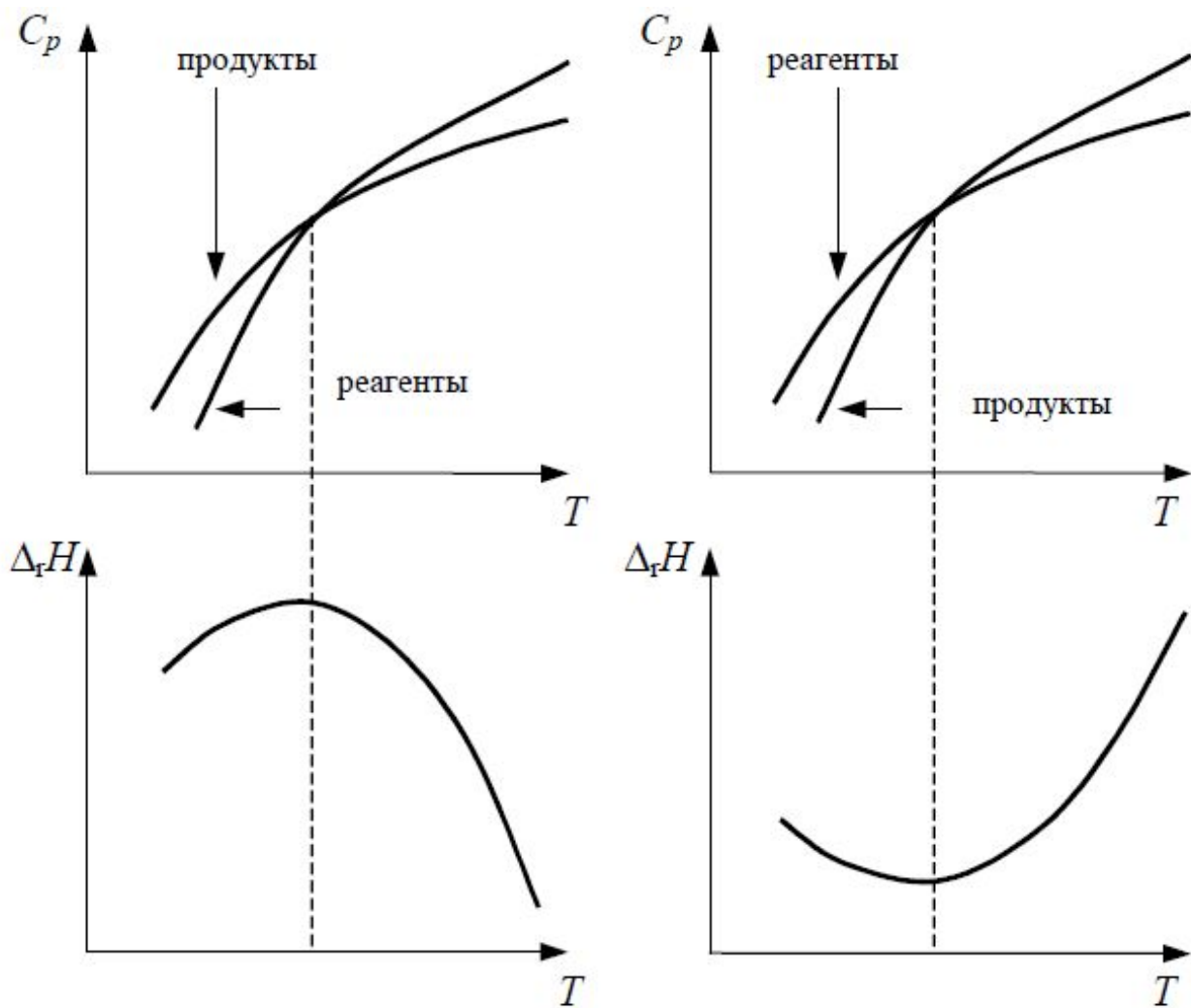


$\Sigma C_{p, \text{прод.}}, \Sigma C_{p, \text{исх.}}$   
 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$





$$\Delta C_P^0 = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \text{tg } \alpha$$



Различные виды зависимости  $\Delta_r C_p$  и  $\Delta_r H$  от температуры