

Физическая

ХИМИЯ

Тема 2

Термодинамика. 1 закон термодинамики

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- **Физическая химия** – наука, которая изучает взаимосвязи химических процессов и физических явлений, которые их сопровождают; устанавливает закономерности между химическим составом, строением вещества и его свойствами; исследует механизм и скорость химических реакций в зависимости от условий их протекания.
- **Физическая химия** изучает химические свойства веществ на основе физических свойств составляющих их атомов и молекул.

ОБЪЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- **Объектами изучения** физической химии являются любые системы, в которых могут протекать химические превращения.
- Основная **задача физической химии** – изучить и объяснить закономерности протекания химических процессов, определить их направленность, изучить влияние на них среды, примесей, а также условия получения максимального выхода продуктов.
- Теоретической основой физической химии являются общие законы физики.

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА

□ Химическая термодинамика

□ Учение о растворах

□ Электрохимия

□ Химическая кинетика

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Термодинамика** – наука, изучающая взаимные переходы различных форм энергии.
- Термодинамика исторически возникла как наука об основных способах преобразования внутренней энергии тел для совершения механической работы.
- **Химическая термодинамика** – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.
- Изучение тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции - термохимия
- Определение возможности самопроизвольного течения процесса, а также условия положения равновесия и его смещения под влиянием изменения внешних условий
- Свойства веществ в растворах

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- Особенность термодинамики:
 - она не рассматривает «внутренний мир» термодинамической системы, механизм процесса и скорость его протекания;
 - термодинамика изучает только макроскопические свойства; сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе изменения.
- Термодинамика базируется на нескольких постулатах:
 - первый закон (первое начало) термодинамики
 - второй закон (второе начало) термодинамики
 - третий закон (третье начало) термодинамики
- Для химической реакции термодинамика позволяет рассчитать конечный результат – равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия (давление, температура) её проведения .

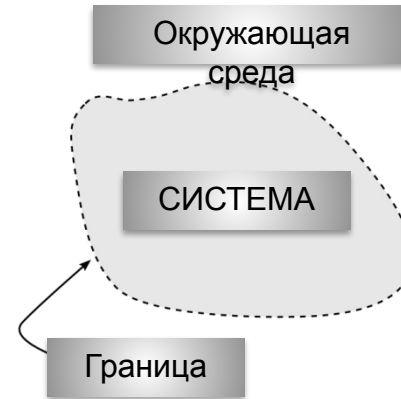
2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- Объект изучения термодинамики – **термодинамические системы.**

- Системы бывают:

- открытые, закрытые и изолированные
- гомогенные и гетерогенные
- простые и сложные



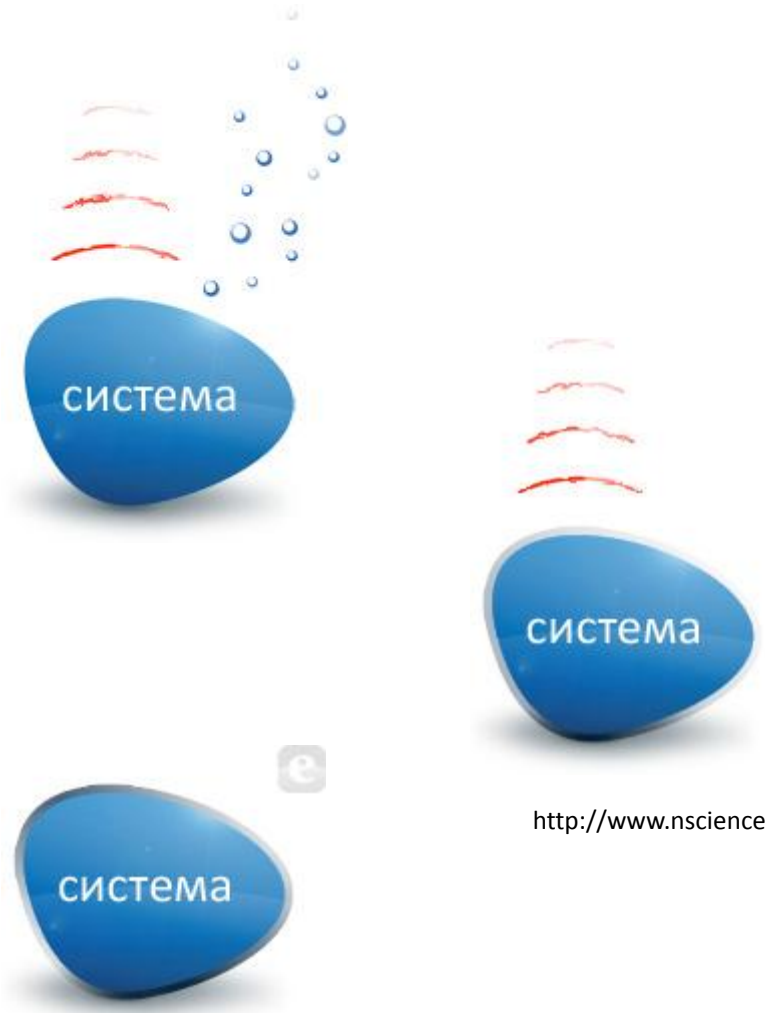
Термодинамическая система – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом.

NB! Система обязательно должна содержать большое число молекул. Системы с малым числом молекул термодинамика не рассматривает.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Открытая система** – система, обменивающаяся с окружающей средой энергией и веществом.
- **Закрытая (замкнутая) система** – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но нет обмена веществом.
- **Изолированная система** – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.



<http://www.nscience>

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Открытая система** – система, обменивающаяся с окружающей средой энергией и веществом.
- **Закрытая (замкнутая) система** – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но нет обмена веществом.
- **Изолированная система** – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.



Сосуд Дьюара как изолированная система

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Гомогенная система** — однородная система, состоящая из одной фазы, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела). Составные части гомогенной системы нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, нельзя отделить друг от друга механическим путем.

Примеры: смеси любых газов (воздух), смесь нефтепродуктов, оптическое стекло, истинные растворы.

- **Гетерогенная система** — неоднородная система, состоящая из двух или более фаз, разделенных поверхностью раздела. Фазы могут отличаться друг от друга по составу и свойствам.

Примеры: жидкость-насыщенный пар, насыщенный раствор с осадком, смесь воды и нефтепродуктов.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Простая система** – система, состоящая из одного вещества.

Например: вода - насыщенный пар, тающий лёд

- **Сложная система** – система, состоящая из нескольких веществ.

Например: воздух, раствор поваренной соли, сплавы.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Классификация термодинамических систем



2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Параметры

- **Состояние системы** характеризуется совокупностью всех её физических и химических свойств (объём, давление, температура, химический состав, масса и др.)
- Эти свойства системы связаны уравнением состояния и другими уравнениями, поэтому, для однозначной характеристики состояния системы достаточно знать не все свойства, а лишь некоторые из них.
- Эти свойства выбирают в качестве независимых переменных и называют **параметрами состояния**.
- Независимые переменные фиксированы условиями существования системы и не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи.
- Количество параметров, необходимое для определения состояния системы, зависит от степени её сложности.
- Например, для газа в качестве параметров состояния могут быть выбраны любые два из трёх: давление, объём и температура.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Параметры

- Термодинамические параметры (параметры состояния) или свойства:
 - ❑ **Внешние параметры**; определяются свойствами и координатами тела в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружающей средой (например, массы и количества компонентов, напряженность электрического поля); их число ограничено
 - ❑ **Внутренние параметры**; зависят только от свойств самой системы (например, плотность, внутренняя энергия); их число не ограничено
 - ❑ **Экстенсивные параметры** (выражают количественные характеристики системы) – свойства, прямо пропорциональные массе системы или числу частиц (например, объем, энергия, энтропия, энтальпия, теплоемкость, количество вещества). Обладают аддитивностью. (*additivus* — прибавляемый, т.е. любое экстенсивное свойство системы равно сумме соответствующих свойств её частей).
 - ❑ **Интенсивные параметры** (выражают качественные характеристики системы) – свойства, не зависящие от массы системы и числа частиц (например, температура, плотность, давление, поверхностное натяжение, удельная теплоемкость, концентрация, мольный объём, электрический потенциал). Не обладают аддитивностью.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Состояния

Состояния термодинамических систем:

- Равновесное
- Неравновесное (неустойчивое, лабильное)
- Стационарное

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Состояния

- **Равновесное состояние** – такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени и в ней отсутствуют потоки вещества и энергии.
- В равновесном состоянии не может быть таких явлений как диффузия, фазовые превращения и т.п.

