

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 2.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах

Первый закон термодинамики в общем виде является законом сохранения энергии. Одна из его формулировок: «Энергия изолированной системы постоянна». В Диеизолированных (закрытых) системах внутренняя энергия  $U$  изменяется за счет совершения работы  $A$  и перехода теплоты  $Q$ . Математическое выражение первого начала термодинамики для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями состояния системы, имеет вид:

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ (дифференциальная форма).} \quad (2.1)$$

Это означает, что элементарное изменение внутренней энергии есть полный дифференциал, т. е. что изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые однозначно определяются состоянием системы, называют **функциями состояния**. Внутренняя энергия  $U$ , а также энтальпия  $H$ , которая выражается уравнением

$$H = U + pV, \quad (2.2)$$

являются функциями состояния. Теплота и работа таким свойством не обладают; они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Для конечного изменения состояния системы уравнение (2.1) можно записать:

$$\Delta U = Q - A \text{ (интегральная форма).} \quad (2.3)$$

Работа считается положительной, если совершается системой над окружающей средой. Теплота имеет знак «+» (положительна), если она передается системе.  $\Delta U$  считается положительной, если внутренняя энергия системы возрастает, и отрицательной, если убывает.

Если при изменении состояния системы не совершается работы, то  $\delta A = 0$  и  $\delta Q = dU$ .

Если внутренняя энергия системы не изменяется, что имеет место, например, при круговом процессе, то  $dU = 0$  и  $\delta Q = \delta A$ .

Если система претерпевает адиабатное изменение, т.е. не обменивается теплотой с внешней средой, то  $\delta Q = 0$  и  $\delta A = -dU$ .

Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление  $p$ , то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению:

$$A = \int_1^2 p dV. \quad (2.4)$$

Приведенные выше уравнения справедливы для любой термодинамической системы с веществами в любом агрегатном состоянии.

Величина работы, совершаемой системой, зависит от условий, в которых происходит изменение объема. Выражения для теплоты и работы от параметров  $p$ ,  $V$ ,  $T$  системы в конечном (индекс 2) и начальном (индекс 1) состоянии системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

**Выражения для работы, теплоты, внутренней энергии и уравнение состояния в четырех основных процессах с идеальными газами**

| Тип процесса                                                           | Работа<br>$\delta A =$                                                                                          | Теплота<br>$\delta Q =$                                | Внутренняя<br>энергия<br>$dU =$ | Уравнение<br>состояния газа                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Изохорический<br>(изохорный)<br>$V = \text{const}$<br>$\Delta V = 0$   | 0                                                                                                               | $nc_V(T_2 - T_1)$<br>$\frac{nc_V T_1}{T_2}(p_2 - p_1)$ | $\delta Q$                      | $\frac{p}{T} = \text{const}$                                                                                  |
| Изобарический<br>(изобарный)<br>$p = \text{const}$<br>$\Delta p = 0$   | $p(V_2 - V_1)$                                                                                                  | $nc_p(T_2 - T_1)$<br>$\frac{nc_p T_1}{T_2}(p_2 - p_1)$ | $\delta Q - \delta A$           | $\frac{V}{T} = \text{const}$                                                                                  |
| Изотермический<br>(изотермный)<br>$T = \text{const}$<br>$\Delta T = 0$ | $2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}$<br>$2,3nRT \lg \frac{p_1}{p_2}$                                                    | $\delta A$                                             | 0                               | $pV = \text{const}$                                                                                           |
| Адиабатический<br>(адиабатный)<br>$Q = \text{const}$<br>$\Delta Q = 0$ | $\frac{nc_V(T_1 - T_2)}{p_1 V_1 - p_2 V_2}$<br>$\frac{\gamma - 1}{nR(T_1 - T_2)}$<br>$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ | 0                                                      | $-\delta A$                     | $pV^\gamma = \text{const}$<br>$TV^{\gamma-1} = \text{const}$<br>$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$ |

$c_p$  и  $c_v$  – теплоемкости идеального газа, соответственно при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ .

**Теплоемкостью** называют количество теплоты  $\delta Q$ , при получении которого температура тела  $T$  повышается на один градус.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.5)$$

Она зависит от природы и количества вещества; от температуры и условий нагревания. Условия нагревания учитывают введением изобарной  $C_p$  и изохорной  $C_v$  теплоемкостей, которые определяются соотношениями:

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (2.6)$$

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7)$$

Средняя теплоемкость  $\bar{C}$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  определяется соотношением:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (2.8)$$

где  $Q$  – количество теплоты, вызвавшее изменение температуры от  $T_1$  до  $T_2$ .

