

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций (МТФ, 2-3 курс)
Тимакова Евгения Владимировна

ЛЕКЦИЯ 3

ЛЕКЦИЯ 3

□ **Теплоемкость**

□ **Зависимость теплового эффекта от температуры**

□ **Расчеты с использованием закона Кирхгофа**

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость – количество теплоты, необходимое для того, чтобы повысить температуру системы на определенную величину (обычно на 1 градус).

Теплоемкость, рассчитанная на 1 моль вещества, называется *молярной*, а на единицу массы – *удельной* теплоемкостью.

Истинная молярная теплоемкость - отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается.

$$c = \frac{\delta Q}{\partial T}$$

[Дж/(моль·К)]

Средняя молярная теплоемкость (в интервале температур от T_1 до T_2) – отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$.

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

Зависит от способа осуществления процесса нагревания:

- **изохорная теплоемкость** ($V = \text{const}$)
$$C_{V,\xi} = C_V = \left(\frac{\delta Q_V}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{\Delta Q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$
- **изобарная теплоемкость** ($p = \text{const}$)
$$C_{p,\xi} = C_p = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta Q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Теплоемкость – экстенсивное свойство!

$C_V = n c_V^0$, где c_V^0 - молярная изохорная теплоемкость чистого вещества

$$C_{V,\xi} = \sum_i n_i c_{V,i}$$
, где $c_{V,i} = \left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,p}$ - интенсивная величина – парциальная молярная теплоемкость

ТЕПЛОЁМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$\delta Q = \delta W + dU = p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV$$

Если разделить правую и левую части уравнения на dT при $p = \text{const}$ и учесть определение изобарной и изохорной теплоемкости, то получим:

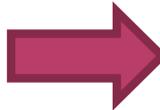
$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = c_v + \underbrace{\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]}_{\text{Мало для конденсированной фазы:}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Мало для конденсированной фазы:

$$c_p \approx c_v$$

На основании опытов Джоуля было установлено, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не зависит от объема, т.е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Учтем, что для идеального газа: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ 

$$c_p = c_v + nR$$

Согласно молекулярно-кинетической теории газов для 1 моля идеального газа :

Для 1 моля:

$$c_p = c_v + R$$

$c_v = 3/2R$, $c_p = 5/2R$ – для одноатомных газов;
 $c_v = 5/2R$, $c_p = 7/2R$ – для двухатомных газов при невысоких температурах.

Формула Майера

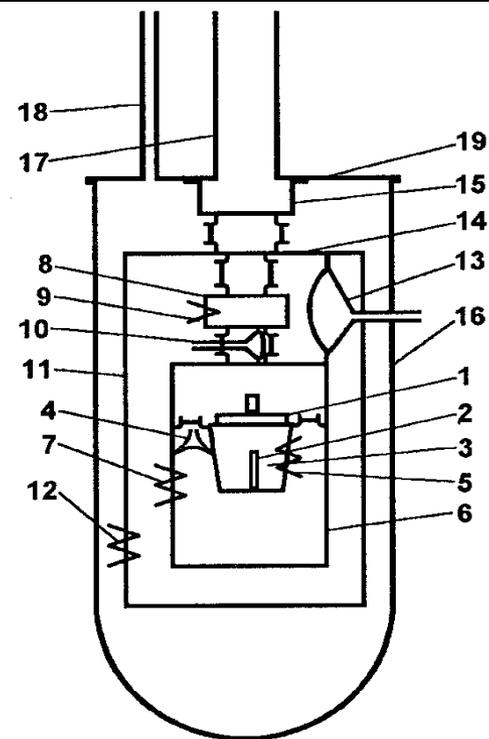
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Для измерения теплоемкости твердых и жидких веществ при промежуточных (300-600 К) и низких (5-300 К) температурах наиболее точным и удобным является метод электрического нагревания; при этом повышение температуры образца и контейнера (с известной теплоемкостью) определяется количеством передаваемой электрической энергии.

Каждый опыт состоит из трех периодов: начального, главного и конечного. В начальном и конечном периодах проводятся измерения температуры ампулы с веществом через равные промежутки времени. С этой целью измеряют падения напряжения на эталонной катушке сопротивления (U_K) и термометре сопротивления (U_T). Сопротивление термометра, соответствующие начальной (T_1) и конечной (T_2) температурам опыта, рассчитывают по формуле: $R_T = (U_T/U_K)R_K$, где R_T и R_K – сопротивления термометра и эталонной катушки соответственно. В главном периоде 3-5 раз поочередно измеряют падения напряжения на нагревателе ампулы и эталонной катушке. В этом случае количество энергии в форме теплоты, пошедшее на нагревание ампулы с веществом, равно: $q = IU\tau$, где I – сила тока (A), U – падение напряжения на нагревателе ампулы (B), τ – время (c). Тогда

$$C_p = [(q/\Delta T) - C_k](M/m),$$

где M – молярная масса исследуемого вещества, m – масса образца, C_k – теплоемкость пустой ампулы.