Необходимым условием для того, чтобы процесс был равновесным, является равенство интенсивных параметров, действующих на систему со стороны окружающей среды и со стороны системы на окружающую среду.

- **Механическое равновесие** означает равенство давления внутри системы и внешнего давления.
- **Тепловое равновесие** означает равенство температуры во всех частях системы и в окружающей среде.
- **Химическое равновесие** – термодинамическое равновесие в системе, между компонентами которой происходят химические реакции. Параметры состояния системы при химическом равновесии не зависят от времени; состав такой системы называется равновесным.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Состояния

- **Стационарное состояние** - такое состояние системы, при котором её параметры (давление, объём, температура и др.) не изменяются во времени, но имеются потоки вещества или энергии.
- Если на границе системы со стороны окружающей среды поддерживаются одинаковые значения интенсивных параметров, то система с течением времени обязательно придет в состояние равновесия.
- Если значения интенсивных параметров неодинаковы, то система придет в стационарное состояние.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Состояния

- **Неравновесное состояние** – состояние , при котором хотя бы один параметр не имеет определённого значения (т.е. система настолько далека от равновесного состояния, что её нельзя охарактеризовать определёнными значениями температуры, давления и концентрации частиц).
- **Пример:** система с различной температурой в разных точках. Если такую систему изолировать, то температура во всех точках системы постепенно выровняется, т.е. система придёт в равновесное состояние.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Состояния

- Параметры состояния (термодинамические переменные) – макроскопические величины, которые можно экспериментально измерить:
 - p – давление
 - T – температура
 - V – объем
 - n - количество вещества
- Любое изменение параметров состояния является термодинамическим процессом.
- Изменение параметров состояния ведет к возникновению нового состояния системы.

2. Химическая термодинамика

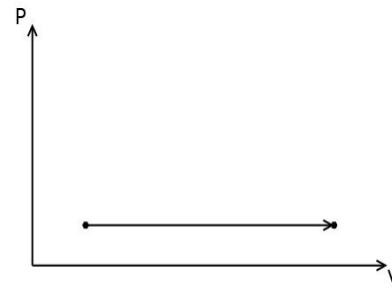
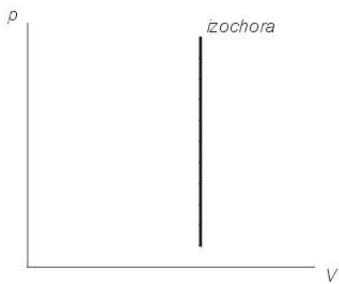
2.1. Основные понятия. Процессы

- Изменение хотя бы одного из термодинамических параметров изменяет состояние системы, возникает **термодинамический процесс**. Если процесс сопровождается изменением химического состава системы, то такой процесс называют **реакцией**.
- Самопроизвольные процессы – для их осуществления не надо затрачивать энергию
- Несамостоятельные процессы – происходят только при затрате энергии
- Обратимые процессы – процессы, в которых переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений
- Необратимые (неравновесные) процессы – процессы, в результате которых невозможно вернуть систему в первоначальное состояние

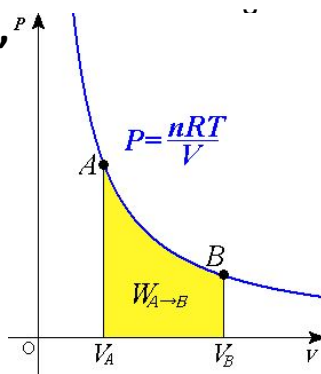
2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Процессы

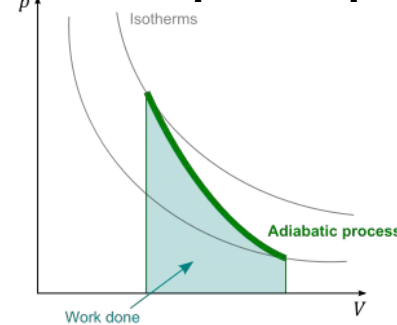
В ходе процесса некоторые термодинамические параметры могут быть постоянными:



V=const, изохорный процесс



P=const, изобарный процесс



T=const, изотермический процесс

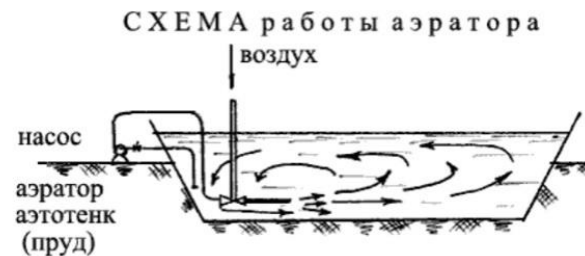
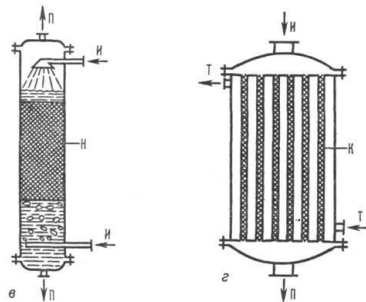
Q=const, адиабатический процесс

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Процессы

Процессы в технологической практике:

- изобарно-изотермические ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$). Примеры: процессы, протекающие в открытых и проточных аппаратах.



- изохорно-изотермические ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$). Примеры: процессы, протекающие в автоклавах и других аппаратах с постоянным объёмом.

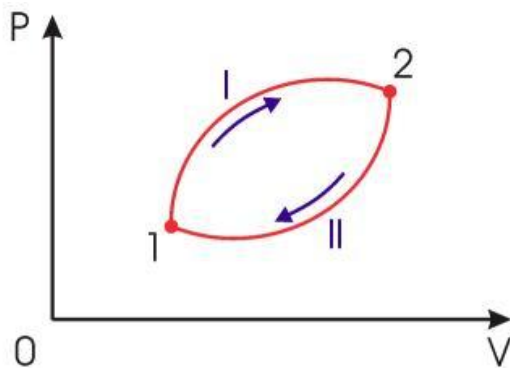


2. Химическая термодинамика

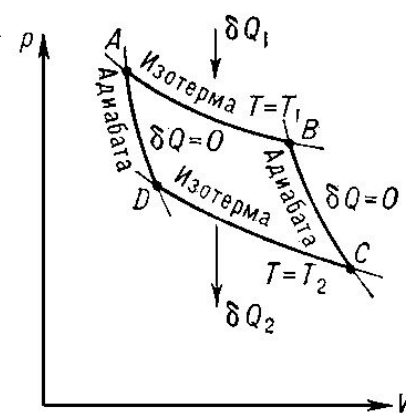
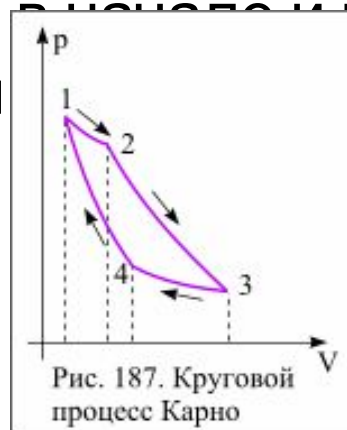
2.1. Основные понятия. Процессы

- Круговые процессы или термодинамические циклы – это процессы, в результате которых состояние системы, претерпев ряд изменений, возвращается к исходному.