Различают молярную (атомную) и удельную теплоемкость. Удельная теплоемкость  $c_{уд}$  (Дж/(кг·К)) связана с молярной теплоемкостью  $C$  (Дж/(моль·К)) уравнением:

$$C_{уд} = \frac{C \cdot 1000}{M}, \quad (2.9)$$

где  $M$  – молярная масса (г/моль).

Для смесей:

а) твердых веществ (сплавы, соли):  $C_{уд} = \omega_1 C_1 + \omega_2 C_2$ , где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли компонентов в смеси;  $C_1$  и  $C_2$  – удельные теплоемкости компонентов;

б) газов:  $C_p = \phi_1 C_1 + \phi_2 C_2$ , где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – объемные доли газов в смеси;  $C_1$  и  $C_2$  – изобарные теплоемкости газов.

Выражение для взаимосвязи молярной (атомной) теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении  $C_p$  и при постоянном объеме  $C_v$  имеет вид:

$$C_p - C_v = R. \quad (2.10)$$

Молярная теплоемкость идеального газа при сравнительно невысоких температурах (без учета энергии колебательного движения) приводится в таблице 2.2.

**Таблица 2.2.**

**Значения молярных теплоемкостей для идеальных газов**

| Молярная<br>теплоемкость | Число атомов в молекуле идеального газа |                             |                                  |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
|                          | 1                                       | 2, линейные<br>многоатомные | 3 (нелинейные) и<br>более атомов |
| $C_p$                    | $5/2R$                                  | $7/2R$                      | $4R$                             |
| $C_v$                    | $3/2R$                                  | $5/2R$                      | $3R$                             |

Значения универсальной газовой постоянной  $R$  в различных единицах приведены в таблице 2.3.

**Таблица 2.3.**

**Значения универсальной газовой  $R$  постоянной в различных единицах**

| Единицы | Дж/(моль·К) | кал/(моль·К) | л·атм/(моль·К) |
|---------|-------------|--------------|----------------|
| $R$     | 8,3143      | 1,98725      | 0,082057       |

При решении задач следует обращать внимание на размерность исходных и искомых величин. Так, например, для проверки размерности объема при расчете по уравнению Менделеева–Клапейрона, исходя из размерностей исходных величин  $R = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  ( $\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$ );  $T = \text{К}$ ;  $p = \text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$ ;  $n = \text{моль}$ , получаем

$$V = \frac{\text{моль} \cdot \text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{Н}} = \text{м}^3.$$

## 2.2.Термохимия. Закон Гесса.

**Термохимия** изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота совпадает с изменением функции состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии, так применительно к химическим реакциям уравнение (2.1) при  $V = \text{const}$  можно записать:

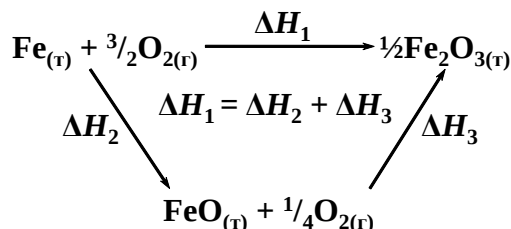
$$\delta Q_v = dU \text{ и } Q_v = \Delta U; \quad (2.11)$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии, при  $p = \text{const}$  (2.1) можно записать:

$$\delta Q_p = d(U + pV) = dH \text{ и } Q_p = \Delta H. \quad (2.12)$$

Соотношения (2.11) и (2.12) показывают, что при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект  $Q_V$ , а в изобарных  $Q_p$  не зависит от пути процесса и однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы. Это и есть **закон Гесса**. Тепловой эффект не зависит от промежуточных стадий; он определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект реакции суммированием тепловых эффектов промежуточных реакций, что можно проиллюстрировать следующей термохимической схемой:



**Тепловым эффектом** реакции называется наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции. Тепловой эффект принимается положительным, если тепло в ходе процесса поглощается, и отрицательным, если тепло выделяется. В случае экзотермической реакции  $\Delta_r H < 0$  или  $\Delta_r U < 0$ , а для эндотермического процесса  $\Delta_r H > 0$  или  $\Delta_r U > 0$ .

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, слагаемым  $\Delta_r(pV)$  в уравнении

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U \quad (2.13)$$

можно пренебречь. Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta_r n \cdot RT, \quad (2.14)$$

где  $\Delta_r n$  – изменение числа молей газов в реакции.

При определении теплового эффекта реакции соблюдаются следующие условия:

1. Исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции.
2. Температуру всех участвующих в реакции веществ поддерживают постоянной.
3. В системе исключают все виды работ, кроме работы расширения (сжатия).
4. Реакцию проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

Расчет тепловых эффектов химической реакции  $\Delta_r H$  ( $r$  означает «reaction») можно осуществить различными способами:

1. На основании данных эксперимента (калориметрический метод)

$$\Delta_r H = C \cdot T, \quad (2.15)$$

где  $C$  – теплоемкость системы (постоянная калориметра);  $\Delta T$  – изменение температуры в ходе реакции.