Калориметрическое устройство:

- 1 – калориметрическая ампула;
- 3, 5, 7, 12 – электрические нагреватели;
- 4, 9, 10, 13 – термометры;
- 6, 11, 16 – абиябатические оболочки;
- 17 – трубка для соединения калориметра с вакуумной системой;
- 18 – трубка для подводящих проводов;
- 19 – крышка калориметра.

СПОСОБЫ ОЦЕНОК ЗНАЧЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

При отсутствии экспериментальных данных о теплоемкостях веществ обычно используют различные способы оценок этих величин:

- **правило Дюлонга–Пти:** теплоемкость C_V твердых соединений приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; при этом принимают, что для простых веществ они одинаковы и равны $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \approx 3R$ (исключение составляют легкие элементы);
- **правило Неймана–Коппа (правило аддитивности):** теплоемкость C_p сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ;
- мольные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей (табл. 2);
- для большинства органических соединений в небольшом интервале температур $C_p = a + bT$, причем $b/a = 0,0022$.

Твердые и жидкие вещества: $C_p = \sum C_i n_i$ Дж/(моль·град) или кал/(моль·град), где n_i – число атомов в молекуле; C_i – атомная теплоемкость.

Таблица 1. Атомные теплоемкости.

Теплоемкость C_i	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	Остальные элементы
для твердых веществ											
Дж	7,53	9,62	11,30	11,72	15,90	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94–26,78
Кал	1,8	2,3	2,7	2,8	3,8	4,0	4,8	5,0	5,4	5,5	6,2–6,4
для жидких веществ											
Дж	11,72	17,99	–	19,66	–	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47
Кал	2,8	4,3	–	4,7	–	6,0	5,8	7,0	7,4	7,0	8,0

Таблица 2. Значения некоторых групповых вкладов для оценки изобарных теплоемкостей ($T = 293 \text{ К}$).

Атом или группа	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Атом или группа	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
–CH ₃	41,32	–O–	35,02
–CH ₂	26,45	–NH ₂	63,6
–CN	58,16	–COOH	79,9
–C ₆ H ₅	127,61	–COO·	60,75
–CH=	22,69	–C(=O)–	61,5

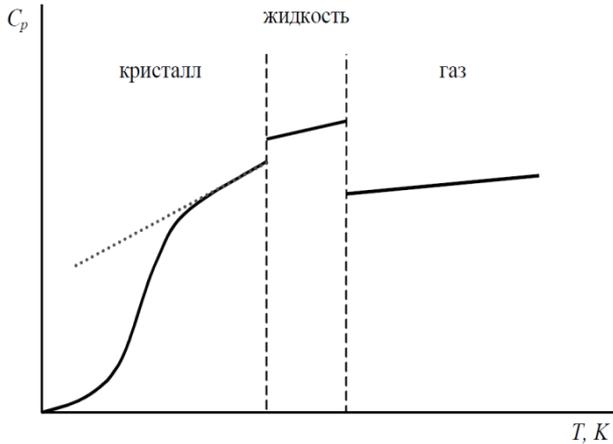
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Опытные значения теплоемкости при разных температурах представляют в виде интерполяционных уравнений:

$$C_p = a + bT + c'/T^2$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

a, b, c', d – коэффициенты.



Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследованного температурного интервала. Попытка использовать эти уравнения как экстраполяционные, т.е. предсказывать значения теплоемкости при температурах, выходящих за пределы указанного температурного интервала часто приводит к физически некорректным величинам C_V или C_p .

Установим зависимость между истинной и средней теплоемкостями при постоянном давлении