- Параметры системы в состоянии K



КОВЫ



- Примеры: процессы, протекающие в тепловых и холодильных машинах, двигателях внутреннего сгорания

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Процессы



2. Химическая термодинамика

- Состояние ТДС описывают при помощи термодинамических переменных.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

Экстенсивные величины (факторы емкости)

зависят от массы системы или количества вещества, не могут быть одинаковы для системы в целом и её частей (V, m, U, H, S, G)

Интенсивные величины (факторы интенсивности)

не зависят от массы системы, одинаковы в любой точке системы (T, P, ρ, η, C)

Термодинамические функции

Независимые переменные (параметры состояния)

– свойства системы, необходимые для её описания (T, P, V, C)

Функции состояния (U, H, S, G)

зависят от параметров состояния системы в виде уравнений состояния $F(T, P, V, C) = 0$

Функции процесса или функции перехода (q, A)

существуют только при протекании в системе процесса

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Функции

Термодинамические функции:

- **Функции состояния (термодинамические потенциалы)** – величины, значение которых зависит только от состояния системы и не зависит от пути, по которому это состояние получено. Их нельзя экспериментально измерить и рассчитать; можно только вычислить их изменение.
 - U - внутренняя энергия, Дж
 - H - энтальпия, Дж
 - F - свободная энергия Гельмгольца, Дж
 - G - энергия Гиббса, Дж/моль
 - S - энтропия, Дж/К
- **Функции процесса** – величины, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.
 - Q - теплота, Дж
 - W - работа, Дж

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

- **Внутренняя энергия** – полная энергия системы, складывается из кинетической энергии движения частиц, потенциальной энергии взаимодействия между ними и внутримолекулярной энергии

$$U = U(S, V)$$

- **Энтальпия** – тепловая функция или теплосодержание, наряду с системой учитывает и окружающую ее среду

$$H = H(S, p)$$

- **Свободная энергия Гельмгольца** - является мерой работы, которую может совершить термодинамическая система над внешними телами

$$F = F(T, V)$$

- **Энергия Гиббса** - полная химическая энергия; энергия, за счет которой система производит работу; характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса

$$G = G(T, p)$$

- **Энтропия** – мера беспорядка в системе

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия. Функции

Свойства функций состояния и функций процесса

- Бесконечно малое изменение функции состояния есть полный дифференциал dF .
- Бесконечно малое изменение функции процесса есть приращение δA .
- Изменение функции состояния не зависит от пути протекания процесса:
$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F$$
- Изменение функции процесса зависит от пути его протекания:
$$\int_1^2 \delta A = A$$
- В циклическом процессе функция состояния не изменяется:
- В циклическом процессе функция процесса изменяется:

$$\oint dF = 0$$

$$\oint \delta A \neq 0$$

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

Теплота и работа – два способа передачи энергии.

- **Теплота** – энергия передается за счет хаотического движения частиц.
 $q > 0$ – теплота поглощается системой – эндотермический процесс
 $q < 0$ – теплота выделяется из системы – экзотермический процесс

- **Работа** (A или W) – энергия передается за счет направленного движения частиц.

$A > 0$ – работа совершается внешними силами над системой

$A < 0$ – работу совершает сама система

$$A = A_{\text{МЕХ}} + A_{\text{ПОЛ}}$$

$A_{\text{МЕХ}} = P\Delta V$ – механическая работа, т. е. работа расширения или сжатия газа

$A_{\text{ПОЛ}}$ – полезная работа (химическая, электрическая, магнитная, сил поверхностного натяжения и др.)

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

Термодинамика основывается на двух постулатах (исходных положениях) и трех законах.

- ✓ Основной постулат термодинамики (первое исходное положение)
- ✓ Нулевой закон термодинамики (второе исходное положение), нулевое (общее) начало термодинамики, постулат о существовании температуры
- ✓ Первый закон (первое начало) термодинамики или закон сохранения энергии
- ✓ Второй закон (второе начало) термодинамики
- ✓ Третий закон (третье начало) термодинамики или закон Нернста

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

Основной постулат термодинамики (первое исходное положение):

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

- **Термодинамическое равновесие** — предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, то есть в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие, происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции достигают состояния, когда в каждом элементарном химическом процессе скорость прямой реакции равна скорости обратной.
- Релаксация – самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное.
- Это положение не выполняется для систем астрономического масштаба (галактик) и микроскопических систем с малым числом частиц.

2. Химическая термодинамика

2.1. Основные понятия

Нулевой закон термодинамики (второе исходное положение):

- Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии; при этом их температуры равны

2. Химическая термодинамика

2.2. Уравнение состояния

Уравнение состояния термодинамической системы связывает внутренние переменные с внешними переменными и температурой или внутренней энергией.

Уравнение состояния идеального газа

Уравнение **Менделеева — Клапейрона**

$$pV = nRT$$

или

$$pV_m = RT$$

где

$$V_m = \frac{V}{n}$$

Основные свойства идеального газа:

- молекулы представляются в виде материальных точек, не имеющих формы, размеров, объема;
- молекулы находятся в хаотическом движении, на скорость которого влияет температура;
- молекулы движутся прямолинейно и равномерно, меняя направление только в результате столкновений между собой или со стенками сосуда, содержащего газ;
- столкновения молекул друг с другом или со стенками сосуда являются абсолютно упругими; движения молекул подчиняется законам классической механики;
- молекулы взаимодействуют между собой или со стенками сосуда **только** при столкновениях.

2. Химическая термодинамика

2.2. Уравнение состояния

Уравнения состояния реального газа

- Уравнение Ван-дер Ваальса

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

- Уравнение Бертло

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$$

- Уравнение Дитеричи

$$p = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \quad \text{первое уравнение} \qquad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^{5/3}} \quad \text{второе}$$

- Вириальное уравнение состояния

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right)$$

B_2, B_3, \dots - второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты, зависят от природы газа и температуры. $B_1=1$

2. Химическая

термодинамика

2.2. Ур

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Это уравнение учитывает отклонение свойств реальных газов от идеальных в результате взаимного притяжения молекул газа и наличия у них собственного объема. Эти отклонения описываются поправками к давлению газа a/V^2 и его объему b . Легко видеть, что при больших значениях V это уравнение переходит в уравнение состояния идеальных газов.

Введение дополнительных слагаемых объясняется следующим образом. Силы взаимного притяжения молекул реального газа уменьшают давление на стенки сосуда по сравнению с давлением, которое оказывал бы идеальный газ. Эти силы обратно пропорциональны V^2 . Параметр b отражает уменьшение объема, в котором могут свободно перемещаться молекулы. Кроме собственного объема молекул, он учитывает уменьшение доступного для перемещения объема вследствие сил отталкивания, которые действуют при тесном сближении молекул.

Газ ^{1*}	a	b
Азот	0,00277	0,001747
Аммиак	0,00831	0,001655
Вода	0,01089	0,001362
Водород	0,00487	0,001188
Водорода сульфид (сероводород)	0,00883	0,001914
Водорода хлорид	0,00731	0,001822
Гелий	0,000068	0,001058
Кислород	0,00271	0,001421
Углерода диоксид	0,00716	0,001905
Углерода монооксид	0,00296	0,001779
Хлор	0,01294	0,00251
Ацетилен	0,00875	0,002293
Ацетон	0,02774	0,004437
Бензол	0,03588	0,00515
Гексан	0,04928	0,00785
Гептан	0,0628	0,01185
Диметиловый эфир	0,02381	0,004369
Диэтиловый эфир	0,03464	0,006002
Метан	0,00449	0,00191
Октан	0,0744	0,01057
Пентан	0,03788	0,006516
Этан	0,01074	0,002848
Этанол	0,02395	0,03753
Этилацетат	0,04776	0,006303
Этилен	0,00891	0,002551

