

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Томский государственный
архитектурно-строительный университет

Г.В. ЛЯМИНА, Т.В. ЛАПОВА, И.А. КУРЗИНА,
Е.А. ВАЙТУЛЕВИЧ, А.Н. ЕРЕМИНА

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Под редакцией Г.В. Ляминой

Издательство Томского государственного
архитектурно-строительного университета

Томск 2007

УДК 536:54(075)
Х 46

Химическая термодинамика [Текст]: учебное пособие / Г.В. Лямина Т.В. Лапова, И.А. Курзина [и др.]; под ред. Г.В. Ляминой. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2007. – 82 с. – ISBN 978-5-93057-229-2

В учебном пособии приводятся теоретические сведения по химической термодинамике. После каждого теоретического раздела приведены примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения. Учебное пособие может быть рекомендовано для использования как в качестве сборника задач по химической термодинамике, так и при теоретической подготовке к семинарским занятиям. Учебное пособие предназначено для всех специальностей всех форм обучения.

Табл. 2, иллюстр. 1, библиогр. 4 названия

Печатается по решению редакционно-издательского совета ТГАСУ.

Рецензенты:

доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Томского госуниверситета, к.х.н. **Н.Н. Судакова**
доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Томского госуниверситета, к.х.н. **Л.П. Шиляева**

ISBN 978-5-93057-229-2

©Томский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2007

© Г.В. Лямина, Т.В. Лапова,
И.А. Курзина, Е.А. Вайтулевич,
А.Н. Еремина, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Первый закон термодинамики. Теплоемкость.....	6
1.1. Примеры решения типовых задач.....	12
1.2. Задачи для самостоятельного решения.....	15
Контрольные вопросы.....	20
2. Термохимия.....	21
2.1. Примеры решения типовых задач.....	24
2.2. Задачи для самостоятельного решения.....	28
Контрольные вопросы.....	31
3. Зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгофа).....	32
3.1. Примеры решения типовых задач.....	37
3.2. Задачи для самостоятельного решения.....	39
Контрольные вопросы.....	41
4. Второй и третий законы термодинамики.....	42
4.1. Примеры решения типовых задач.....	49
4.2. Задачи для самостоятельного решения.....	53
Контрольные вопросы.....	57
Заключение.....	58
Список рекомендуемой литературы.....	59
Приложение.....	60

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика изучает законы взаимных превращений различных видов энергии, состояние равновесия и их зависимость от различных факторов, а также возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.

Раздел термодинамики, изучающий обмен энергией и массой между химическими системами, называют *химической термодинамикой*.

Реакция испарения воды (переход жидкой воды в газообразное состояние) является эндотермической, т.е. проходит с поглощением теплоты. Именно поэтому в летний период рекомендуется употреблять теплые напитки: жидкость, выделяющаяся на поверхности тела человека, испаряется и охлаждает кожу. Это только один из немногих примеров в быту, когда мы сталкиваемся с процессами, которые изучает термодинамика. В промышленности трудно представить себе хоть одну ее отрасль, где бы не использовались термодинамические расчеты.

Химическая термодинамика является одним из разделов физической химии. Главной целью курса физической химии в строительном вузе является познание методов и способов управления технологическим процессом.

В основе любого технологического процесса получения новых строительных материалов и изделий на их основе, возведения зданий и сооружений, прокладки инженерных коммуникаций и сетей лежат фундаментальные процессы физико-химического материаловедения

Термодинамика основывается на четырех фундаментальных законах. Первый, второй и третий законы термодинамики рассматриваются в следующих главах

данного пособия. Нулевой закон термодинамики был предложен позднее, на нем основывается измерение такого важного параметра, как температура.

Нулевой закон термодинамики: две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей, находятся в равновесии между собой.

Если $T_1 = T_2$ и $T_2 = T_3$, то $T_1 = T_3$.

Из нулевого закона следует, что все вынужденные равновесия изотермичны. Они также изобарны (во всей системе постоянное давление).

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Первый закон термодинамики

Когда система участвует в каких-либо процессах, то она может при этом производить работу (или над нею может совершаться работа) и принимать участие в теплообмене с окружающей средой (выделять или поглощать теплоту). Из закона сохранения энергии следует соотношение

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

где Q – количество сообщенной системе теплоты; A – суммарная работа, совершенная системой; $\Delta U = U_2 - U_1$ – приращение внутренней энергии. Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (1.1) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A', \quad (1.2)$$

где PdV – элементарная работа, совершенная системой против внешнего давления (работа расширения); $\delta A'$ – сумма всех остальных видов элементарных работ (полезная работа: электрическая, магнитная и т.п.).

Уравнения (1.1) и (1.2) являются математическими выражениями первого закона термодинамики. Изменение внутренней энергии определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые однозначно определяются начальным и конечным состоянием системы, называются *функциями состояния*.

Часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения. При этом уравнение (1.2) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV. \quad (1.3)$$

Процессы, в которых участвует система, могут протекать при различных условиях.

1. Изохорный процесс. При изохорном процессе объ-

ем системы остается постоянным: $dV = 0$. Тогда элементарная работа расширения системы будет $\delta A = PdV = 0$. При этих условиях уравнение (1.3) преобразуется:

$$\delta Q_V = dU, \quad (1.4)$$

$$\delta Q_V = U_1 + U_2 = \Delta U. \quad (1.5)$$

Следовательно, при $V = \text{const}$ теплота Q_V приобрела свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути процесса.

2. Изобарный процесс. При изобарном процессе ($P = \text{const}$)

$$PdV = d(PV). \quad (1.6)$$

На основании (1.3) и (1.6) получаем

$$dQ_P = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH, \quad (1.7)$$

где $H = U + PV$ – функция состояния, которую называют энтальпией системы (P , V – параметры состояния). Таким образом, при постоянном давлении теплота равна изменению энтальпии системы:

$$dQ_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.8)$$

Так как $H = U + PV$ является функцией состояния, то теплота Q_P при $P = \text{const}$ также приобретает свойства функции состояния. Когда теплота передается системе при постоянном давлении, то она расходуется не только на увеличение внутренней энергии – $(\Delta U)_P$, но и на совершение работы против внешнего давления – работы расширения.

Работа расширения газа от V_1 до V_2 при квазистатическом изобарном процессе описывается уравнением

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1). \quad (1.9)$$

3. Изотермический процесс. Передача теплоты при $T = \text{const}$ от одного тела к другому является квазистатиче-

ским процессом. Для идеального газа, а также для реального газа при невысоких давлениях внутренняя энергия является функцией только температуры. Отсюда при изотермических процессах $U = \text{const}$, и уравнение (1.3) принимает вид

$$dQ_T = \delta A = PdV, \quad (1.10)$$

и

$$dQ_T = A. \quad (1.10a)$$

Следовательно, при изотермическом процессе сообщенная системе теплота целиком превращается в работу расширения. Для одного моля идеального газа $P = RT/V$. Подставив эту формулу в уравнение (1.10) и проинтегрировав его, получим выражение для работы изотермического расширения одного моля идеального газа

$$A = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(P_1/P_2). \quad (1.11)$$

4. Адиабатный процесс. Согласно уравнению (1.3) при адиабатном ($\delta Q = 0$) расширении газа

$$\delta A = -dU \quad (1.12)$$

и

$$A = -\Delta U = U_1 - U_2. \quad (1.13)$$

Следовательно, при адиабатном процессе работа совершается системой за счет убыли ее внутренней энергии.

Теплоемкость

В работе, совершаемой системой, выделим две части: одну, связанную с изменением объема системы (работу расширения), и другую, называемую полезной работой.

Теплоемкость системы равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить этой системе для ее нагревания на один градус в условиях отсутствия полезной работы.

Различают теплоемкости удельную, молярную, сред-

ною и истинную.

Теплота, требующаяся для нагревания 1 г вещества на 1 °С, называется *удельной теплоемкостью* (единица измерения Дж/г·К). Теплота, требующаяся для нагревания 1 моля вещества на 1 °С, называется *молярной теплоемкостью* (единица измерения Дж/моль·К).

В курсе физической химии преимущественно рассматриваются молярные теплоемкости. Соотношение этих теплоемкостей нетрудно установить. Например, молярная теплоемкость связана с удельной соотношением

$$C \text{ (Дж/моль·К)} = C \text{ (Дж/г·К)} \cdot M, \quad (1.14)$$

где M – молярная масса.

Если известна теплота Q , которая изменяет температуру системы на $\Delta T = T_2 - T_1$, то можно рассчитать *среднюю теплоемкость*

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.15)$$

Истинная теплоемкость получается из средней теплоемкости при стремлении к нулю температурного интервала: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}$. Следовательно,

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{d(\bar{C}\Delta t)}{dT}. \quad (1.16)$$

Теплоемкость не является функцией состояния системы, а определяется характером процесса. Табличные значения теплоемкостей также относятся к определенным условиям процесса нагревания системы. Наибольший интерес представляют теплоемкости, относящиеся к изохорному (C_V) и изобарному (C_P) процессам.

Подставив в формулу (1.16) уравнение первого закона термодинамики, для теплоемкости при постоянном

объеме получим:

$$C_V = \frac{d\Delta U}{dT}. \quad (1.17)$$

Заметим, что дифференциал энтальпии для случая постоянного давления

$$dH = dU + PdV,$$

поэтому

$$C_P = \frac{d\Delta H}{dT}. \quad (1.18)$$

Учтем, что теплоемкость зависит не только от температуры, но и от объема системы. Это связано с тем, что между частицами системы, вообще говоря, существуют силы взаимодействия, которые изменяются при изменении расстояния между ними, что, в свою очередь, связано с изменением объема системы. Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для ее нагревания на 1 градус, т.е. теплоемкость, естественно, должно зависеть от сил взаимодействия между частицами, так как часть энергии расходуется на работу против этих сил. Таким образом, теплоемкость является функцией не только температуры, но и объема системы. Поэтому используем в формулах теплоемкости выражения частных производных

$$C_V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.19)$$

Теплоемкость при постоянном объеме равна частной производной внутренней энергии системы по температуре при постоянном объеме, а теплоемкость при постоянном давлении равна частной производной энтальпии по температуре при постоянном давлении.