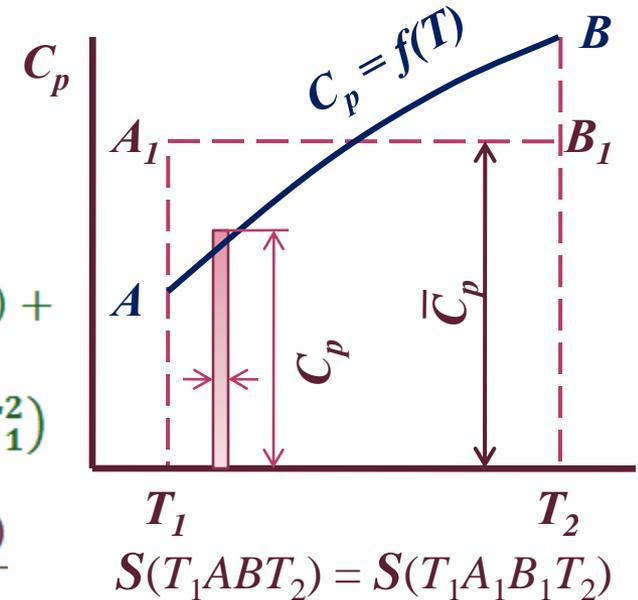
$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Аналитически:

$$\bar{C}_p = a + \frac{1}{2}b(T_2 + T_1) + \frac{c'}{T_1 T_2} + \frac{1}{3}c(T_2^2 + T_2 T_1 + T_1^2) + \frac{1}{4}d(T_2 + T_1)(T_2^2 + T_1^2)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = S(T_1 A B T_2)$$

Графически: $\bar{C}_p = \frac{S(T_1 A B T_2)}{T_2 - T_1}$



ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ОБЪЕМА

Для определения вида зависимости изохорной теплоемкости некоторого вещества от объема необходимо найти производную C_V по объему:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V$$

Аналогично, зависимость изобарной теплоемкости от давления можно выразить через производную:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

Внутренняя энергия и энтальпия, в общем случае, являются функциями объема и давления. Вид этих зависимостей определяется калорическими коэффициентами l и h .

Для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ поэтому}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0, \text{ т.е. теплоемкость идеального газа не зависит от объема и давления.}$$

Для реальных газов и конденсированной фазы эта зависимость становится заметной при очень больших значениях p .

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

6. Термодинамические величины для простых веществ,

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

№ по пор.	Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298$ кДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град			$C_p^{\circ}, 298$
				Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = \varphi(T)$			
				a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁴	
I. Простые вещества							
1	Ag (кр.)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	25,48
2	Al (кр.)	0	28,31	20,67	12,39	—	24,34
3	As (кр.)	0	35,1	21,9	9,29	—	24,64
4	Au (кр.)	0	47,45	23,68	5,19	—	25,23
5	B (кр.)	0	5,87	6,44	18,4	—	11,96
6	Ba-α	0	(64,9)	22,26	13,8	—	26,36
7	Ba-β	—	—	10,45	29,3	—	—
8	Be (кр.)	0	9,54	19,0	8,87	-3,43	16,44
9	Bi (кр.)	0	56,9	18,79	22,59	—	25,52
10	Bг (г.)	111,84	174,90	—	—	—	20,79*
11	Bг ⁻ (г.)	-218,86	163,38	—	—	—	20,79*
12	Bг ₂ (ж.)	0	152,3	—	—	—	75,71
13	Bг ₂ (г.)	30,92	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0
14	C (алмаз)	1,897	2,38	9,12	13,22	-6,19	6,07
15	C (графит)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53
16	Ca-α	0	41,62	22,2	13,9	—	26,28
17	Cd-α	0	51,76	22,22	12,30	—	25,90
18	Cl (г.)	121,3	165,09	23,14	-0,67	-0,96	21,84
19	Cl ⁻ (г.)	-233,6	153,25	—	—	—	20,79*
20	Cl ₂ (г.)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84
21	Co-α	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	24,6
22	Cr (кр.)	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	23,35
23	Cs (кр.)	0	84,35	—	—	—	31,4
24	Cu (кр.)	0	33,30	22,64	6,28	—	24,51
25	D (г.)	221,68	123,24	—	—	—	20,79*
26	D ₂ (г.)	0	144,9	27,40	4,30	-0,40	29,20
27	F (г.)	79,51	158,64	—	—	—	22,74
28	F ⁻ (г.)	-259,7	145,47	—	—	—	20,79*
29	F ₂ (г.)	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	31,32
30	Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	—	25,23
31	Ga (кр.)	0	41,09	—	—	—	26,10
32	Ge (кр.)	0	42,38	23,8	16,8	—	(28,8)
33	H (г.)	217,98	114,6	—	—	—	20,79*
34	H ⁺ (г.)	1536,2	108,84	—	—	—	20,79*
35	H ⁻ (г.)	125,08	108,84	—	—	—	20,79*
36	H ₂ (г.)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83
37	HD (г.)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20
38	Hg (ж.)	0	76,1	—	—	—	27,82
39	Hg (г.)	60,83	174,9	—	—	—	20,79*