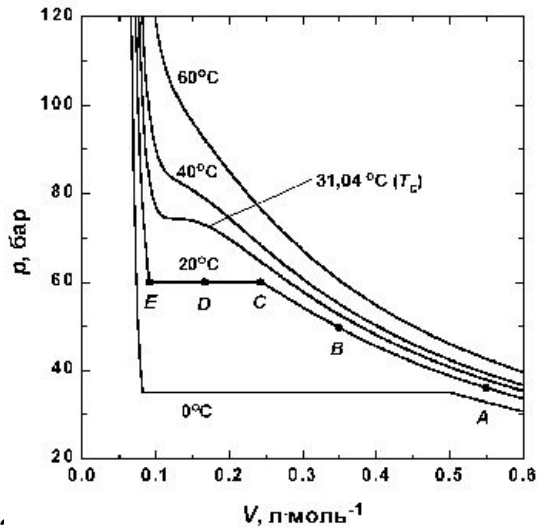
2. Химическая термодинамика

2.2. Уравнение состояния

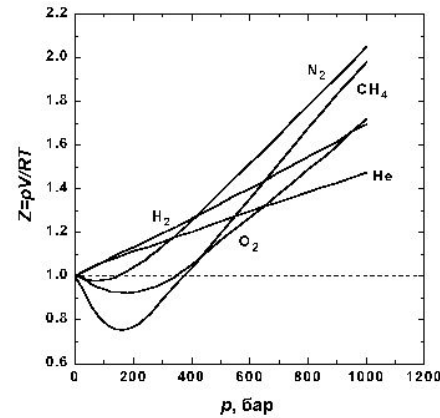
Мера неидеальности газа –
фактор сжимаемости Z

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

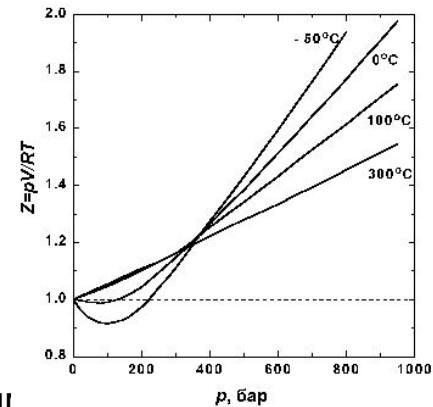
Для идеального газа
 $Z=1$ при любых условиях



- Изохоры идеального и реального газов



- Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К



- Зависимость фактора сжимаемости N₂ от давления при разных температурах

2. Химическая термодинамика

2.3. Первый закон термодинамики

Закон сохранения и превращения энергии для термодинамической системы

- Изменение ΔU внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты Q , переданной системе, и работой W , совершенной системой над внешними телами.

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$W$$

- Количество тепла, сообщаемое системе идет на приращение внутренней энергии системы $Q = W + \Delta U$ $\delta W = \delta W^* + PdV$, ты над внешними телами.

- Внутренняя энергия U* характеризует общий запас энергии движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему. Она включает энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебательных движений атомов и атомных групп, энергию вращения электронов в атомах, энергию, заключающуюся в ядрах атомов, и другие виды энергии. Во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия системы в целом и ее потенциальная энергия в поле внешних сил.

2. Химическая термодинамика

2.3. Первый закон термодинамики

- Энергия не исчезает и не возникает; она лишь переходит из одного вида в другой всегда в одних и тех же количественных соотношениях.²⁹

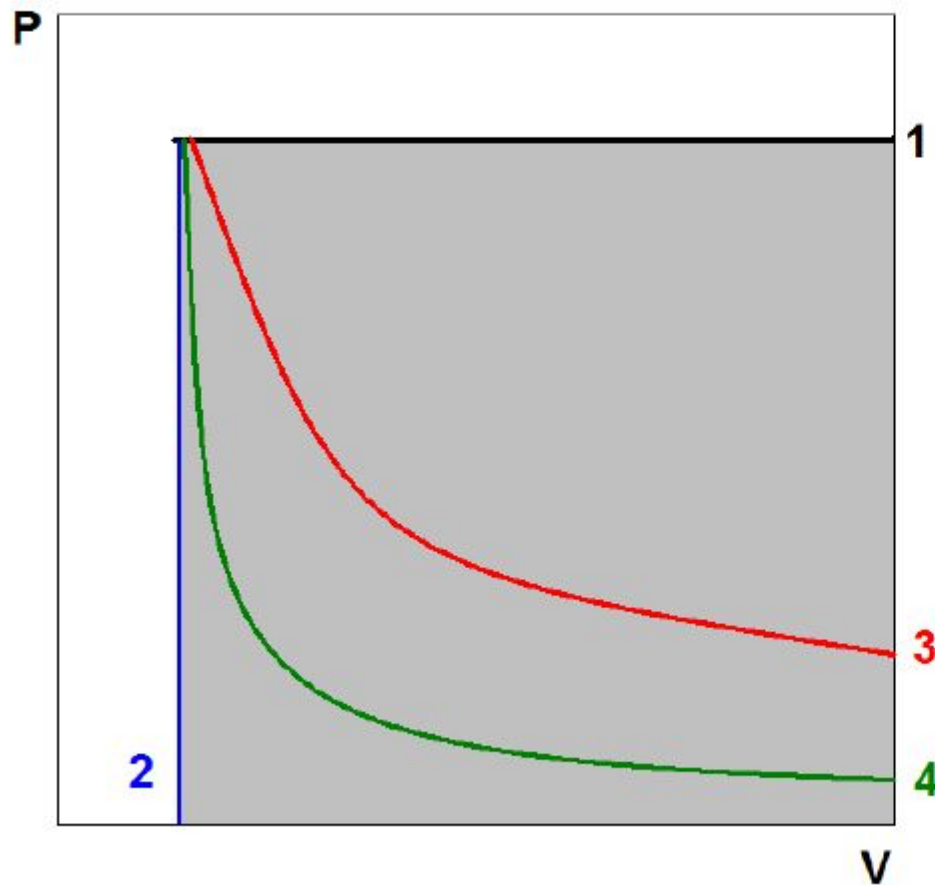
- Общий запас энергии изолированной системы постоянен.

- Невозможен вечный двигатель первого рода – то есть машина, совершающая работу без соответствующей затраты энергии³⁰.

- Для изолированной системы ($Q = W = 0$)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

Работа расширения (сжатия) газа в различных процессах



1 – изобара

2 – изохора

3 – изотерма

4 – адиабата

$$A_{\text{MECH}} = P\Delta V = S$$

2. Химическая термодинамика

2.3. Первый закон термодинамики

Для открытой системы

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$ “химическая работа”, работа переноса вещества из
этой среды в систему
- химический потенциал
 μ_i

2. Химическая термодинамика

2.3. Первый закон термодинамики

- Невозможно существование вечного двигателя 1-го рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.
- Согласно первому началу термодинамики, термодинамическая система может совершать работу только за счёт своей внутренней энергии или каких-либо внешних источников энергии.

2. Химическая термодинамика

2.3. Первый закон термодинамики

Работа W – это упорядоченная форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и/или вещества.

Виды работы:

- механическая (работа расширения)

$$\partial W_{\text{мех}} = -pdV$$

- электрическая (работа переноса заряда)

$$\partial W_{\text{эл}} = \varphi dq$$

- работа изменения площади поверхности

$$\partial W_{\text{пов}} = \sigma d\Omega$$

- работа намагничивания вещества

$$\partial W_{\text{магн}} = VHdM$$

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

2.4.1 Тепловые эффекты реакций

- Химические реакции сопровождаются либо выделением, либо поглощением энергии.
- **Термохимия** – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, растворения и пр.
- Знание величины тепловых эффектов позволяет производить расчеты тепловых балансов технологических процессов.

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- **Тепловым эффектом химической реакции** называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения.