Ввиду того, что внутренняя энергия *идеального газа* зависит только от температуры, частные производные в

уравнении (1.19) можно заменить на полные.

Для того, чтобы установить связь молярных теплоемкостей C_p и C_v идеального газа, подставим в формулу теплоемкости при постоянном давлении выражение энтальпии и используем уравнение состояния 1 моль идеального газа. Получаем

$$C_p = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}, \quad (1.20)$$

отсюда $C_p = C_v + R$.

Молярная теплоемкость идеального газа C_v при постоянном объеме при сравнительно невысоких температурах равна:

для одноатомных молекул $3/2 R$
 двухатомных и линейных многоатомных молекул $5/2 R$
 нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $3 R$

При термодинамических расчетах пользуются эмпирическими формулами, дающими зависимость теплоемкости от температуры и содержащими для каждого вещества свои экспериментально устанавливаемые коэффициенты. Чаще всего используются формулы вида

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + dT^3 - \text{для органических веществ};$$

$$C_p = a + b \cdot T + c/T^2 - \text{для неорганических веществ},$$

где a , b и c – числовые коэффициенты.

В небольшом интервале температур теплоемкость можно считать постоянной.

Уравнения расчета теплоты и работы в процессах с идеальными газами представлены в таблице.

Таблица

Выражение для работы и теплоты в четырех основных процессах с идеальными газами

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
Изотермный	$2,303nRT \lg(V_2/V_1)$	$2,303nRT \lg(P_1/P_2)$	$PV = \text{const}$
Изохорный	0	$nC_v(T_2 - T_1)$	$P/T = \text{const}$
Изобарный	$P(V_2 - V_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$V/T = \text{const}$
Адиабатный	$nC_v(T_1 - T_2)$	0	$PV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$

* $\gamma = C_p/C_v$

1.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Найти изменение внутренней энергии при испарении 10 г ацетона при температуре его кипения, если удельная теплота парообразования ацетона 450,2 Дж/г, удельный объем пара 500 см³/г (объемом жидкости пренебречь), давление 101325 Па.

Решение

Согласно 1 закону термодинамики $\Delta U = Q - A$. Теплота процесса вычисляется с учетом массы вещества:

$$Q = 10 \cdot 450,2 = 4502 \text{ Дж.}$$

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1),$$

где V_2, V_1 – объемы пара и жидкости соответственно.

$$V_2 = 500 \text{ см}^3/\text{г} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{г.}$$

$$A = 101325 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} = 50,66 \text{ Дж/г.}$$

С учетом массы $A = 10 \cdot 50,66 = 506,6 \text{ Дж.}$

$$\Delta U = 4502 - 506,6 = 3995,4 \text{ Дж.}$$

Пример 2. Какое количество теплоты необходимо для изотермического расширения 5 л газа, взятого при 300 К и атмосферном давлении $P = 101325$ Па. Объем увеличивается в 3 раза.

Решение

При изотермических процессах

$Q = A = nRT \ln V_2/V_1 = 2,303nRT \lg V_2/V_1$, где n – число молей газа, n находим по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101325 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 0,203 \text{ моль.}$$

$$Q = 2,303 \cdot 0,203 \cdot 8,314 \cdot 300 \lg 3 = 556,2 \text{ Дж.}$$

Пример 3. Определить работу расширения 100 г азота от 100 до 200 л при 27 °С, при постоянном давлении.

Решение

$$A = n 2,303RT \lg V_2/V_1, \quad n = m/M = 100/28 = 3,57 \text{ моль.}$$

$$A = 3,57 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 300 \lg(200/100) = 6173 \text{ Дж.}$$

Пример 4. 100 г азота находятся при давлении 1 атм и температуре 0 °С. Найти количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу:

- 1) при изотермическом расширении до объема 200 л;
- 2) изохорном увеличении давления до $1,5 \cdot 10^5$ Па;
- 3) изобарном расширении до двухкратного объема.

Принять $C_P = 29,1$ Дж/моль·К и $C_P - C_V = R$.

Решение

Для изотермического процесса уравнение 1 закона термодинамики имеет вид: $Q = A = 2,303nRT \lg V_2/V_1$, $n = 100/28 = 3,57$ моль, V_1 находим по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{3,57 \cdot 8,31 \cdot 273}{101325} = 0,08 \text{ м}^3,$$

$$V_1 = 0,08 \text{ м}^3 = 80 \text{ л.}$$

Следовательно,

$$Q_T = 3,57 \cdot 8,31 \cdot 273 \cdot 2,303 \lg(200/80) = 7451 \text{ Дж.}$$

$$\Delta U = 0, \quad A = 7451 \text{ Дж.}$$

Для изохорного процесса

$$\delta Q_V = nC_V dt, \quad Q_V = nC_V(T_2 - T_1).$$

Температуру после сжатия определяем по уравнению Менделеева – Клапейрона. Так как при $V = \text{const}$ $T_2/T_1 = P_2/P_1$, то $T_2 = 273 \cdot 1,5/1 = 409,8$ К.

Следовательно,

$$Q_V = 3,57(29,1 - 8,31)(409,8 - 273) = 10139,6 \text{ Дж;}$$

$$A = 0, \quad \Delta U = 10139,6 \text{ Дж.}$$

Для изобарного процесса

$$\delta Q_P = nC_P dt, \quad Q_P = nC_P(T_2 - T_1).$$

Температуру после расширения определяем по уравнению Менделеева – Клапейрона. Так как при $P = \text{const}$ $T_2/T_1 = V_2/V_1$, то $T_2 = T_1 \cdot V_2/V_1 = 273 \cdot 2 = 546,0$ К.

Следовательно,

$$Q_P = 3,57 \cdot 29,1(546 - 273) = 28385,8 \text{ Дж} = 28,386 \text{ кДж.}$$

$$A = nP(V_2 - V_1) = nRT(T_2 - T_1) = 3,57 \cdot 8,31(546 - 273) = 8103 \text{ Дж,}$$

$$A = 8103 \text{ Дж} = 8,103 \text{ кДж;}$$

$$\Delta U = Q - A = 28,386 - 8,103 = 20,283 \text{ кДж.}$$

Пример 5. Вычислить среднюю теплоемкость корунда Al_2O_3 в интервале температур 298–1000 К, если известна зависимость истинной теплоемкости корунда от температуры:

$$C_P = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Решение

Согласно уравнению (1.15)

$$\bar{C}_p = \frac{I}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT.$$

Интегрируем и получаем

$$\bar{C}_p = a + \frac{b}{2}(T_2 - T_1) + \frac{c'}{T_1 T_2},$$

$$\bar{C}_p = 114,56 + \frac{12,89 \cdot 10^{-3}}{2}(1000 - 298) + \frac{34,31 \cdot 10^5}{1000 \cdot 298},$$

отсюда $\bar{C}_p = 107,574$ Дж/моль.

1.2. Задачи для самостоятельного решения

Первый закон термодинамики

1. Вычислить максимальную работу изотермического расширения двух молей азота от 10 до 20 л (считая его идеальным газом) с начальной температурой 25 °С.

2. Найти изменение внутренней энергии при парообразовании 1 кг воды при 150 °С. Теплота парообразования равна 2110 кДж/кг. Считать пар идеальным газом, объемом жидкости пренебречь.

3. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

4. Внутренняя энергия при испарении 90 г воды при 100 °С возросла на 188,1 кДж. Определите теплоту парообразования воды (Дж/моль). Удельный объем водяного пара равен 1,699 л/г, давление $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

5. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26,8 °С, давление 93,2 кПа).

6. Найти изменение внутренней энергии при испарении 100 г бензола при температуре его кипения 80 °С, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеального газа. Теплота испарения бензола равна 33,89 кДж/моль. Объемом жидкости пренебречь.

7. Вычислите количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г гелия при 100 °С и $1 \cdot 10^5$ Па, если объем изменяется от 2 до 10 л. Принять гелий за идеальный газ. $C_p = 20,8$ Дж/моль.

8. Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов. Удельная теплота парообразования воды 2451 Дж/г. Объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь.

9. Какое количество работы совершат 100 г водорода, расширяясь при 50 °С от 40 до 200 л?

10. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм?

11. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 10 г паров ртути на 10 °С при постоянном давлении. Пары ртути одноатомны. $C_p = 20,77$ Дж/моль·К.

12. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

13. Найти изменение внутренней энергии при испарении 20 г спирта при температуре его кипения, если удельная теплота парообразования спирта 858,95 Дж/г, удельный объем пара 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь. $P = 101325$ Па.

14. Какое количество теплоты выделится при изотер-

мическом сжатии 10 л идеального газа, взятого при 27 °С и нормальном давлении, если объем уменьшится в 10 раз. $P = 101325$ Па.

15. Найти изменение внутренней энергии при испарении 90 г воды при температуре ее кипения. Скрытая теплота парообразования воды 40714,2 Дж/моль. $P = 101325$ Па.

16. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

17. Определить количество работы (Дж) при расширении 110 г диоксида углерода от 50 до 175 л при 17 °С.

18. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 50 г этилового спирта при температуре кипения, если удельная теплота испарения его равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения равен $607 \cdot 10^{-3}$ л/г. Объемом жидкости пренебречь.

19. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии идеального газа от 24 до 3 л, если он был взят при 17 °С и давлении $1,454 \cdot 10^5$ Па?

20. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 100 г диоксида углерода от 50 до 10 л при 0 °С.

21. Найти изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30 °С, приняв, что пары толуола подчиняются законам идеальных газов. Объемом жидкости пренебречь. Скрытая теплота испарения толуола 347,8 Дж/г.