соединений и ионов в водных растворах и в жидком аммиаке

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

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

или

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

№ по пор.	Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298$ ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, ккал/моль·град			$C_p^{\circ}, 298$	Температурный интервал, °K
				Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁴		
1	Ag (кр.)	0	10,20	5,73	1,26	-0,06	6,09	273—1234
2	Al (кр.)	0	6,77	4,94	2,96	—	5,82	298—933
3	As (кр.)	0	8,4	5,23	2,22	—	5,89	298—1100
4	Au (кр.)	0	11,34	5,66	1,24	—	6,03	298—1336
5	B (кр.)	0	1,40	1,54	4,40	—	2,86	273—1200
6	Ba-α	0	(15,52)	5,32	3,30	—	6,30	298—643
7	Ba-β	—	—	2,50	7,00	—	—	643—983
8	Be (кр.)	—	—	0	—	—	—	298—1173
9	Bi (кр.)	0	2,28	4,54	2,12	-0,82	3,93	298—544
10	Bг (г.)	0	13,6	4,49	5,40	—	6,10	—
11	Bг ⁻ (г.)	26,73	41,80	—	—	—	4,97*	—
12	Bг ₂ (ж.)	-52,31	39,05	—	—	—	4,97*	—
13	Bг ₂ (г.)	0	36,4	—	—	—	18,10	298
14	C (алмаз)	7,39	58,64	8,89	0,17	-0,28	8,60	298—1500
15	C (графит)	0,453	0,568	2,18	3,16	-1,48	1,45	298—1200
16	Ca-α	0	1,37	4,10	1,02	-2,10	2,04	298—2300
17	Cd-α	0	9,95	5,31	3,33	—	6,28	273—713
18	Cl (г.)	0	12,37	5,31	2,94	—	6,19	273—594
19	Cl ⁻ (г.)	29,0	39,46	5,53	-0,16	-0,23	5,22	298—2000
20	Cl ₂ (г.)	-55,84	36,63	—	—	—	4,97*	—
21	Co-α	0	53,30	8,77	0,25	-0,60	8,09	273—1500
22	Cr (кр.)	0	7,18	5,11	3,42	-0,21	5,88	298—650
23	Cs (кр.)	0	5,68	5,84	2,36	-0,88	5,58	298—1823
24	Cu (кр.)	0	20,16	—	—	—	7,50	298—303
25	D (г.)	0	7,96	5,41	1,50	—	5,86	298—1356
26	D ₂ (г.)	52,98	29,46	—	—	—	4,97*	—
27	F (г.)	0	34,60	6,55	1,03	-0,096	6,98	500—2000
28	F ⁻ (г.)	19,00	37,92	—	—	—	5,44	298
29	F ₂ (г.)	-62,07	34,77	—	—	—	4,97*	—
30	Fe-α	0	48,6	8,29	0,44	-0,80	7,49	273—2000
31	Ga (кр.)	0	6,49	4,60	5,02	—	6,03	298—700**
32	Ge (кр.)	0	9,8	—	—	—	6,24	298
33	H (г.)	0	10,1	5,69	4,02	—	(6,88)	298—1213
34	H ⁺ (г.)	52,098	27,39	—	—	—	4,97*	—
35	H ⁻ (г.)	367,16	26,01	—	—	—	4,97*	—
36	H ₂ (г.)	33,39	26,01	—	—	—	4,97*	—
37	HD (г.)	0	31,21	6,52	0,78	0,12	6,89	298—3000
38	Hg (ж.)	0,037	34,34	6,19	1,08	0,67	6,98	500—2000
39	Hg (г.)	0	18,2	—	—	—	6,65	298
		14,54	41,80	—	—	—	4,97*	—

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для определения зависимости теплового эффекта от температуры продифференцируем уравнения:

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

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta Q_v}{dT} &= \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v \\ \frac{\delta Q_p}{dT} &= \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{d\Delta U}{dT} &= \Delta C_v \\ \frac{d\Delta H}{dT} &= \Delta C_p \end{aligned}$$

Отношения $\frac{\delta Q_v}{dT}$ и $\frac{\delta Q_p}{dT}$ называются *температурными коэффициентами теплового эффекта изохорной и изобарной реакции* соответственно.

$\left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p$, $\left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p$ являются *суммарными изохорными мольными теплоемкостями* системы до и после реакции.