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- Физико-химические процессы протекают при постоянном объеме ($V=const$) или постоянном давлении ($p=const$)
- Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота процесса приобретает свойства функции состояния: т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

- При $V=const$ (реакция протекает в закрытом сосуде или «бомбе») теплота равна изменению внутренней энергии (изохорный тепловой эффект)

$$\delta Q_v = dU$$

$$Q_v = U_1 - U_2 = \Delta U$$

- При $p=const$ (реакция протекает в открытом сосуде) теплота равна изменению энтальпии (изобарный тепловой эффект, энтальпия реакции)

$$\delta Q_p =$$

$$dH$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- Для реакций с участием идеальных газов, протекающих при $p=const$ и $T=const$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

или

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

где $p\Delta V = \Delta nRT$ - работа расширения идеального газа

Δn – изменение числа молей газов в реакции

- Если реакция протекает в растворе или твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$Q_p = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$$

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- Тепловые эффекты зависят от природы реагирующих веществ, агрегатного состояния исходных и конечных веществ, кристаллической модификации, температуры и давления.
- Для термохимических расчетов необходимо отнести тепловые эффекты к одинаковым условиям, т.е. стандартизировать.
- **Стандартные условия: $T=298\text{K}$ (25°C), $p=1\text{бар}$ (1 атм, $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$)**
- Обозначают надстрочным индексом $^\circ$

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- ΔH_T° **стандартная энтальпия/теплота реакции** при температуре T (энтальпия реакции между веществами),
- ΔH_f° **стандартная энтальпия/теплота образования** (изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях), кДж/моль (f – formation)
- ΔH_c° ($\Delta H_{сг}^{\circ}$) **стандартная энтальпия/теплота сгорания** (изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при давлении кислорода 1 бар), кДж/моль (с – combustion)
- Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 , водорода до H_2O (ж), для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты.

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

2.4.2. Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути, по которому протекает реакция, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции

Практическое значение закона:

1. Позволяет, не прибегая к эксперименту, определить тепловой эффект реакции, если известны тепловые эффекты промежуточных стадий
2. Позволяет рассчитать тепловой эффект любого процесса



Герман Иванович Гесс

Hermann Heinrich Hess

(1802-1850)

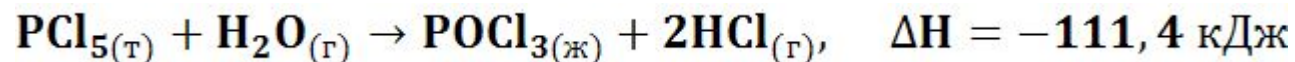
Учился в Дерптском университете
(Тарту)

Академик Петербургской Академии наук

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- **Термохимическое уравнение** - уравнение химической реакции, в котором приведен тепловой эффект.
- При написании термохимических уравнений указывают агрегатное состояние веществ и тепловой эффект реакции:



2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- **Экзотермическая реакция** – сопровождается выделением теплоты

При $T, p=const$ и $W=0$ $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$

При $p=const$ и $Q=const$ (адиабатические условия) температура системы **повышается**, а $H_{T1} = H_{T2}$, $T_1 < T_2$ при неизменной

- **Эндотермическая реакция** – сопровождается поглощением теплоты

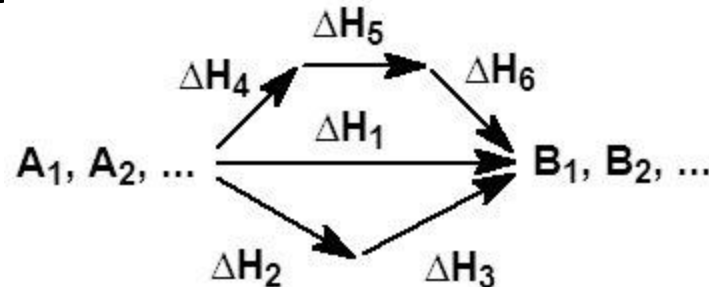
При $T, p=const$ и $W=0$ $\Delta H = H_2 - H_1 > 0$

При $p=const$ и $Q=const$ (адиабатические условия) температура системы **понижается**, а $H_{T1} = H_{T2}$, $T_1 > T_2$ при неизменной

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

Определение теплового эффекта реакций по закону Гесса



1. Метод составления термохимических схем
2. Метод алгебраического сложения термохимических уравнений

Закон Гесса дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций для случаев, когда их определить экспериментально или очень трудно, или вообще невозможно.

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

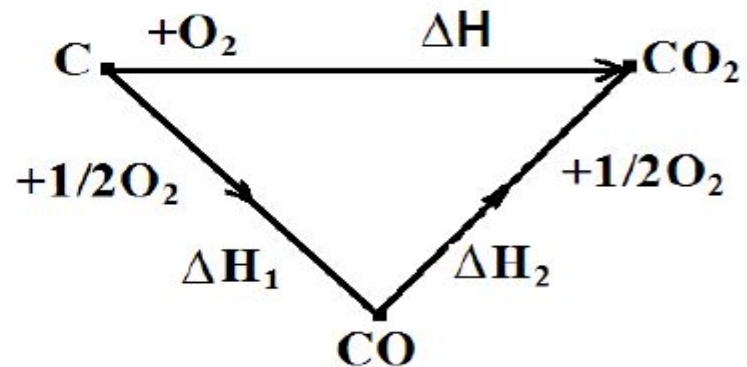
Закон Гесса.

$$Q_P = \Delta H$$

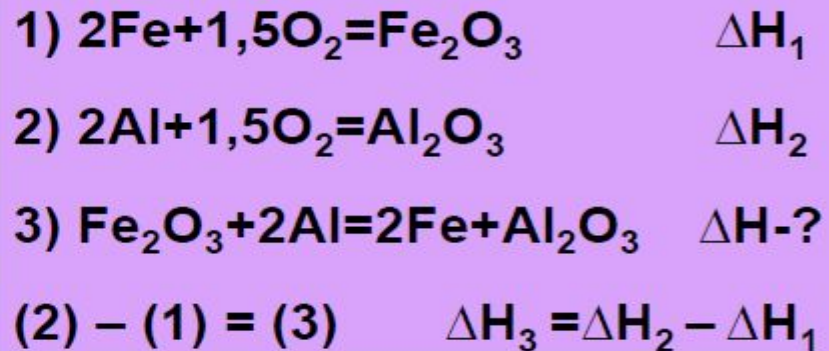
$$Q_V = \Delta U$$

• 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.



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$



2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

Следствия из закона Гесса:

- **Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равен разности стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и исходных реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta H_T^o = \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{f\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{f\text{исх}}^o$$

Теплоты образования простых веществ считаются равными нулю

- **Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции (тепловой эффект химической реакции) равна разности стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных реагентов и продуктов
- $$|\Delta H_T^o = \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{c\text{исх}}^o - \sum n_{\text{пр}} \Delta H_{c\text{пр}}^o$$
- (с учетом стехиометрических коэффициентов)

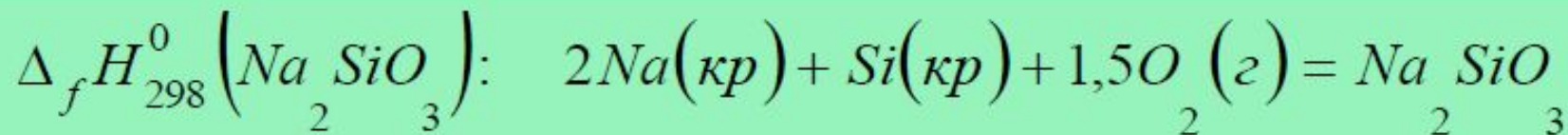
Применяется для расчета тепловых эффектов органических реакций.

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.

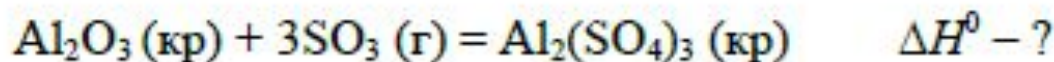
- Стандартной энтальпией образования вещества называют тепловой эффект реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии.



Определение теплового эффекта реакции по стандартной теплоте образования веществ

$$\Delta H^0 = \sum_1^j \nu_j (\Delta H_{\text{обр}}^0)_j - \sum_1^i \nu_i (\Delta H_{\text{обр}}^0)_i$$

Пример. Найти стандартный тепловой эффект ΔH^0 реакции получения кристаллического $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 298 К из кристаллического Al_2O_3 и газообразного SO_3 :



Стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в данной реакции, при 298 К составляют:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\,674,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{SO}_3) = -395,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3\,439,3 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда по [уравнению \(7\)](#) находим

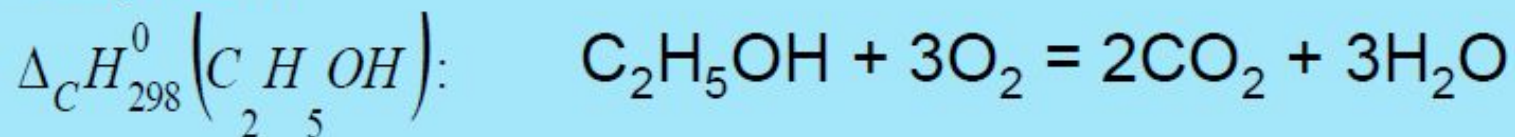
$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{SO}_3) = -579 \text{ кДж/моль}.$$

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

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

$\Delta_C H_i^0$ - 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.