22. Определить работу (Дж), необходимую для изотермического сжатия при 15 °С 60 г кислорода от объема 20 л до 1 л.

23. Найти изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола (C_6H_6) при 20 °С, приняв, что пары бензола

подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Молярная теплота испарения бензола равна 33,89 кДж/моль.

24. При изотермическом расширении при 50 °С объем 2 кг воздуха увеличился в 8 раз. Определить количество затраченной теплоты. Средняя молярная масса воздуха 29.

Теплоемкость

1. Определить теплоту процесса нагревания 1 кг воздуха (молярная масса 29) от 300 до 400 К при постоянном объеме.

2. Рассчитать среднюю молярную теплоемкость кислорода в интервале температур 300–500 К.

3. Определить теплоту, поглощаемую при нагревании 100 г водорода от 100 до 200 °С при постоянном давлении.

4. Средняя удельная теплоемкость азота равна 2,08 кДж/кг·К. Определить среднюю молярную теплоемкость и теплоемкость 1 м³ азота.

5. Средняя удельная теплоемкость аммиака равна 35,64 Дж/моль·К. Определить средние удельные теплоемкости 1 кг и 1 м³ аммиака.

6. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг гематита (Fe_2O_3) от 16 до 1538 °С.

7. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг кристаболита ($\beta-SiO_2$) от 16 до 1538 °С

8. Вычислить расход теплоты на нагревание 116,2 г ацетона от 288 до 500 К.

9. Вычислить количество теплоты при нагревании 1 кг этилового спирта от 127 до 327 °С (при $P = \text{const}$).

10. Вычислить количество выделившейся теплоты при

изобарном охлаждении 100 кг паров воды от 827 до 127 °С.

11. Вычислить среднюю молярную теплоемкость аммиака в интервале температур от 100 до 200 °С.

12. Определить среднюю удельную теплоемкость окиси кальция при 1000 К.

13. Вычислить среднюю молярную теплоемкость аммиака в интервале температур от 200 до 300 °С.

14. Рассчитать истинную удельную теплоемкость TiO_2 при 500 °С.

15. Рассчитать среднюю теплоемкость сульфида серебра в интервале температур 298–452 К.

16. Рассчитать истинную удельную теплоемкость аммиака при 600 °С.

17. Определить среднюю теплоемкость аргона, на нагревание которого от 244 до 500 °С затрачивается 99,89 кДж тепла.

18. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г углекислого газа от 400 до 500 °С, если $C_V = 40,16$ Дж/моль.

19. Определить количество теплоты, поглощаемое при нагревании 100 г углекислого газа от 150 до 1000 °С.

20. Среднее значение молярной теплоемкости при постоянном объеме зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 9,07 + 30,2 \cdot 10^{-3} T + 0,37 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Найти значение истинной молярной теплоемкости при постоянном давлении и температуре 25 °С

21. Найти среднее значение молярной теплоемкости хлора при постоянном давлении в интервале температур от 300 до 400 К.

22. Найти среднее значение средней удельной теплоемкости корунда в интервале температур от 0 до 1200 °С.

23. Найти среднее значение средней удельной теплоемкости бензина в интервале температур от 100 до 200 °С, если истинная удельная теплоемкость для этих температур равна:

$$C_p = 0,94 + 4,28 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

24. Какое количество теплоты выделится при охлаждении 90 г пара от 307 до 1000 °С при постоянном давлении $1 \cdot 10^5$ Па.

Контрольные вопросы

1. Какую функцию называют функцией состояния?
2. Как вычисляется изменение внутренней энергии?
3. Чем отличается работа от теплоты?
4. Почему работа и теплота не являются функциями состояния?
5. Каков физический смысл первого закона термодинамики?
6. При каких условиях работа и теплота становятся дифференциалами?
7. Что такое теплоемкость?
8. Как различаются теплоемкости одноатомных и двухатомных газов?
9. Имеют ли физический смысл коэффициенты в уравнении зависимости теплоемкости от температуры?
10. Как зависит теплоемкость от объема системы?
11. Чем отличаются молярная и удельная теплоемкость?

2. ТЕРМОХИМИЯ

Все химические процессы протекают с выделением или поглощением теплоты. Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Количество энергии, выделяемое или поглощаемое системой в ходе реакции, называется *тепловым эффектом реакции* (Q , кДж) при условии, что:

- а) в системе имеет место только работа расширения;
- б) температура продуктов реакции и исходных веществ одинакова;
- в) $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$.

Q_P – тепловой эффект при постоянном давлении, Q_V – тепловой эффект при постоянном объеме.

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение теплового эффекта этой реакции (Q) и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется *термохимическим*.

Химические реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются *экзотермическими* ($Q > 0$). Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются *эндотермическими* ($Q < 0$).

В термодинамике изменение энергетического состояния системы описывается величиной энтальпии H , изменение которой равно $\Delta H = \Delta H_{\text{кон}} - \Delta H_{\text{исх}}$, где $\Delta H_{\text{кон}}$ – конечное, а $\Delta H_{\text{исх}}$ – исходное энергетическое состояние системы. Положительное значение ΔH получается в том случае, когда $\Delta H_{\text{кон}} > \Delta H_{\text{исх}}$, т.е. когда система поглощает энергию в ходе процесса (эндотермический процесс). В случае, когда система выделяет энергию (экзотермический процесс), т.е. когда $\Delta H_{\text{кон}} < \Delta H_{\text{исх}}$, ΔH имеет отрицательное значение. Соответственно:

$$\Delta H = -Q. \quad (2.1)$$

Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества ($\Delta_f H^0$, кДж/моль) называется количество энергии (теплоты), выделяемое или поглощаемое при образовании одного моля сложного вещества из простых при стандартных условиях ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К). Значения стандартных энтальпий образования веществ приведены в справочниках. Стандартные энтальпии образования простых веществ (O_2 , C, Na, Cl_2 и др.), устойчивых при стандартных условиях, условно приняты равными нулю.

Теплота растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0$ – количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при растворении 1 моля вещества в определенном большом объеме растворителя.

Теплота гидратации $\Delta_{\text{aq}} H^0$ – количество теплоты, которое выделяет система, присоединяя к 1 молю безводной соли соответствующее количество воды.

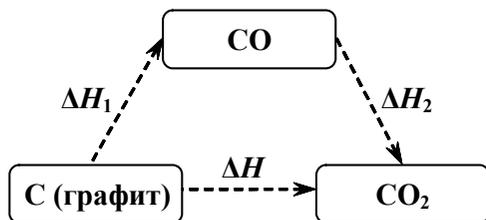
В строительной технологии важная роль отводится составлению тепловых балансов химических реакций и проведению теплотехнических расчетов. Основой при этом служит закон Гесса, открытый в 1840 г., который можно рассматривать как частный случай первого закона термодинамики.

Закон Гесса: *тепловой эффект химической реакции не зависит от того, протекает ли реакция в одну или несколько стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием реагирующих веществ.* Закон Гесса лежит в основе термохимических расчетов химических реакций.

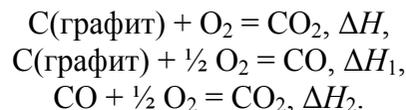
Следствие 1 из закона Гесса: сумма энтальпий двух или более промежуточных стадий при переходе от исходного состояния к конечному состоянию равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к

конечному состоянию системы.

В качестве примера рассмотрим процесс образования CO_2 . Диоксид углерода можно получить двумя способами: сжиганием углерода в кислороде сразу до диоксида угле-



Образование CO_2 различными путями
рода или получая сначала оксид углерода.



Оба пути имеют одинаковое начальное и одинаковое конечное состояния, поэтому имеет место равенство:

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

Применение закона Гесса равносильно сложению термохимических уравнений. Тепловой эффект стадии образования оксида углерода ΔH_1 не может быть определен экспериментально, так как эта реакция неосуществима в чистом виде. Однако, пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект реакции на основе экспериментально определяемых ΔH и ΔH_2 :

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2.$$

Следствие 2 из закона Гесса: тепловой эффект реакции (изменение энтальпии) равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств всех веществ и их агрегатных со-

стояний.

$$\Delta_r H^0 = \sum(n_{\text{прод.}} \cdot \Delta_f H^0_{\text{прод.}}) - \sum(n_{\text{исх. в-в}} \cdot \Delta_f H^0_{\text{исх. в-в}}). \quad (2.2)$$

Для реакции
 $aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$

можно записать:

$$\Delta_r H = (a \cdot \Delta_f H(A) + b \cdot \Delta_f H(B) + \dots) - (c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) + \dots)$$

Таким образом, тепловой эффект любой реакции может быть рассчитан по энтальпиям образования исходных веществ и продуктов реакции на основе закона Гесса. Экспериментально тепловые эффекты реакций измеряют методами калориметрии при постоянном объеме или давлении.

Следствие 3 из закона Гесса (Закон Лавуазье – Лапласа): тепловые эффекты прямой и обратной реакции (изменение энтальпий) численно равны, но противоположны по знаку.

Например, разложение оксида углерода (II) с образованием углекислого газа протекает по уравнению (прямая реакция):



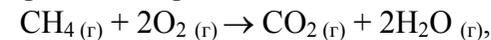
(обратная реакция):



Из вышеприведенного примера видно, что при разложении оксида углерода (II) с образованием углекислого газа поглощается столько же теплоты, сколько выделяется при его образовании.

2.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить стандартное изменение энтальпии $\Delta_r H^0_{298}$ реакции горения метана:



зная, что энтальпии образования $\text{CO}_2_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{CH}_4_{(г)}$

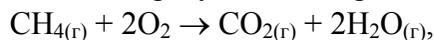
равны соответственно $-393,5$; $-241,8$ и $-74,9$ кДж/моль.