Закон Кирхгофа устанавливает: *температурный коэффициент теплового эффекта изохорной реакции равен разности суммарных изохорных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, а температурный коэффициент теплового эффекта изобарной реакции равен разности суммарных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.*

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для расчета стандартных тепловых эффектов при $T \neq 298$ К используют

уравнение Кирхгофа в **дифференциальной**: $\frac{d\Delta_r H_T^\circ}{dT} = \Delta_r C_p$ или **интегральной**

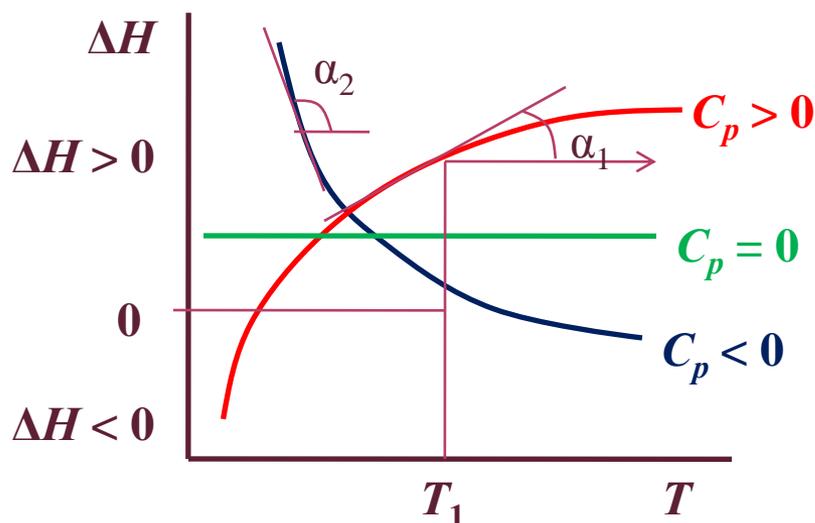
форме:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT$$

где под знаком интеграла стоит разность *изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.*

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_p(A_i)$$

Чтобы установить характер изменения теплового эффекта при изменении температуры производят математический анализ дифференциальной формы



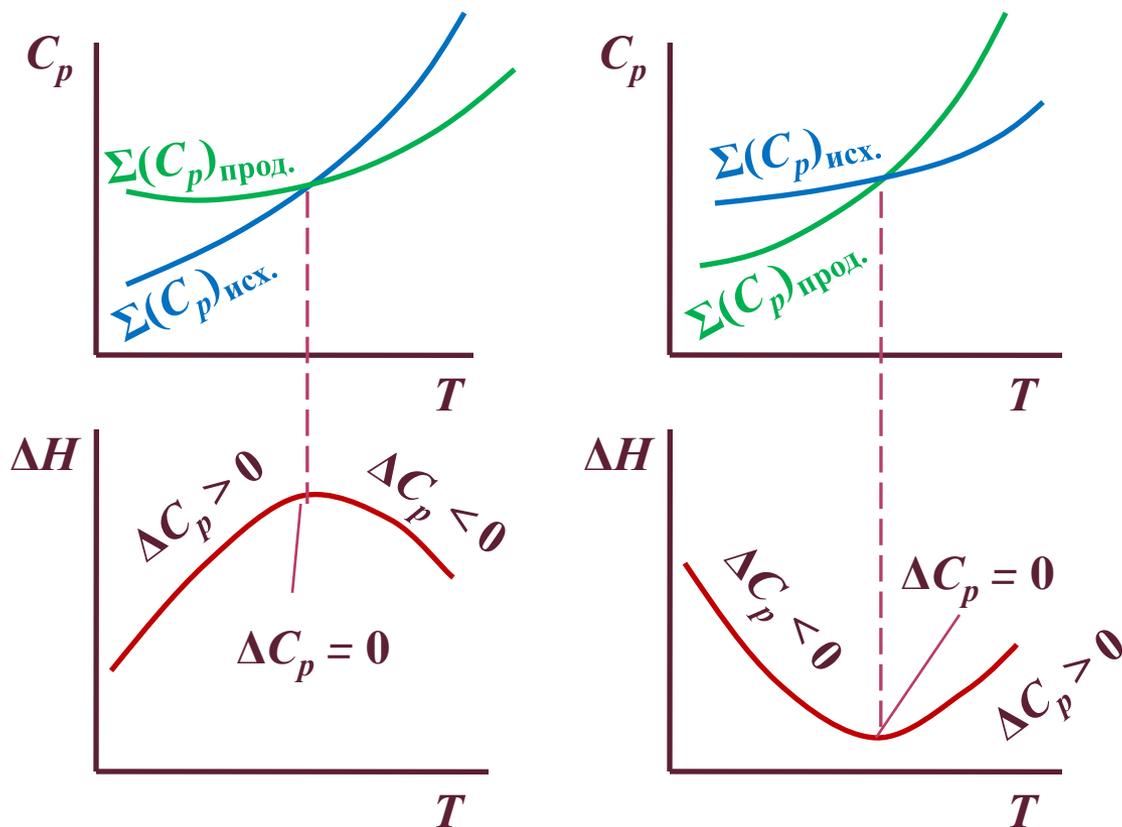
$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \operatorname{tg} \alpha_1 \longrightarrow \Delta C_p = \operatorname{tg} \alpha$$

α_1 – угол между касательной, проведенной к кривой $\Delta H(T)$ в точке T_1 и положительным направлением оси абсцисс.