Определение теплового эффекта реакции по стандартной теплоте

$$\Delta H = \sum_1^i \nu_i (\Delta H_{\text{сгор}})_i - \sum_1^j \nu_j (\Delta H_{\text{сгор}})_j \quad \text{ЭСТВ}$$

Пример. Вычислить тепловой эффект реакции



Энтальпии сгорания равны:

– для ацетилена (г) $\Delta H_a = -1\,298,3$ кДж/моль;

– для бензола (ж) $\Delta H_b = -3\,264,2$ кДж/моль.

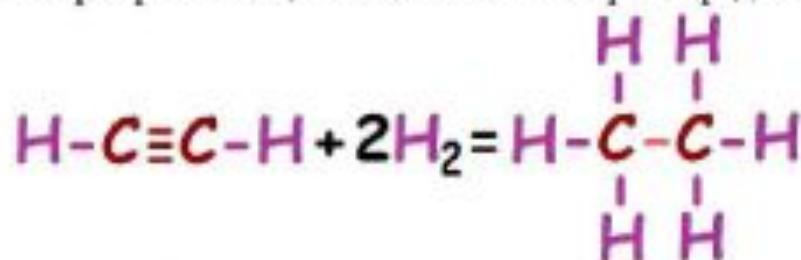
$$\Delta H = -3\Delta H_a + \Delta H_b = 630,7 \text{ кДж.}$$

Расчет теплового эффекта по энергиям связей

Если в таблицах стандартных термодинамических величин отсутствуют данные по теплотам образования и сгорания, то тепловой эффект реакции можно вычислить при помощи приближенных методов. Одним из приближенных методов является расчет теплового эффекта по энергиям связей.

Энергия связи - это энергия, выделяющаяся при образовании химической связи между двумя свободными атомами, взятыми в газообразном состоянии при 1 атм и 298 К, которые бесконечно удалены друг от друга и находятся в состоянии покоя. Энергия связи всегда отрицательна.

Если известны средние величины энергий связи, можно рассчитать изменение энтальпии реакции – она равна разности энергий образующихся и разрывающихся связей. Например для реакции:



Разрывается одна тройная связь и две связи Н-Н, затем образуется четыре связи С-Н и простая связь С-С.

$$\Delta H = \Delta H(\text{C}-\text{C}) + 4\Delta H(\text{C}-\text{H}) - \Delta H(\text{C}\equiv\text{C}) - 2\Delta H(\text{H}-\text{H})$$

Метод расчетов по энергиям связей отличается малой точностью, его целесообразно применять только для алифатических органических соединений, т.к. в ароматических и гетероциклических энергии связей сильно зависят от строения молекулы и точность метода еще более снижается.

Энергии связей¹⁶

Связь		Энергия связи, кДж/моль
C-C	sp ³ -sp ³	-346,268
C-C	sp ³ -sp ²	-357,648
C-C	sp ³ -sp	-382,501
C-C	sp ² -sp ²	-383,171
C-C	sp ² -sp	-403,672
C-C	sp-sp	-433,462
C-H	sp ³	-412,835
C-H	sp ²	-412,919
C-H	sp	-428,358

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\Delta H_{f_{\Gamma}}^{\circ} = \Delta H_{f_{\Gamma}}^{\circ} + \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{f_{\text{ж}}}^{\circ} + \Delta H_{\text{исп}}$$

$$\Delta H_{f_{\text{ж}}}^{\circ} = \Delta H_{f_{\Gamma}}^{\circ} + \Delta H_{\text{пл}}$$

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$$

- При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, надо учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

Иногда при вычислении теплот образования, теплот сгорания и теплот химических реакций используют **энергии связи** атомов, входящих в состав молекулы данного соединения:

- энергия образования молекулы из свободных атомов в газообразном состоянии примерно равна сумме энергии связи отдельных ее частиц.

- Например, для ациклических органических соединений

$$\Delta H_f^o = \sum n_{\text{исх}} E_{\text{исх}} + n_C Q_{C \text{ возг}} - \sum n_{\text{пр}} E_{\text{пр}}$$

$$\sum n_{\text{исх}} E_{\text{исх}}$$

сумма средних энергий связи в молекулах исходных

$$\sum n_{\text{пр}} E_{\text{пр}}$$

сумма средних энергий связи в молекулах продуктов

$$n_C Q_{C \text{ возг}}$$

теплота возгонки n молей углерода

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

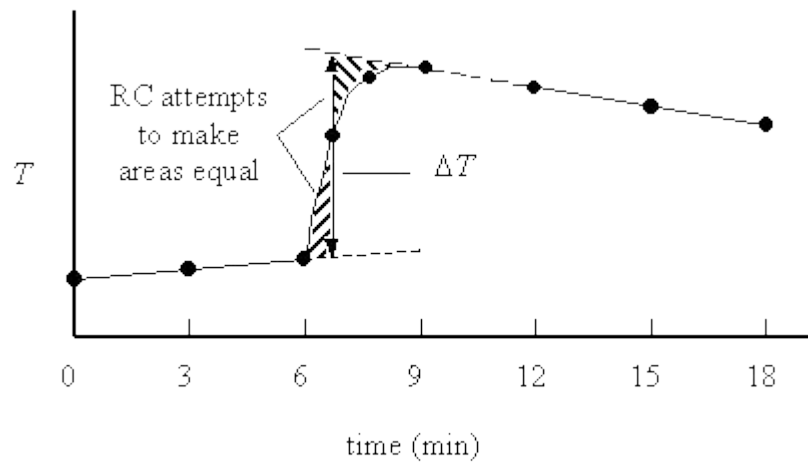
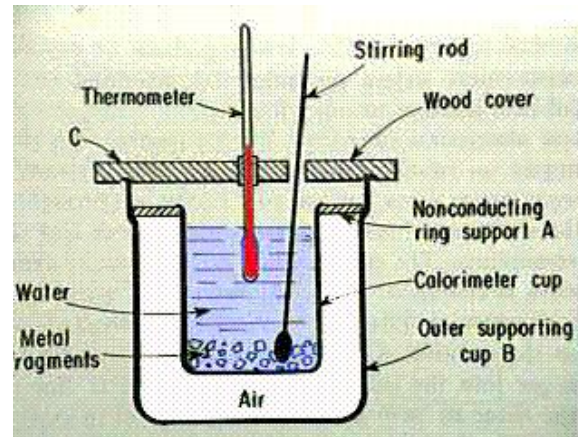
2.4.3. Калориметрия

- **Калориметрия** (лат. *calor* — тепло и *metro* — измеряю) — совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой при протекании различных физических, химических или биологических процессов.
- Методы калориметрии применяют при определении теплоемкости, тепловых эффектов химических реакций, процессов растворения, теплотворной способности топлива, а также тепловых эффектов, сопровождающих процессы жизнедеятельности
- Прибор, используемый для калориметрических измерений, называется калориметром.
- Прибор для определения теплотворной способности (теплоты сгорания) топлива называется калориметрической бомбой