Решение

Запишем термохимические уравнения реакций образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и $\text{CH}_{4(\text{г})}$:



Сложив уравнение (а) с удвоенным уравнением (б) и вычтя из найденной суммы уравнение (в), получим термохимическое уравнение интересующей нас реакции:

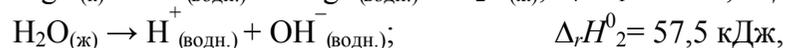
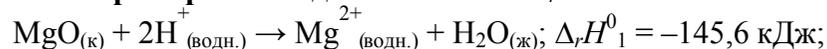


$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{CH}_4).$$

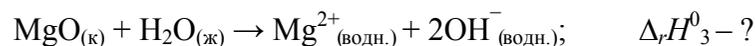
Используя данные задачи, для искомой величины найдем:

$$\Delta_r H^0 = -393,5 - 241,8 \cdot 2 + 74,9 = -802,2 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Исходя из значений $\Delta_r H^0$:



вычислить значение $\Delta_r H^0_3$ растворения оксида магния в воде:



Сокращение «водн.» обозначает разбавленный водный раствор.

Решение

Согласно закону Гесса, можно записать:

$$\Delta_r H^0_3 = \Delta_r H^0_1 + 2\Delta_r H^0_2,$$

$$\text{откуда } \Delta_r H^0_3 = -145,6 + 57,5 \cdot 2 = 30,6 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ($\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль) и

термохимического уравнения:



Решение

Используя следствие 2 из закона Гесса, получаем

$$\Delta_r H^0 = [\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^0_{298}(\text{N}_2)] - [\Delta_f H^0_{298}(\text{C}) + 2\Delta_f H^0_{298}(\text{N}_2\text{O})].$$

Обозначим искомую величину через x , и, учитывая, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю, выражение приобретает следующий вид

$$\Delta_r H^0 = [\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) + 0] - [0 + 2x] = \Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) - 2x.$$

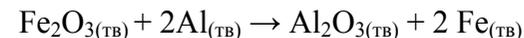
Теперь подставим численные значения

$$-557,5 = -393,5 - 2x, \text{ откуда } x = 82,0 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 4. Стандартная энтальпия образования Fe_2O_3 равна $-821,3$ кДж/моль, а стандартная энтальпия образования Al_2O_3 равна $-1675,0$ кДж/моль. Рассчитать тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

Решение

На основе следствия из закона Гесса и учитывая, что стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю, изменение энтальпии реакции восстановления оксида железа



выразится следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^0_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ &= -1675,0 - (-821,3) = -853,7 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 5. Определить количество теплоты, необходимое для получения 10 т извести по реакции:



если энтальпии образования карбоната кальция, оксида кальция и углекислого газа соответственно равны: $-1207,0$; $-635,0$; $-393,5$ кДж.

Решение

По следствию из закона Гесса

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0_{298}(\text{CaO}) + \Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_f H^0_{298}(\text{CaCO}_3);$$

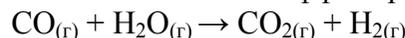
$$\Delta_r H^0 = -635,5 - 393,5 + 1207,0 = 178,0 \text{ кДж/моль.}$$

1 моль CaO равен 56 г; $10 \text{ т} = 10 \cdot 10^6 \text{ г}$, отсюда количество молей оксида кальция равно

$$n = 10 \cdot 10^6 / 56;$$

$$\Delta_r H^0 = -Q = 178,0 \cdot 10 \cdot 10^6 / 56 = -31,78 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Пример 6. Рассчитать тепловой эффект реакции



при 1000 К, если мольные теплоемкости компонентов процесса равны:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 T^5 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T - 0,33 \cdot 10^5 T^2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Стандартные теплоты образования CO, CO₂ и воды соответственно равны: $-110,5$; $-393,4$ и $285,8$ кДж/моль.

Решение

$$\Delta_r H^0_{298} = -393,4 + 110,5 + 285,8 = 2,9 \text{ кДж} = 2900 \text{ Дж.}$$

Определяем изменение теплоемкости процесса ΔC_p

$$\Delta a = 44,14 + 27,28 - 30,00 - 28,41 = 13,01;$$

$$\Delta b = (3,26 + 9,04 - 10,71 - 4,10) \cdot 10^{-3} = -2,51 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (0,502 - 8,53 + 0,33 + 0,46) \cdot 10^5 = -7,24 \cdot 10^5;$$

$$\Delta C_p = 13,01 - 2,51 \cdot 10^{-3} T - 7,24 \cdot 10^5 \cdot T^2.$$

Выражаем энтальпию реакции как функцию температуры

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_0 + 13,01T - 2,51/2 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,24 \cdot 10^5 \cdot T^2.$$

27

Определяем ΔH_0 по значению $\Delta_r H^0_{298}$

$$\Delta_r H^0_0 = -2900 - 13,01 \cdot 298 + 2,51/2 \cdot 10^{-3} \cdot 298 + 7,24 \cdot 10^5 \cdot 298 =$$

$$= 1524,0 \text{ Дж};$$

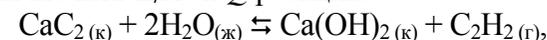
$$\Delta_r H^0_T = 1524,0 + 13,01T - 1,25 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,24 \cdot 10^5 \cdot T^2;$$

$$\Delta_r H^0_{1000} = 1524,0 + 13,01 \cdot 1000 - 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 - 7,24 \cdot 10^5 \times$$

$$\times 1000^{-1} = 12555,0 \text{ Дж.}$$

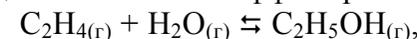
2.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить $\Delta_r H^0$ и Q реакции:



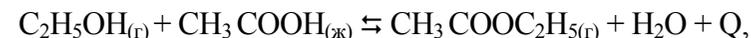
если энтальпии образования $\text{CaC}_{2(к)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\text{Ca(OH)}_{2(к)}$, $\text{C}_2\text{H}_{2(г)}$ соответственно равны: $-62,7$; $-285,84$; $-986,2$; $226,75$ кДж/моль.

2. Определить тепловой эффект реакции:



если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны: $52,28$; $-241,8$; $-235,3$ кДж/моль.

3. Определить, какое количество теплоты потребуется для образования 100 г уксусноэтилового эфира по реакции



если теплота образования этилового спирта $-235,1$, уксусной кислоты $-484,5$, воды $285,0$, а уксусноэтилового эфира $-156,7$ кДж/моль.

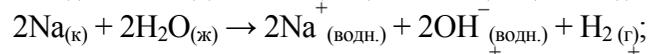
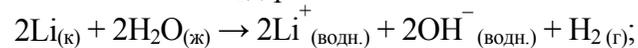
4. Стандартная теплота образования воды и водяного пара соответственно равна: $-285,8$; $-241,8$ кДж/моль. Рассчитать теплоту испарения воды при 25°C .

5. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж теплоты. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.

28

6. Исходя из теплового эффекта реакции $\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)} + 3/2\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; $\Delta_r H^0 = -726,5$ кДж вычислить $\Delta_r H^0_{298}$ образования метилового спирта.

7. Вычислить $\Delta_r H^0_{298}$ реакций:



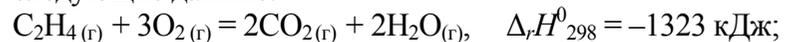
стандартные энтальпии образования $\text{Li}^+_{(водн.)}$, $\text{Na}^+_{(водн.)}$ и $\text{OH}^-_{(водн.)}$ принять соответственно равными $-278,5$; $-239,7$ и $-228,9$ кДж/моль.

8. Определить стандартную энтальпию $\Delta_r H^0_{298}(\text{PH}_3)$, исходя из уравнения:

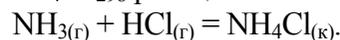


9. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж теплоты. Определить $\Delta_r H^0_{298} \text{CuO}$.

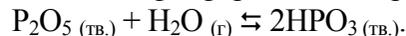
10. Определить $\Delta_r H^0_{298}$ образования этилена, используя следующие данные:



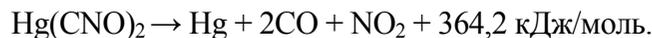
11. Вычислить $\Delta_r H^0_{298}$ реакций:



12. Определить, какое количество теплоты выделится при взаимодействии 30 кг фосфорного ангидрида с водой:



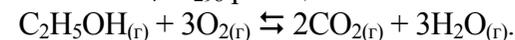
13. Разложение гремучей ртути происходит согласно уравнению



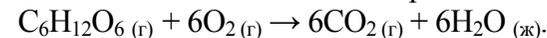
Определить объем выделяющихся газов (условия нормаль-

ные) и количество теплоты при взрыве 1 кг $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.

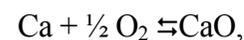
14. Вычислить $\Delta_r H^0_{298}$ реакций



15. Вычислить значение $\Delta_r H^0$ для протекающей реакции



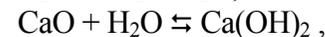
16. Вычислить стандартную теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из элементов на основании следующих данных:



$$\Delta_r H^0_1 = -635,4$$
 кДж/моль;



$$\Delta_r H^0_2 = -285,7$$
 кДж/моль;

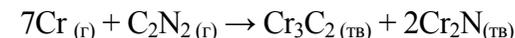


$$\Delta_r H^0_2 = -65,25$$
 кДж/моль.

17. Теплота растворения $\text{Na}_2\text{SO}_3_{(г)}$ при 18 °C равна $-11,3$ кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(тв.)}$ равна $-58,16$ кДж/моль. Определить теплоту растворения $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(тв.)}$.

18. Определить теплоту, выделяющуюся при нейтрализации 100 л аммиака (условия нормальные) серной кислотой, если теплоты образования аммиака, серной кислоты и сульфата аммония соответственно равны: 46,09; 883,3 и 1171,1 кДж/моль.