Если $\Delta C_p > 0$ (угол α_1 – острый), ΔH **растет** с ростом температуры, если $\Delta C_p < 0$ (угол α_2 – тупой), ΔH **падает** с ростом температуры, при $\Delta C_p = 0$, ΔH от температуры **не зависит**.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Экзотермичность или эндотермичность не являются постоянными признаками реакции. С изменением температуры возможны и изменения знака ΔH .



Характер изменения ΔH с изменением T обусловлен характером изменения ΔC_p с T . Кривая $\Delta H(T)$ может иногда проходить через точки экстремума.

Экстремум на кривых $\Delta H - T$ наблюдается сравнительно редко, так как интервалы температур не очень велики.

Однако сама возможность появления экстремума служит указанием на недопустимость значительной экстраполяции температурной зависимости теплового эффекта за пределы опытных данных или гарантированной точности формул.

$$\Sigma \nu_{\text{прод.}} C_p(\text{прод.}) > \Sigma \nu_{\text{исх.}} C_p(\text{исх.}) \quad (\Delta C_p > 0)$$

$$\Sigma \nu_{\text{прод.}} C_p(\text{прод.}) < \Sigma \nu_{\text{исх.}} C_p(\text{исх.}) \quad (\Delta C_p < 0)$$

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ДАВЛЕНИЯ

При постоянной температуре для индивидуального вещества: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Тогда при изменении внешнего давления от $p = 1$ атм (стандартное состояние) до некоторого значения p , атм, получим:

$$\Delta_r H^p = \Delta_r H^\circ + \int_1^p \Delta V dp - T \int_1^p \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\Delta_r H^p = \Delta_r H^\circ + \int_1^p \Delta V dp - T \int_1^p [\Delta(\alpha V)] dp$$

$$H^p - H^{p=1} = \int_1^p \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad \rightarrow$$

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ - изобарный коэффициент термического расширения индивидуального вещества.

$\Delta_r H^\circ$ - стандартная энтальпия химической реакции ($p = 1$ атм);

ΔV – изменение мольного объема реагентов в химической реакции с учетом их стехиометрии;
 $\Delta \alpha$ – изменение изобарного коэффициента термического расширения реагентов в химической реакции также с учетом их стехиометрии.

С увеличением температуры влияние давления на энтальпию реакции уменьшается, поскольку при этом уменьшаются различия между коэффициентами термического расширения различных веществ. **Изменения энтальпии реакции с изменением внешнего давления заметно лишь при очень высоких давлениях!**

Для реакций с участием идеальных газов: $(\partial \Delta_r H / \partial p)_T = 0$

РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНА КИРХГОФА

В практических расчетах используют определенное и неопределенное интегрирование дифференциальной формулы Кирхгофа, при этом в зависимости от конкретной задачи используют три приближения:

1. В первом наиболее грубом приближении (как правило, при полном отсутствии данных о теплоемкости веществ, участвующих в реакции) полагают $\Delta C_p = 0$. Тогда:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) \text{ или } \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298).$$

Следовательно, в первом приближении энтальпию химической реакции считают не зависимой от температуры.

2. Во втором приближении принимается, что $\Delta C_p = \text{const} \neq f(T)$. Это приближение используют чаще всего, когда для реагентов и продуктов химической реакции известна теплоемкость лишь при одной температуре (как правило, при $T = 298,15 \text{ K}$).
3. В третьем наиболее точном приближении учитывается зависимость ΔC_p от температуры.

1. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПО СРЕДНИМ ТЕПЛОЕМКОСТЯМ

Количество тепла, поглощенного при нагревании тела от T_1 до T_2 , связано со средней теплоемкостью:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p (T_2 - T_1)$$

Для реакции, совершившей один пробег, можно записать:

$$\Delta \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \Delta \bar{c}_p (T_2 - T_1) \quad \text{или} \quad \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT = \Delta \bar{c}_p (T_2 - T_1)$$

Подставляя в уравнение Кирхгофа и полагая, что $T = 298$ К, получим:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r \bar{c}_p (T - 298)$$

2. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПО ТЕМПЕРАТУРНЫМ РЯДАМ ТЕПЛОЕМКОСТИ

$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$, тогда $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2$, где $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ – термодинамические суммы соответствующих коэффициентов, которые вычисляются: $\Delta a = \sum \nu_{\text{прод.}} a_{\text{прод.}} - \sum \nu_{\text{исх.}} a_{\text{исх.}}$ и т.д.