2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

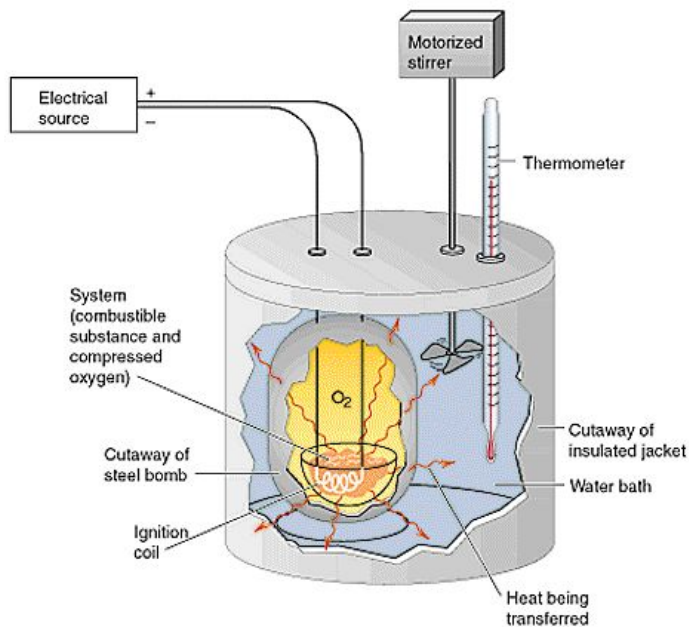
- Калориметр для определения теплоты растворения



2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

- Калориметрическая бомба



http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/Experiment/bombcalorimeter.gif

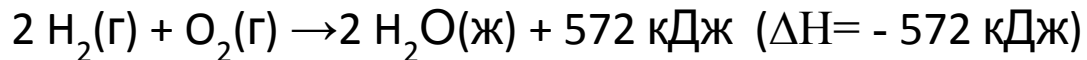
2. Химическая термодинамика

2.4. Термохимия

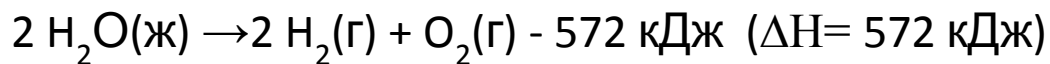
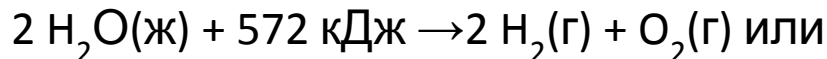
2.4.4. Закон Лавуазье–Лапласа

- Является следствием закона сохранения энергии.
- **Тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.**
- Это означает, что при образовании любого соединения выделяется (поглощается) столько же энергии, сколько поглощается (выделяется) при его распаде на исходные вещества.
- Например:

горение водорода в кислороде



разложение воды электрическим током



2. Химическая термодинамика

2.5. Теплоемкость

- Теплоемкость – количество теплоты, поглощенное телом при нагревании на один градус

$$c = \frac{dQ}{dT}; \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$$

- Удельная теплоемкость - теплоёмкость единицы массы данного вещества

$$c_{\text{уд}} = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}; \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$$

- Молярная теплоемкость - теплоёмкость 1моля данного вещества

$$c_{\text{mol}} = \frac{Q}{n \cdot \Delta T}; \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$$

- Объемная теплоемкость

$$c_{\text{об}} = \frac{Q}{V \cdot \Delta T}; \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$$

$$c_{\text{mol}} = c_{\text{уд}} \cdot M \quad c_{\text{об}} = c_{\text{уд}} \cdot \rho_{\text{газа}} \quad c_{\text{об}} = \frac{c_{\text{mol}}}{22,4}$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Теплоемкость

У газов различают:

- изохорную теплоемкость – теплоемкость при постоянном объеме c_p
- Изобарную теплоемкость – теплоемкость при постоянном давлении c_v

$$c_p - c_v = R \quad \text{для одного моля идеального газа}$$

$$c_p - c_v = nR \quad \text{для } n \text{ молей идеального газа}$$

$$c_p \approx c_v \quad \text{для конденсированной фазы}$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Теплоемкость

- Средняя теплоемкость

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

- Истинная теплоемкость

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

- Связь между истинной и средней теплоемкостям'

$$\bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

2. Химическая термодинамика

2.4. Теплоемкость

Зависимость теплоемкости от температуры:

- Теплоемкость – экспериментально измеряемая экстенсивная величина
- Значения теплоемкостей многих веществ приведены в термодинамических таблицах с шагом в 100К
- Или в таблицах приводят величины c_p при 298К и коэффициенты уравнения (полинома), описывающего её зависимость от температуры
- Зависимость теплоемкости от температуры описывается уравнениями

$$c_p = a + bT$$

$$c_p = a + bT + cT^2$$

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

$$c_p = a + bT + cT \ln T$$

для органических соединений

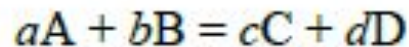
для неорганических соединений

где a , b , c – коэффициенты

- Эти уравнения пригодны только в том интервале температур, в котором они изучены экспериментально

Изменение теплоемкости веществ в ходе реакции

Для реакции, представленной в общем виде,



$$(\partial H/\partial T)_p = c_p,$$

величина Δc_p будет равна

$$\Delta c_p = (c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D)) - (a \cdot c_p(A) + b \cdot c_p(B)), \quad (11)$$

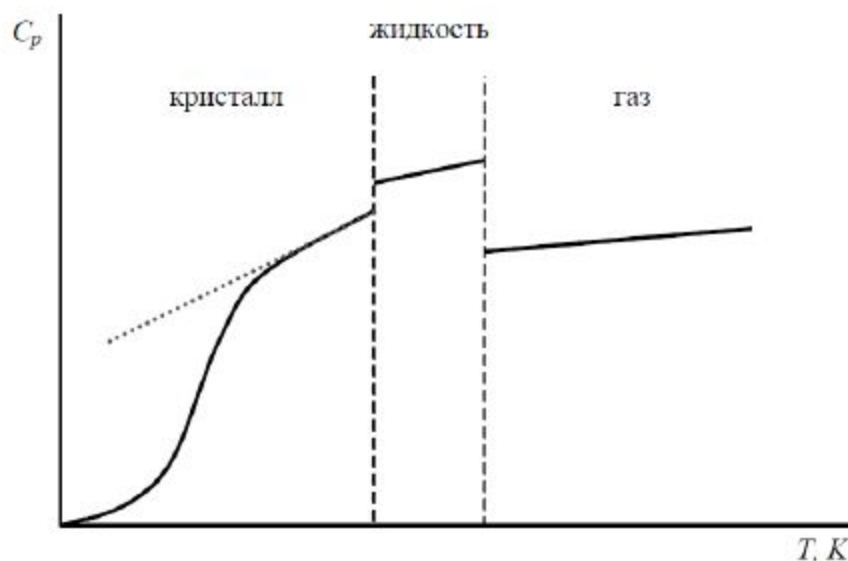
здесь a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции с участием веществ А, В, С и D.

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



2. Химическая термодинамика

2.4. Теплоемкость

Способы расчета теплоемкости

1. Правило Дюлонга-Пти:

Теплоемкость c_v твердых соединений приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей (т.е. является величиной аддитивной); при этом для простых веществ – металлов молярные теплоемкости одинаковы и равны примерно $3R$ ($3 \cdot 8,314 \approx 25$ Дж/(моль·К)) .

2. Правило Неймана-Коппа:

Теплоемкость c_p сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ.

3. Молярные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей.

2. Химическая термодинамика

2.4. Теплоемкость

- Теплоемкость смесей (газовых, растворов, суспензий, эмульсий и пр.) при отсутствии химического взаимодействия между компонентами рассчитывают по правилу аддитивности:

$$c_{\text{смеси mol.}} = x_1 c_1 + x_2 c_2 + \dots + x_n c_n = \sum_{i=1}^n x_i c_i$$

$$c_{\text{смеси уд.}} = \omega_1 c_1 + \omega_2 c_2 + \dots + \omega_n c_n = \sum_{i=1}^n \omega_i c_i$$

$$c_{\text{смеси об.}} = \varphi_1 c_1 + \varphi_2 c_2 + \dots + \varphi_n c_n = \sum_{i=1}^n \varphi_i c_i$$

2. Химическая термодинамика

2.4. Теплоемкость

- Зная теплоёмкость, можно рассчитать теплоту:

$$Q = mc_{\text{уд}}(T_2 - T_1) = mc_{\text{уд}}\Delta T$$

$$Q = nc_{\text{mol}}(T_2 - T_1) = nc_{\text{mol}}\Delta T$$

$$Q = Vc_{\text{об}}(T_2 - T_1) = Vc_{\text{об}}\Delta T$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

Уравнение (закон) Кирхгофа

- Тепловой эффект реакции зависит от температуры.
- Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре $T=298\text{ K}$.
- **Уравнение Кирхгофа** - соотношение, устанавливающее зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Позволяет определять тепловой эффект реакции при любой температуре по стандартным энтальпиям (теплотам) образования, приводимым в термодинамических справочниках.