19. Вычислить теплоту образования $\text{Cr}_2\text{N}_{(г)}$, если теплота реакции:

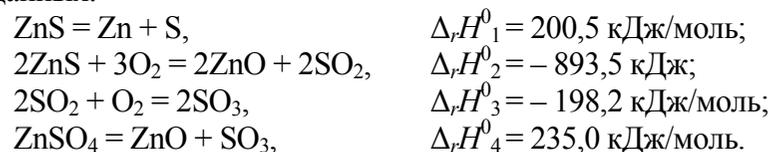


при 25 °C равна $-617,49$ ккал, а теплоты образования $\text{Cr}_3\text{C}_2_{(тв)}$ и $\text{C}_2\text{N}_2_{(г)}$ соответственно равны: $-87,84$; $307,86$ кДж/моль.

20. Определить количество теплоты, выделяющееся при гашении 500 кг извести, если энтальпии образования CaO , H_2O , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно равны: $-639,9$; $285,84$; $988,0$ кДж/моль.

21. Рассчитать теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298$ К на основании следующих

данных:



22. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_r H^0_{298} = -79,91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_r H^0_{298} = -76,76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитать теплоту образования оксида натрия, если $\Delta_r H^0_{298} \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = -285,8$ кДж/моль.

23. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

24. При полном сгорании этилена (с образованием жидкой воды) выделилось 6226 кДж. Найти объем вступившего в реакцию кислорода (условия нормальные).

Контрольные вопросы

1. Какие химические реакции называют экзотермическими?
2. Как связаны тепловые эффекты прямой и обратной реакции?
3. Какая величина называется стандартной энтальпией образования сложного вещества? Какое численное значение имеет она для простых веществ.
4. Как рассчитывается тепловой эффект химической реакции, если известны значения теплоемкостей отдельных компонентов процесса?
5. В каком случае для расчета теплового эффекта химической реакции необходимо знать значения теплоемкостей реагентов и продуктов реакции?

3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ (УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА)

Согласно закону Гесса можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре (обычно это 298,15 К), при которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. Часто бывает необходимо знать тепловой эффект реакции при различных температурах. Запишем термохимическое уравнение в виде



Через H_i , обозначим энтальпию i -го реагента, отнесенную к 1 молю вещества. Так как в результате одного пробега реакции исчезает ν_1 и ν_2 моль исходных веществ и появляется ν_3 и ν_4 моль продуктов реакции, то общее изменение энтальпии $\Delta_r H^0$ в процессе будет

$$\Delta_r H^0 = (\nu_3 H_3 + \nu_4 H_4) - (\nu_1 H_1 + \nu_2 H_2) = \sum \nu_i H_i. \quad (3.2)$$

Если реакция протекала при постоянном давлении, то изменение энтальпии в системе будет равно тепловому эффекту Q_p . Продифференцируем уравнение (3.2) по температуре при $P = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_P &= \left[\nu_3 \left[\frac{\partial H_3}{\partial T} \right]_P + \nu_4 \left[\frac{\partial H_4}{\partial T} \right]_P \right] - \\ &- \left[\nu_1 \left[\frac{\partial H_1}{\partial T} \right]_P + \nu_2 \left[\frac{\partial H_2}{\partial T} \right]_P \right], \end{aligned}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_P = \sum \nu_i \left[\frac{\partial H_i}{\partial T} \right]_P. \quad (3.3)$$

Так как $\frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_P$ является истинной теплоемко-

стью C_p , при постоянном давлении i -го реагента, то из (3.3) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_p &= (v_3 C_{p,3} + v_4 C_{p,4}) + (v_1 C_{p,1} + v_2 C_{p,2}) = \\ &= \sum v_i C_{p,i}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Алгебраическую сумму $\sum v_i C_{p,i}$ принято записывать в виде ΔC_p , тогда

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_p = \Delta C_p. \quad (3.5)$$

Как для идеальной системы, так и для реальных систем при невысоких давлениях частную производную от теплового эффекта по температуре можно заменить полной:

$$\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0]_p = \Delta C_p. \quad (3.6)$$

Аналогично можно доказать для реакции (3.1), протекающей при постоянном объеме, справедливость выражения

$$\frac{d}{dT} [\Delta_r U^0]_p = \Delta C_v. \quad (3.7)$$

Уравнения (3.6) и (3.7) впервые были выведены Г. Р. Кирхгофом (1858) и называются уравнениями Кирхгофа. При исследовании температурной зависимости тепловых эффектов реакций чаще используется уравнение (3.6), так как большинство химических процессов протекает при постоянном давлении. Согласно уравнению (3.6) влияние температуры на тепловой эффект обуславливается знаком величины ΔC_p :

1) при $\Delta C_p > 0$ величина $\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0]_p > 0$, т.е. с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет

возрастать;

2) при $\Delta C_p < 0$ величина $\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0]_p < 0$, т.е. с увеличением температуры тепловой эффект реакции будет уменьшаться;

3) при $\Delta C_p = 0$, $\frac{d}{dT} [\Delta_r H^0]_p = 0$, т.е. тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Как видно из дифференциальной формы уравнений Кирхгофа (3.6) и (3.7), величина ΔC определяет температурный коэффициент теплового эффекта, т.е. изменение $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r U^0$ при изменении температуры на 1 К.

Для ряда реакций с изменением температуры первая производная $\frac{\partial}{\partial T} [\Delta_r H^0]_p = \Delta C_p$ может изменять не только свою величину, но и свой знак. Интегрируя уравнение (3.6), получаем

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(0) + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (3.8)$$

где $\Delta_r H(T)$ и $\Delta_r H(0)$ соответственно тепловые эффекты реакции при заданной температуре T и абсолютном нуле. Так как

$$\Delta C_p = (v_3 C_{p,3} + v_4 C_{p,4}) + (v_1 C_{p,1} + v_2 C_{p,2}),$$

то для аналитического вычисления интеграла в правой части уравнения (3.8) необходимо знать для каждого реагента температурную зависимость теплоемкости от 0 до T . Эта задача может быть успешно решена для газообразных веществ, при низких давлениях, на основе статистической термодинамики, если известны молекулярные характеристики.

При интегрировании уравнения Кирхгофа (3.8) не-

редко используется температурная зависимость теплоемкостей в виде степенных рядов. Степенные ряды справедливы в определенном интервале температур; нижним пределом этого интервала обычно выбирается 298 К. При 298 К можно рассчитать тепловой эффект реакции ($\Delta_r H^0_{298}$) по первому или второму следствиям закона Гесса. В связи с этим уравнение Кирхгофа целесообразно будет проинтегрировать в интервале температур 298 – T.

Допустим, что для веществ A_1 и A_3 [см. термохимическое уравнение (3.1)] зависимость теплоемкостей от температуры выражается следующими степенными рядами:

$$C_{P,1} = a_1 + b_1 T + c_1' \cdot T^{-2},$$

$$C_{P,3} = a_3 + b_3 T + c_3' \cdot T^{-2},$$

а для веществ A_2 и A_4

$$C_{P,2} = a_2 + b_2 T + c_2 \cdot T^2,$$

$$C_{P,4} = a_4 + b_4 T + c_4 \cdot T^2.$$

Тогда зависимость ΔC_P от температуры согласно уравнению (3.4) примет вид

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2} + \Delta c \cdot T^2, \quad (3.9)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta a &= \nu_3 a_3 + \nu_4 a_4 - \nu_1 a_1 - \nu_2 a_2, \\ \Delta b &= \nu_3 b_3 + \nu_4 b_4 - \nu_1 b_1 - \nu_2 b_2, \\ \Delta c' &= \nu_3 c_3' - \nu_1 c_1', \\ \Delta c &= \nu_4 c_4 - \nu_2 c_2. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Подставив значение ΔC_P из (3.9) в уравнение Кирхгофа (3.6) и затем проинтегрировав его в интервале температур 298 – T, получим

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2) dT. \quad (3.11)$$

После интегрирования будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3). \end{aligned} \quad (3.12)$$

При выполнении расчетов может встретиться необходимость вычисления теплового эффекта при нескольких температурах. Тогда при вычислении $\Delta_r H^0(T)$ придется неоднократно находить разности: $(T^2 - 298^2)$, $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$ и $(T^3 - 298^3)$, что требует значительного времени.

Для упрощения расчета теплового эффекта объединим величину $\Delta_r H^0_{298}$ и все слагаемые в уравнении (3.12), содержащие множитель 298, в одно

$$\Delta_r H^0_0 = \Delta_r H^0_{298} - \Delta a 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 + \Delta c' \frac{1}{298} - \frac{\Delta c}{3} 298^3. \quad (3.13)$$

Подставив в уравнение (3.12) величину $\Delta_r H^0_0$ из (3.13), получим

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \Delta c' \frac{1}{T} + \frac{\Delta c}{3} T^3, \quad (3.14)$$

где $\Delta_r H_0$ – эмпирическая постоянная для данной реакции, размерность которой совпадает с размерностью теплового эффекта. Величину $\Delta_r H_0$ в (3.14) можно также рассматривать как интерполяционную константу, имеющую смысл теплового эффекта при 0 К. Поэтому ее иногда называют гипотетическим тепловым эффектом при 0 К. Величина $\Delta_r H$ в (3.14) не равна $\Delta_r H$ в (3.8):

– $\Delta_r H_0$ (3.14) включает в себя не только тепловой эффект при абсолютном нуле, но и величину ошибки, которая получается при распространении температурных рядов от 298 до 0 К.

– $\Delta_r H^0$ (3.8) используется не только при вычислении

$\Delta_r H^0 = f(T)$, но и при исследовании влияния температуры на химическое равновесие.

Расчет теплового эффекта по уравнению Кирхгофа (3.14) с использованием температурных рядов для теплоемкостей является относительно трудоемким.

Вычисление теплового эффекта реакции по уравнению Кирхгофа (3.6) значительно упрощается, если при его интегрировании воспользоваться вместо температурных рядов средними теплоемкостями для реагентов. Подставляя в уравнение (3.6) вместо ΔC_P величину

$$\Delta \bar{C}_P = (\nu_3 \bar{C}_{P,3} + \nu_4 \bar{C}_{P,4}) + (\nu_1 \bar{C}_{P,1} + \nu_2 \bar{C}_{P,2}), \quad (3.15)$$

после интегрирования от 298 К до Т получим

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_{P,i}(T - 298),$$

где $\bar{C}_{P,i}$ – средняя теплоемкость i -го вещества в температурном интервале 298 – Т.