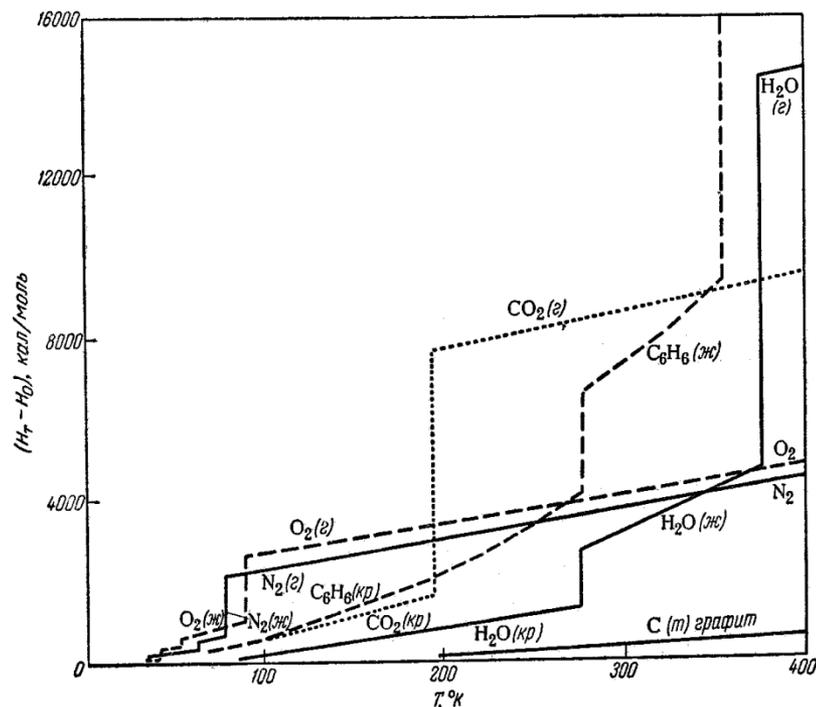
После подстановки в уравнение Кирхгофа и интегрирования получаем:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

Если в рассматриваемом интервале температур происходит фазовое превращение (плавление, парообразование или сублимация), то в расчет должны быть включены теплоты соответствующих превращений, а также учтено изменение температурной зависимости теплоемкости того вещества, которое претерпело фазовое превращение. Так, если при $T_{\text{пр}}$ происходит фазовое превращение одного из реагентов, то уравнение Кирхгофа примет вид:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Где $\Delta H_{\text{пр}}$ вычитается в случае превращения исходного вещества и прибавляется при превращении продукта реакции.



Энтальпии некоторых веществ при различных температурах.

3. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СОСТАВЛЯЮЩИМ ЭНТАЛЬПИИ

Для реакций, протекающих в газовой фазе при высоких температурах.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p dT$$

$H_T - H_0$ - значения высокотемпературных составляющих энтальпии для разных температур сведены в таблицы и отнесены к стандартному состоянию газа

H_0 - гипотетическое значение энтальпии тела в состоянии идеального газа при 0 К в стандартных условиях; C_p – теплоемкость тела в газообразном состоянии.

При 0 К реальные тела находятся в твердом агрегатном состоянии, при нагревании от 0 К до высокой температуры будут происходить фазовые превращения тела: плавление и испарение. В связи с этим абсолютная энтальпия газа при температуре T равна:

$$H_T^\circ = H_{0\text{ТВ}}^\circ + \int_0^{T_{\text{пл}}} C_{p\text{ТВ}} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{к}}} C_{p\text{Ж}} dT + \Delta H_{\text{к}} + \int_{T_{\text{к}}}^T C_{p\text{газ}} dT \quad \text{или}$$

$$H_T^\circ - (H_{0\text{ТВ}}^\circ + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{к}}) = \int_0^{T_{\text{пл}}} C_{p\text{ТВ}} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{к}}} C_{p\text{Ж}} dT + \int_{T_{\text{к}}}^T C_{p\text{газ}} dT$$

$$H_{0\text{газ}} = H_{0\text{ТВ}} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{к}}$$