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

Закон Кирхгофа:

- Температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен разности суммарных мольных теплоемкостей начальных и конечных веществ

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \sum c_{p1} - \sum c_{p2}$$

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum c_{v1} - \sum c_{v2}$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

- Для изобарных процессов ($p = \text{const}$):

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p = \sum (n_i c_p)_{\text{пр}} - \sum (n_i c_p)_{\text{исх}}$$

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta c_p dT$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

- Для изохорных процессов ($V=const$):

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta c_v = \sum (n_i c_v)_{\text{пр}} - \sum (n_i c_v)_{\text{исх}}$$

$$\Delta U_{T2} = \Delta U_{T1} + \int_{T1}^{T2} \Delta c_v dT$$

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

С помощью уравнения Кирхгофа можно вычислить приращение энтальпии ΔH при любой температуре T_2 , если известны значение этой величины (ΔH) при какой-нибудь одной температуре (T_1) и зависимость теплоемкостей начальных и конечных веществ от температуры

2. Химическая термодинамика

2.5. Термохимия

- Если теплоемкость во время процесса не меняется, то тепловой эффект процесса не зависит от температуры, т.е.

$$\text{при } \Delta c_p = 0 \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = \text{const}$$

- Изменение теплоемкости при фазовом переходе, например, в процессе плавления одного моль вещества $A_T \leftrightarrow A_{ж}$ определяется

по уравнению
$$\Delta c_p = c_{p(ж)} - c_{p(т)}$$

- Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta c_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо учитывать зависимость Δc_p от температуры

зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Если пренебречь изменением теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции в интервале температур от T_1 до T_2 (интервал небольшой), то величины Δc_p можно вынести за знак интеграла как константы.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1) \quad \text{при } p = \text{const};$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \Delta c_V (T_2 - T_1) \quad \text{при } V = \text{const}.$$

Если в качестве T_1 выбрать стандартную температуру ($T_1 = 298 \text{ K}$), то зависимости будут выглядеть следующим образом:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad \text{при } p = \text{const};$$

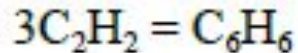
$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_V dT \quad \text{при } V = \text{const};$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298) \quad \text{при } p = \text{const};$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta c_V (T - 298) \quad \text{при } V = \text{const}.$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Пример. Определить тепловой эффект ΔH_2 реакции



при 75 °С, зная, что при 17 °С $\Delta H_1 = -549,4$ кДж/моль (C_6H_6), а средние молярные изобарные теплоемкости бензола и ацетилена в этом интервале температур соответственно равны 134,4 Дж/К и 43,8 Дж/К.

Решение.

$$\Delta c_p = 134,4 - 3 \cdot 43,8 = 3 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta H_2 = -549\,400 + 3(75 - 17) = -549\,226 \text{ Дж/моль.}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Если необходимо учесть изменение теплоемкости с температурой, следует воспользоваться уравнеи

$$c_p = a + bT + cT^2$$

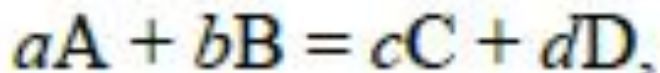
ИЛИ

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$c_p = a + bT + c'T^2$$

ИЛИ

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^2.$$



$$\Delta a = (c \cdot a(C) + d \cdot a(D)) - (a \cdot a(A) + b \cdot a(B));$$

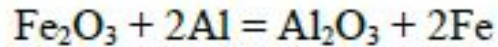
$$\Delta b = (c \cdot b(C) + d \cdot b(D)) - (a \cdot b(A) + b \cdot b(A));$$

$$\Delta c = (c \cdot c(C) + d \cdot c(D)) - (a \cdot c(A) + b \cdot c(A));$$

$$\Delta c' = (c \cdot c'(C) + d \cdot c'(D)) - (a \cdot c'(A) + b \cdot c'(B)).$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \Delta b(T_2^2 - T_1^2)/2 - \Delta c'(T_2^{-1} - T_1^{-1}).$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры



при 923 К, используя следующие данные по теплоемкости:

$$c_p(\text{Al}) = 10,2 + 1,213 \cdot 10^{-2} T \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$c_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 110 + 1,775 \cdot 10^{-2} T - 3,1 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$c_p(\text{Fe}) = 17,35 + 2,68 \cdot 10^{-2} T \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$c_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 113,5 + 6,73 \cdot 10^{-2} T - 1,775 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}.$$

Стандартный тепловой эффект реакции равен $(-1,698) \cdot 10^6$ Дж.

Решение. Найдем коэффициенты Δa , Δb и $\Delta c'$ для данного химического уравнения:

$$\Delta a = 0,8;$$

$$\Delta b = 2,021 \cdot 10^{-2};$$

$$\Delta c' = -1,325 \cdot 10^6.$$

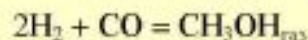
Используем уравнение

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \Delta b(T^2 - 298^2) / 2 - \Delta c'(T^1 - 298^{-1});$$

$$\Delta H_{923} = (-1,698) \cdot 10^6 + 0,8 \cdot 625 + 1,01 \cdot 10^{-2} \cdot 7,64 \cdot 10^5 -$$

$$- 1,325 \cdot 10^6 \cdot 2,38 \cdot 10^{-3} = -1,69 \cdot 10^6 \text{ Дж.}$$

Вычислить тепловой эффект реакции



при температуре 800 К.

Решение:

Проверка по справочнику показывает, что все участники данной реакции в интервале температур 298 – 800 К находятся в газообразном состоянии и не претерпевают фазовых превращений.

Тепловой эффект при температуре Т рассчитывается по общей формуле (46).

Для приближенного расчета можно пренебречь зависимостью теплоемкостей от температуры и воспользоваться значениями теплоемкостей участников реакции при 298 К. В этом случае расчет ведется по формуле (47).

Для точного расчета необходимы данные по зависимости теплоемкости от температуры. В этом случае тепловой эффект рассчитывают по развернутой формуле (48).

Выписываем справочные данные (теплоты образования веществ $\Delta_f H^0$; теплоемкости при 298 К $C_{p,298}^0$; коэффициенты а, b, с, с' уравнения зависимости теплоемкости от температуры) и вычисляем Δ для каждого столбца с учетом стехиометрических коэффициентов.

Приближенно:

$$\Delta_r H_{800}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p^0 (800 - 298)$$

$$\Delta_r H_{800}^0 = -90470 + (-42,76)(800-298) = -111936 \text{ Дж.}$$

Точно:

$$\Delta_r H_{800}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(800 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(800^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(800^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta_r H_{800}^0 = -90470 + (-67,69)(800 - 298) + 1/2 \cdot 94,85 \cdot 10^{-3}(800^2 - 298^2) + 1/3(-31,04 \cdot 10^{-6})(800^3 - 298^3) - (-0,54 \cdot 10^{-5})(1/800 - 1/298) = -103522 \text{ Дж.}$$

Вещество		$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/мольК	a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	c·10 ⁶
Исходные вещества	H ₂	0	28,83	27,28	3,26	0,50	-
	CO	-110,53	29,14	28,41	4,10	-0,46	-
Продукты реакции	CH ₃ OH	-201,00	44,13	15,28	105,2	-	-31,04
	$\sum_{\text{исх}}$	-110,53	86,8	82,97	10,62	0,54	-
$\sum_{\text{прод}}$	-201,00	44,13	15,28	105,2	-	-31,04	
Δ_r	-90,47	-42,67	-67,69	94,58	-0,54	-31,04	