3.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Получить выражение $\Delta_r H^0 = f(T)$ и вычислить $\Delta_r H_{1000}^0$ для реакции $1,5\text{H}_2 + 0,5\text{N}_2 = \text{NH}_3$.

Решение

В соответствии с уравнением (8.13) сначала вычисляем тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и алгебраические суммы Δa , Δb и $\Delta c'$. Пользуясь табличными данными, находим

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) = -46\,190 \text{ Дж/моль},$$

$$C_P(\text{NH}_3) = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$C_P(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$C_P(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

откуда

$\Delta a = 29,8 - 1,5 \cdot 27,28 - 0,5 \cdot 27,87 = -25,06 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$,
аналогично вычисляем

$$\Delta b = 18,46 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

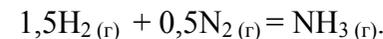
$$\Delta c' = -2,423 \cdot 10^5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Подставив вычисленные величины $\Delta_r H_{298}^0$, Δa , Δb и $\Delta c'$ в уравнение (3.13), получим $\Delta_r H_0^0 = -40340 \text{ Дж/моль}$. В соответствии с (3.14) будем иметь выражение, удобное для расчетов в широком интервале температур:

$$\Delta_r H_T^0 = -40340 - 25,06 \cdot T + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,423 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}.$$

Затем из полученного уравнения $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ вычисляем $\Delta_r H_{1000}^0 = -55922 \text{ Дж/моль} = -55,9 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2. Рассчитать тепловой эффект реакции при 1000 К.



Решение

Пользуясь табличными данными, находим средние теплоемкости реагирующих веществ в интервале 298–1000 К:

$$\bar{C}_P(\text{NH}_3) = 45,35 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad \bar{C}_P(\text{H}_2) = 25,56 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\bar{C}_P(\text{N}_2) = 30,63 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

По уравнению (3.15) вычисляем

$$\bar{C}_P(298-1000) = 45,35 - (3/2 \cdot 29,56 + 1/2 \cdot 30,63) = 14,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

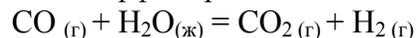
Для исследуемой реакции $\Delta_r H_{298}^0 = -46190 \text{ Дж/моль}$. В соответствии с (3.16)

$$\Delta_r H_{1000}^0 = -46190 - 14,31(1000 - 298) = -56\,236 \text{ Дж/моль}.$$

Расхождение между величинами теплового эффекта, вычисленными по уравнениям (3.14) и (3.16), менее 1%.

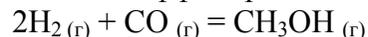
3.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Найти тепловой эффект реакции



при постоянном давлении и температуре 1000 °С, если значение его при 25 °С равно 41,15 кДж/моль.

2. Рассчитать тепловой эффект реакции



при постоянном давлении и 500 К.

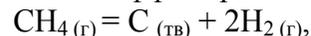
3. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции



при 900 °С равна 178,0 кДж/моль. Определить количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С.

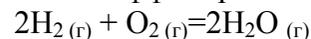
4. Определить количество теплоты, которое выделится при восстановлении оксида железа (II) оксидом углерода при 1200 К и при постоянном давлении.

5. Вычислить тепловой эффект реакции при 1000 К



если его значение при стандартных условиях равно 74,85 кДж.

6. Рассчитать тепловой эффект реакции



при 1000 К, если теплота образования паровой воды – 241,84 кДж/моль.

7. Вычислить тепловой эффект реакции гидрирования этилена



при 1000 К, если при стандартных условиях он равен 128 кДж.

8. Вычислить теплоту образования аммиака при 700 °С, если при 25 °С она равна 46,19 кДж/моль.

9. Рассчитать теплоту образования оксида цинка при 327 °С, если его $\Delta_f H^0_{298} = -349,0$ кДж/моль.

10. Стандартная теплота образования оксида алюминия –1675 кДж/моль. Рассчитать теплоту образования Al_2O_3 при 600 К, пользуясь выражениями молярных теплоемкостей.

11. Теплота образования CaCO_3 из CaO и CO_2 при 900 °С составляет –178,3 кДж/моль. Вывести температурную зависимость теплового эффекта диссоциации CaCO_3 и вычислить значение его при 1000 °С.

12. Вывести температурную зависимость температурного эффекта реакции:



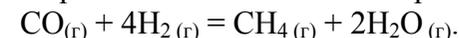
Определить значение Q_p приведенной реакции при 727 °С.

13. Определить тепловой эффект реакции



при 300 °С.

14. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции и рассчитать его значение при 1000 К:



15. Установить температурную зависимость теплового эффекта реакции при 25 °С и нормальном давлении:

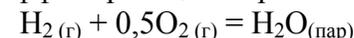


Вычислить тепловой эффект реакции при 400 К.

16. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции и рассчитать теплоту реакции при 327 °С:



17. Тепловой эффект реакции образования воды



при 25 °С равен 241,84 кДж/моль. Вычислить тепловой эффект реакции при 1000 К.

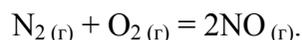
18. Вычислить теплоту образования $\text{HCl}_{(г)}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



зная, что теплота образования при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $-90,86\text{ кДж}$.

19. Зависимость теплоемкости алюминия от температуры выражается уравнением: $C_p(\text{Al}) = 0,764$. Алюминий плавится при 969 К , удельная теплота плавления $386,2\text{ Дж/г}$. Вычислить количество теплоты, которое необходимо, чтобы получить 500 г алюминия при температуре его плавления, если начальная температура была 298 К .

20. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции, если при стандартных условиях он равен $180,74\text{ кДж}$



21. Тепловой эффект реакции окисления алюминия при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равен $1669,39\text{ кДж/моль}$. Найти тепловой эффект реакции образования оксида алюминия при 600 К , пользуясь выражениями молярных теплоемкостей.

22. Тепловой эффект реакции при $0\text{ }^\circ\text{C}$ и при постоянном давлении равен -284 кДж/моль . Рассчитать тепловой эффект реакции при постоянном давлении и $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. Как рассчитать тепловой эффект химической реакции при заданной температуре?
2. Как рассчитать тепловой эффект химической реакции при заданной температуре и давлении, отличном от стандартного?
3. В каком случае при расчете теплового эффекта химической реакции можно пользоваться средними значениями теплоемкости?

4. ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики не определяет направления обмена тепловой энергией между телами. Оно не запрещает переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому. О направлении и условиях самопроизвольного протекания процесса можно судить в рамках второго закона термодинамики. Одной из первых формулировок второго начала термодинамики является постулат Клаузиуса (1850): *теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому*. Второе начало дает критерий для оценки того, является ли протекание процессов (в том числе химических реакций) самопроизвольным. *Самопроизвольным* называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов. Например, если соединить два сосуда – заполненный газом и пустой, то газ самопроизвольно заполнит весь объем. Взаимодействие металлического натрия с водой при н. у. также происходит самопроизвольно.

Экспериментально установлено, что самопроизвольные процессы необратимы, т.е. они не могут протекать в обратном направлении сами по себе. Обратные процессы можно осуществить, оказав внешнее воздействие. Поэтому получаемая работа всегда меньше максимально возможного теоретического количества. Необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы предсказать направление самопроизвольного протекания процесса.

Существует еще одна функция состояния, которая с учетом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах. Такой функцией состояния является *энтропия (S)*. Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения макроскопического состояния системы, так и с точки зрения микроскопического.

Термодинамическая интерпретация энтропии

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = Q_{\text{обр}} / T. \quad (4.1)$$

Для необратимого процесса это равенство превращается в неравенство:

$$\Delta S > Q_{\text{необр}} / T. \quad (4.2)$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях. Единица измерения энтропии – Дж/моль·К.

Существует много формулировок второго начала термодинамики. Приведем одну из них. *В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.*

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$, т.е. энтропия возрастает; в равновесном процессе $\Delta S = 0$, т.е. энтропия достигла своего максимального значения; в несамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$, энтропия убывает, и самопроизвольно может протекать только обратный процесс.

Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии на отдельных стадиях процесса. Абсолютное значение энтропии какого-либо вещества при любой температуре можно рассчитать, если известна абсолютная величина энтропии S_1 при какой-либо одной температуре:

$$S_2 = S_1 + \Delta S.$$

Значение S_1 обычно находят из справочных таблиц при 25 °С и стандартном давлении 1 атм. Изменение энтропии вычисляют по следующим уравнениям:

1. В случае изотермического процесса для идеального

газа изменение внутренней энергии равно нулю:

$$Q_{\text{обр}} = -A_{\text{расшир}}, \quad (4.3)$$

$$A_{\text{расшир}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (4.4)$$

Используя уравнение Менделеева – Клапейрона, получим:

$$A_{\text{расшир}} = - \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.5)$$

Скомбинировав выражения (4.1), (4.2) и (4.5), получим для изменения энтропии в изотермическом процессе расширения одного моля идеального газа:

$$\Delta S = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.6)$$

2. Из определения C_p можно получить зависимость изменения энтропии от температуры:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4.7)$$

или в частном случае, если C_p не зависит от температуры:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.8)$$

Если зависимость от температуры описывается выражением

$$C_p = a + bT + cT^2,$$

то $\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2)$.

3. Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0}{T},$$

где ΔH^0 – теплота фазового перехода 1 моль вещества; T – абсолютная температура фазового перехода.

4. Изменение энтропии в процессе диффузии при смешении идеальных газов при постоянном давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс) вычисляется по уравнению

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2} \right),$$

где n_1, n_2 – число молей первого и второго газов; V_1, V_2 – начальные объемы обоих газов; V – конечный объем смеси газов ($V = V_1 + V_2$).