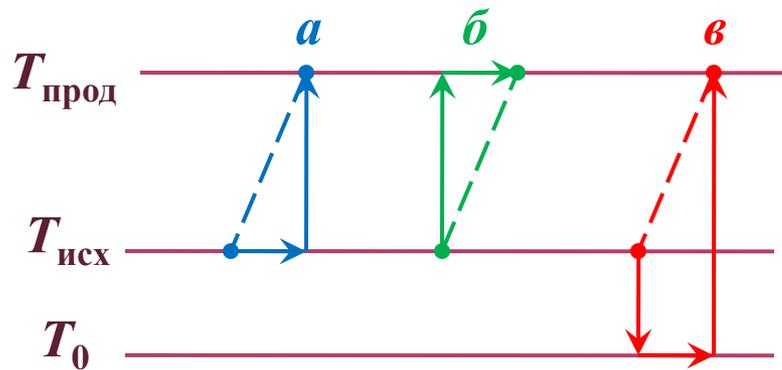
Если реакция совершает один пробег:

$$\Delta_r H_T = \Delta(H_T - H_0) + \Delta H_0$$

$$\Delta(H_T - H_0) = \sum \nu_{\text{прод}} (H_T - H_0)_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} (H_T - H_0)_{\text{исх}}$$

ΔH_0 - гипотетический тепловой эффект реакции при 0 К (вычисляется по первому следствию из закона Гесса с применением $\Delta_f H_0$).

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС



Допустим, что $T_{\text{исх}} \neq T_{\text{прод}}$. Тогда процесс можно представить происходящим в несколько стадий: реакция осуществляется при $T_{\text{исх}}$, а затем продукты нагреваются до $T_{\text{прод}}$ (а) или вначале нагревают исходные вещества, после чего проводят процесс (б).

Предпочтительнее такой вариант: охлаждают (нагревают) исходные вещества до некоторой температуры T_0 (298,15 К), проводят при ней реакцию, после чего продукты реакции нагревают (охлаждают) до $T_{\text{прод}}$. Вычисления упрощаются, если известны средние теплоемкости всех реагентов в рассчитываемом интервале температур. Для схемы в:

$$\sum_{\text{исх}} n_i \left(\int_{T_{\text{исх}}}^{T_0} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right) + \lambda n_{\text{осн}} \Delta H_{T_0} + \sum_{\text{прод}} m_i \left(\int_{T_0}^{T_{\text{прод}}} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right) = Q$$

Первое слагаемое представляет изменение энтальпии при переходе всех исходных веществ (включая и инертные газы, если они присутствуют в исходной смеси) от температуры $T_{\text{исх}}$ входа их в реакционную зону до температуры T_0 начала отсчета энтальпии; **второе слагаемое** равно тепловому эффекту реакции при T_0 в расчете на 1 моль вещества (на которое ведется вычисление) и с учетом степени превращения λ ; **третье слагаемое** – это изменение энтальпии при нагревании всех веществ, покидающих зону реакции (продукты реакции, инертные вещества и непрореагировавшие исходные вещества). Если в процессе изменения температуры не происходит фазовых превращений, то все $\Delta H_{\text{пр}}$ будут равны нулю. Если же фазовые превращения имеют место, то для упрощения расчета их можно отнести к T_0 .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

При проведении химических реакций, сопровождающихся большим экзотермическим эффектом (а к ним, прежде всего, относятся реакции горения), в технологических условиях весьма важен подбор материала реактора. В этой связи необходимой характеристикой процесса является *теоретическая температура горения*, которая достигается при полном и адиабатном сгорании газообразного топлива. В большинстве случаев она колеблется в узких пределах (2000 - 2400°C).

Уравнение теплового баланса можно использовать для расчета температуры, достигаемой при полном адиабатном сгорании вещества (*теоретическая температура горения*); в этом случае $Q = 0$.

Если первоначальная температура сжигаемого вещества равна T_0 , а температура прочих веществ (например, кислорода и различных инертных газов) равна T_1 , T_2 и т.д., то допустив, что исходные вещества охлаждены до T_0 (273,15 или 298,15 К) и проведя затем реакцию, будем иметь:

$$\sum \int_{T_0}^{T_x} (C_p)_{\text{исх}} dT + \Delta_c H^\circ(T_0) = \sum \int_{T_0}^{T_x} (C_p)_{\text{прод}} dT$$

$(C_p)_{\text{исх}}$ – теплоемкость исходных веществ; $(C_p)_{\text{прод}}$ – теплоемкость продуктов реакции (в том числе и возможного избытка кислорода); T_x – *теоретическая температура горения, т.е. температура полного и адиабатного горения*.

В случае взрывной реакции в уравнение войдут соответственно $\Delta_c U^\circ$ и C_V .