5. Вычисление изменения энтропии по электрохимическим данным по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H^0 + zFE}{T},$$

где ΔH^0 – тепловой эффект химической реакции; F – число Фарадея; E – электродвижущая сила электрохимического элемента; z – число электронов, участвующих в реакции.

Статистическая интерпретация понятия энтропии

Больцман вывел соотношение, связывающее абсолютную энтропию с числом микроскопических состояний системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию (или термодинамической вероятностью):

$$S = k \ln W, \quad (4.9)$$

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, а W – число микроскопических состояний системы.

Макроскопическое состояние включает в себя множество микроскопических состояний. Их число для различных систем может подсчитываться по-разному. По Больцману, макроскопическое состояние определяется количеством частиц на каждом энергетическом уровне. Частицы имеют свой

номер, а полная энергия системы постоянна. Микроскопические состояния отличаются друг от друга распределением частиц по уровням энергий.

В термодинамике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц, с множеством макросостояний с различными W . Из формулировки второго начала термодинамики следует, что в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия возрастает. Система будет самопроизвольно стремиться к макросостоянию с максимальным W . Отсюда энтропию можно рассматривать как меру хаоса системы. Таким образом, энтропия количественно характеризует термодинамическую вероятность того или иного состояния индивидуального вещества или системы. Тогда второе начало термодинамики можно сформулировать так: *всякая изолированная система самопроизвольно стремится принять состояние, характеризующееся максимальной термодинамической вероятностью.*

В отличие от абсолютных значений внутренней энергии и энтальпии, которые невозможно вычислить, абсолютные значения энтропии поддаются определению как для сложных, так и для простых веществ из-за наличия у них начальной точки в шкале отсчета, устанавливаемой третьим законом термодинамики.

Третье начало термодинамики иначе называют постулатом Планка: *при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) энтропия идеальных кристаллов любого простого вещества или соединения равна нулю: $S = 0$.*

При абсолютной температуре $T = 0$ К чистые химические вещества образуют идеальные кристаллы, и их состояние можно описать только одним способом ($W = 1$), а логарифм единицы равен нулю. Согласно выражению (4.9), энтропия при этой температуре равна нулю.

Имеются и другие формулировки третьего начала тер-

модинамики, одна из них называется принципом недостижимости абсолютного нуля: при приближении температуры к абсолютному нулю тепловые свойства тел перестают зависеть от температуры, поэтому абсолютный нуль недостижим.

Абсолютную величину энтропии различных веществ при любых температурах можно определить на основе третьего закона термодинамики, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах от абсолютного нуля до рассматриваемой температуры.

Если повышать температуру от 0 до T при постоянном давлении, то при отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определится равенством

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

так как $S_0 = 0$ в соответствии с третьим законом термодинамики.

Если при температуре T вещество является газом, надо учесть изменения энтропии, связанные с фазовыми переходами:

$$S_T = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p,тв}}{T} dT + \frac{\Delta_m H^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p,ж}}{T} dT + \frac{\Delta_v H^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p,г}}{T} dT. \quad (4.10)$$

Если при температуре T вещество находится в жидком состоянии, при расчете энтропии в формуле (4.10) ограничиваются тремя первыми слагаемыми.

Второй закон термодинамики дает критерии для самопроизвольности протекания процессов ($\Delta S > 0$) и равновесия ($\Delta S = 0$) в изолированных системах, которые практически не существуют. Можно применить второй закон тер-

модинамики к неизолированным системам, поддерживаемым при постоянной температуре. Кроме того, предполагается, что система сохраняет постоянный объем или постоянное давление.

Энергия Гиббса

Согласно второму началу термодинамики (уравнения (4.1) и (4.2)), при постоянном давлении и температуре для обратимого процесса:

$$\Delta Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0, \quad (4.11)$$

а для необратимого процесса

$$\Delta H_T - T\Delta S_T < 0. \quad (4.12)$$

Разность, описываемая уравнением (4.12), представляет собой новую функцию состояния, так как является разностью двух функций состояния: энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, которая, в свою очередь, подпадает под определение функции состояния. Называется эта функция *энергией Гиббса* (или изобарно-изотермическим потенциалом), обозначается буквой G ; единица измерения – кДж/моль. Изменение свободной энергии в процессе равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T. \quad (4.13)$$

При постоянной температуре, когда $\Delta T = 0$, уравнение (4.13) превращается в следующее равенство:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.14)$$

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, выделенной или поглощенной в результате химической реакции или другого процесса, и полной работы, совершенной системой. Полная работа процесса, протекающего при посто-

янных давлении и температуре, складывается из работы против сил давления и полезной работы:

$$A = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}} \quad (4.15)$$

Подставив в уравнение (4.14) значение изменения энтальпии, получим:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \quad (4.16)$$

Комбинируя уравнения (4.1) и (4.15) с уравнением (4.16), для изменения свободной энергии Гиббса получим:

$$\Delta G = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}} + T\Delta S + p\Delta V - T\Delta S.$$

Сократив подобные члены, получим выражение:

$$\Delta G = A_{\text{полезн.}} \quad (4.17)$$

Из выражения (4.17) вытекает физический смысл изменения энергии Гиббса: *изменение свободной энергии равно максимальной полезной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.*

Иными словами, это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы. Поэтому она и называется «свободной».

Энергия Гиббса является критерием направления и равновесия. При необратимом самопроизвольном протекании процесса она уменьшается, т.е. $\Delta G < 0$; при обратимом протекании процесса или в момент равновесного состояния $\Delta G = 0$.

4.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить изменение энтропии при нагревании одного моля CdS от -120 до 0 °С, если зависимость мольной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3}T, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Решение

Изменение энтропии рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{173}^{273} \frac{54dT}{T} + \int_{173}^{273} 3,8 \cdot 10^{-3} T \frac{dT}{T} = \\ &= 54,0 \cdot 2,31 \lg \frac{273}{173} + 3,8 \cdot 10^{-3} (273 - 173) = 24,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Пример 2. При охлаждении 12 л кислорода от 200 до -40 °С давление повышается от 10^5 до $6,0 \cdot 10^6$ Н/м². Рассчитать изменение энтропии, если $C_p^0 = 29,2$ Дж/моль·К (считать кислород идеальным газом).

Решение

Находим число молей кислорода из уравнения состояния идеального газа:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 473} = 0,3052.$$

Поскольку в процессе меняется и давление, и температура,

$$\Delta S = n \left(R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right),$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0,3052 \cdot 2,303 \left(8,314 \lg \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} + 29,2 \lg \frac{233}{473} \right) = \\ &= -16,77 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Пример 3. Определить изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 150 °С и давлении 1 ат, если скрытая удельная теплота парообразования воды 2,255 кДж/г, мольная теплоемкость пара при постоянном давлении

$C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль·К,
 C_p жидкой воды 75,30 Дж/моль·К.

Решение

Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

- 1) нагревание жидкой воды от 0 до 100 °С;
- 2) переход жидкой воды в пар при 100 °С;
- 3) нагревание водяного пара от 100 до 150 °С.

Для первой стадии изменение энтропии рассчитывается по формуле

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

где n – количество молей воды.

Учитывая, что C_p является постоянной,

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{2}{18} 75,3 \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{373}{273} = 2,61 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энтропии на второй стадии определяется по формуле

$$\Delta S_2 = \frac{n \Delta H}{T} = \frac{2 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{18 \cdot 373} = 12,09 \text{ Дж/К.}$$

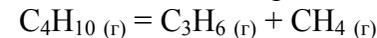
Изменение энтропии на третьей стадии рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_p}{T} dT = \frac{2}{18} \int_{T_2}^{T_3} (30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= \frac{2}{18} \left(30,13 \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{T_3}{T_2} + 11,3 \cdot 10^{-3} (T_3 - T_2) \right) = 0,49 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Общее изменение энтропии равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 12,09 + 0,49 = 15,19 \text{ Дж/К.}$$

Пример 4. Вычислить ΔG^0_{298} реакции разложения



при 25 °С, если теплоты образования C_4H_{10} , C_3H_6 , CH_4 равны соответственно: 125,1; 20,4; –74,83 кДж, а энтропии их равны соответственно: 310,04; 266,87; 186,14 Дж/моль·К.

Решение

Вычисляем на основе следствия из закона Гесса тепловой эффект реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H_{C_3H_6} + \Delta_f H_{CH_4} - \Delta_f H_{C_4H_{10}} = \\ &= [20,4 + (-74,83)] - 125,1 = 179,53 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Рассчитаем аналогично изменение энтропии реакции:

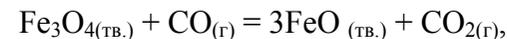
$$\Delta S = \Delta S_{C_3H_6} + \Delta S_{CH_4} - \Delta S_{C_4H_{10}} =$$

$$266,8 + 186,14 - 310,04 = 142,9 \text{ Дж/моль·К.}$$

Определяем $\Delta_r G_{298}$ по уравнению (11.14)

$$\Delta_r G_{298} = -179,53 - 298 \cdot 142,9 = 222,114 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 5. Определить изменение энтропии и изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции:



если стандартные энтропии FeO , CO_2 , Fe_3O_4 , CO соответственно равны: 58,79; 213,6; 151,46; 197,4 Дж/моль·К, а стандартные величины $\Delta_f G^0_{298}$ равны: –216,0; –394,89; –1010; –137,4 кДж/моль. Возможен ли данный процесс при стандартных условиях?

Решение

Вычисляем ΔS^0 реакции

$$\Delta S = 3S^0_{FeO} + S^0_{CO_2} - S^0_{Fe_3O_4} - S^0_{CO} =$$

$$3 \cdot 58,79 + 213,6 - 151,46 - 197,4 = 39,1 \text{ Дж/моль·К.}$$

Вычисляем $\Delta_r G^0$ реакции:

$$\Delta_r G^0 = 3\Delta_f G^0_{\text{FeO}} + \Delta_f G^0_{\text{CO}_2} - \Delta_f G^0_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta_f G^0_{\text{CO}} =$$

$$= 3 \cdot (-346,0) - 394,89 + 1010 + 137,4 = 14,51 \text{ кДж/моль.}$$

Так как $\Delta_r G^0 > 0$, то при стандартных условиях данный процесс невозможен.

4.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить теплоту испарения одного моля воды в интервале температур 120–140 °С, если давление пара воды при этих температурах составляет соответственно $P_1 = 1,96$ атм и $P_2 = 3,56$ атм.

2. Зависимость теплоемкости Cu_2O от температуры выражается уравнением

$$C_p = 49,15 + 0,04 \cdot T.$$

Найти изменение энтропии 1 г·моля Cu_2O при нагревании от 15 до 25 °С.

3. При охлаждении 42 г азота от 150 до 20 °С давление повышается от $5 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^6$ Н/м². Определить изменение энтропии в данном процессе, если $C_p = 1,039$ Дж/г·К.

4. Определить изменение энтропии для 1 кг воздуха при нагревании его от –50 до 50 °С. При этом происходит изменение давления от 10^6 до 10^5 Н/м². Удельная теплоемкость воздуха 1,005 Дж/г·К. Средняя молярная масса воздуха равна 29.

5. Средняя удельная теплоемкость железа в интервале температур 0–200 °С равна 0,486 Дж/г·К. Определить изменение энтропии при нагревании 1 кг железа от 100 до 150 °С.

6. Определить изменение энтропии при нагревании 1 кмоль сульфида кадмия от –100 до 0 °С, если зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 140 до 300 К выражается формулой

$$C = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль·К.}$$

7. Определить изменение энтропии при охлаждении 135 г алюминия от 0 до –100 °С, средняя удельная теплоемкость алюминия в указанном интервале температур равна 0,8129 Дж/моль·К.

8. Рассчитать суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моля бензола от температуры плавления (5,49 °С) до полного испарения при температуре кипения (80,2 °С). Теплота плавления бензола 126,54 Дж/г, теплота парообразования 396 Дж/г, удельная теплоемкость бензола 1,94 Дж/г·К.

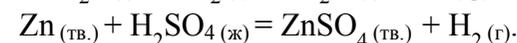
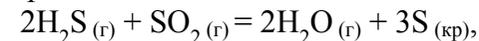
9. Чему равно изменение энтропии одного моля нафталина при нагревании от 0 до 80,4 °С (температура плавления), если теплота плавления 149,6 Дж/г, а средняя удельная теплоемкость твердого нафталина 1,315 Дж/г·К.

10. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 моля кадмия от 25 до 727 °С, если температура плавления 321 °С и теплота плавления кадмия 6106 Дж/моль:

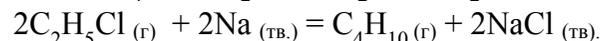
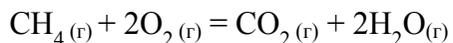
$$C_p^{\text{Cd}(r)} = 22,22 + 12,33 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль·К.}$$

11. Найти суммарное изменение энтропии при нагревании одного моля воды от температуры плавления до полного испарения при температуре кипения. Теплота плавления льда 335,2 Дж/г, теплота парообразования воды 2260 Дж/г, удельная теплоемкость воды 4,188 Дж/кг·К.

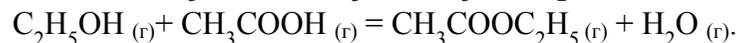
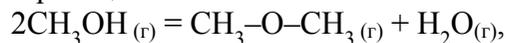
12. Вычислить изменение энтропии при стандартных условиях для реакций:



13. Вычислить изменение энтропии при стандартных условиях для реакции



14. Вычислить изменение энтропии при стандартных условиях для реакций



15. Нагревают 14 кг азота при 273 К и постоянном объеме до температуры 373 К. Рассчитать изменения энтропии, если зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_V = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}.$$

16. Теплота плавления олова равна 60,65 Дж/г, температура плавления олова составляет 232 °С. Вычислить изменение энтропии при плавлении 200 г олова.

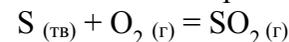
17. Вычислить изменение энтропии при изотермическом расширении двух молей метана от $P_1 = 100$ атм до $P_2 = 1$ атм. Газ считать идеальным.

18. Рассчитать изменение энтропии при превращении 1 кг воды, взятой при 0 °С, в пар при 120 °С. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2,255 кДж/г, удельная теплоемкость жидкой воды 4,184 Дж/г·К, а удельная теплоемкость пара при постоянном давлении составляет 19,958 Дж/г·К.

19. Вычислить изменение энтропии при переходе жидкой воды в пар при 100 °С. Теплота парообразования воды составляет 2,255 кДж/г, а теплоемкость жидкой воды $-75,3$ Дж/моль·К.

20. Вычислить изменение энтропии одного грамма кварца при переходе его из ρ в α модификацию при 573 °С, если его теплота превращения равна 12,96 Дж/г·К.

21. Вычислить изменение энтропии реакции



при постоянном давлении и 25 °С.

22. Найти изменение энтропии при переходе трех молей кислорода от объема 33,6 л под давлением 2 атм к объему 6,72 л под давлением 1 атм. $C_P = 29,36$ Дж/моль·К.

23. Удельная теплота плавления железа равна 269,38 Дж/г. Температура плавления его равна 1539 °С. Найти изменение энтропии при плавлении двух граммов атомов железа.

24. Насколько изменится энтропия в процессе изотермического расширения 10 г криптона от объема 50 л при давлении 1 атм до 200 л при 0,2 атм ?

25–48. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции при 25 °С по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий и установить возможность протекания реакций.

№ задачи	Реакция
24	$\text{ZnO}(\text{тв.}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Zn}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г})$
25	$\text{ZnS}(\text{тв.}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Zn}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$
26	$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.})$
27	$2\text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
28	$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{CaO}(\text{т.}) + \text{CO}_2(\text{г})$
29	$\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{COS}(\text{г})$
30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
31	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{CS}_2(\text{ж.}) + 4\text{H}_2(\text{г})$
32	$4\text{CO}(\text{г}) + 2\text{CO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$
33	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$
34	$\text{MgCO}_3(\text{тв.}) = \text{MgO}(\text{т.}) + \text{CO}_2(\text{г})$
35	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
36	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{тв.}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

№ задачи	Реакция
37	$4\text{NH}_3_{(г)} + 5\text{O}_2_{(г)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 4\text{NO}_{(г)}$
38	$\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_2_{(г)} = \text{CH}_4_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
39	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(г)} + 2\text{H}_2_{(г)} = 2\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$
40	$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2_{(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{Cl}_2_{(г)}$
41	$\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_2_{(г)} = \text{COCl}_2_{(г)}$
42	$\text{SO}_2_{(г)} + \text{Cl}_2_{(г)} = \text{SO}_2\text{Cl}_2_{(г)}$
43	$2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{H}_2_{(г)} + \text{O}_2_{(г)}$
44	$2\text{SO}_2_{(г)} + \text{O}_2_{(г)} = 2\text{SO}_3_{(г)}$
45	$2\text{N}_2\text{O}_{(г)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 4\text{NO}_2_{(г)}$
46	$\text{Ca}(\text{OH})_2_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)} = \text{CaCO}_3_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
47	$\text{CO}_2_{(г)} + 4\text{H}_2_{(г)} = \text{CH}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
48	$\text{H}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$

Контрольные вопросы

1. Почему многие процессы протекают только в одном направлении?
2. Почему энергию Гиббса называют свободной энергией?
3. Почему для энтропии, в отличие от других термодинамических функций, можно рассчитать абсолютное значение?
4. Какое уравнение связывает изменения свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции между собой?
5. Имеет ли физический смысл термодинамическая интерпретация энтропии?
6. Как связана энтропия с теплоемкостью вещества?
7. Какая термодинамическая функция характеризует равновесие в системе?
8. Какой физический смысл имеет энергия Гиббса?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все термодинамические функции: S , H , G , A , C_p и C_V можно выразить через экспериментально определяемые величины P , V , n , T , Q и W . Эти функции вводят для получения численных величин, не зависящих от пути процесса. Величины H , C_p и C_V непосредственно связаны с теплотой Q , величины G и A – с максимальной работой W , а S – с тенденцией энергии (массы) к рассеянию и с превращением Q в W . Термодинамические функции ΔH , ΔS и ΔG для процессов нагревания, фазовых переходов и химических реакций могут быть получены из calorиметрических данных по теплоемкостям, теплотам процессов и (или) из спектральных данных по вращательным, колебательным и электронным состояниям молекул, а также из электрохимических данных.

Экспериментальные данные и вычисленные из них термодинамические характеристики чистых веществ можно использовать для исследования термодинамики неизученных реакций. Неосуществимые по термодинамическим причинам процессы обнаруживают без применения дорогостоящего оборудования, а возможные направления сложных реакций определяют расчетом, используя данные для более простых систем. Это позволяет значительно сократить объем экспериментальных работ, а также с большой надежностью предсказать поведение веществ в условиях, недостижимых в лабораторном эксперименте.

В данном учебном пособии рассмотрены общие вопросы химической термодинамики. С приложениями законов термодинамики для описания равновесий в растворах, фазовых равновесий, электрохимических процессов и поверхностных явлений, а также вопросами, связанными с термодинамикой неравновесных систем можно ознакомиться, используя список рекомендуемой литературы.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг, А.Г. Сборник задач по химической термодинамике: учебное пособие / А.Г. Стромберг, Х.А. Лельчук, А.И. Картушинская. – М.: Высшая школа, 1985. – 192 с.
2. Голиков, Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 383 с.
3. Задачи по физической химии: учебное пособие. / В.В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 320 с.
4. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков. – М.: Академия, 2005. – 448 с.