2. На основании следствий из закона Гесса.

**Первое следствие:** тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты ( $n_i$ ).

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исх}} \quad (2.16)$$

Под **стандартной теплотой образования**  $\Delta_f H^\circ_{298}$  ( $f$  означает «formation») понимается стандартный тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в

устойчивых агрегатных состояниях. Стандартные теплоты образования *простых веществ* в устойчивых агрегатных состояниях *приняты за ноль*. Например,  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2) = 0$ .

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчете нужно брать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют, – стандартные теплоты образования соединений. **Стандартная теплота образования иона** в водном растворе – это тепловой эффект образования гидратированного иона из простых веществ. Ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  условились писать в термохимических уравнениях в виде  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ , для него полагается  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}^+) = 0$ .

На основании выражении (2.16) для реакции  $aA + bB = cC + dD$  можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [c\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}) + d\Delta_f H_{298}^\circ(\text{D})] - [a\Delta_f H_{298}^\circ(\text{A}) + b\Delta_f H_{298}^\circ(\text{B})].$$

**Второе следствие:** стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты ( $n_i$ ).

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_c H_{298}^\circ)_{\text{исх}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_c H_{298}^\circ)_{\text{прод}} \quad (2.17)$$

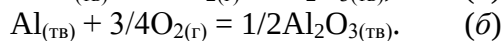
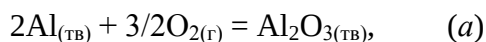
Под **стандартной теплотой сгорания** вещества  $\Delta_c H_{298}^\circ$  (с – «combustion») понимается стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода при давлении 1 атм одного моля вещества до оксидов в высшей степени окисления, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются  $\text{CO}_2(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $\text{SO}_2(\text{г})$ ,  $\text{N}_2(\text{г})$ . Стандартные теплоты сгорания приводятся в справочниках; они всегда отрицательны, так как при сгорании вещества теплота выделяется. Стандартные теплоты сгорания оксидов в высших степенях окисления в устойчивых состояниях приняты за ноль. Например,  $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = 0$ .

На основании выражении (2.17) для реакции  $aA + bB = cC + dD$  можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [a\Delta_c H_{298}^\circ(\text{A}) + b\Delta_c H_{298}^\circ(\text{B})] - [c\Delta_c H_{298}^\circ(\text{C}) + d\Delta_c H_{298}^\circ(\text{D})].$$

В качестве примера, иллюстрирующего разницу между понятиями стандартной энтальпии образования и сгорания, можно привести реакцию взаимодействия алюминия с кислородом:



В первом случае (а) тепловой эффект равен  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , во втором (б) –  $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

Иногда в качестве **третьего следствия закона Гесса** рассматривают еще одно утверждение: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энергий разрываемых (исходные вещества) и образующихся (продукты) химических связей.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}. \quad (2.18)$$

**Энергией связи  $E(\text{A–B})$**  называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



Энергия связи всегда положительна, размерность – кДж/моль.

Для реакции с участием газообразных веществ  $\text{A}_{2(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} = 2\text{AB}_{(\text{г})}$ , согласно выражению (2.18) можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [E(\text{A–A}) + E(\text{B–B})] - [2 \cdot E(\text{A–B})].$$

Теплота образования газообразного вещества в соответствии с законом Гесса может быть определена также по уравнению:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} + \sum_1^i n_i^* \cdot \Delta_{\text{возг}} H_{\text{ТВ}}^\circ - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}, \quad (2.19)$$

где  $n_i$  – число связей данного вида;  $E$  – энергия разрыва или образования связи;  $n_i^*$  – число атомов твердых элементов;  $\Delta_{\text{возг}} H_{\text{ТВ}}^\circ$  – теплота возгонки твердого элемента.

В этом методе расчета сначала предполагают разложение исходных простых веществ на атомы, а затем образование из них конечного газообразного соединения.

Для образования газообразного органического соединения из простых веществ по реакции:  $aC_{(\text{ТВ})} + bH_{2(\text{Г})} + cO_{2(\text{Г})} = C_aH_{2b}O_{2c}$ , исходя из структуры соединения, определяем количество образующихся связей; пусть образовалось  $a^*$  связей C–C,  $b^*$  связей C–H,  $c^*$  связей C–O и  $d^*$  связей O–H, тогда согласно выражению (1.19), можем написать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(C_aH_{2b}O_{2c}) = a \cdot \Delta_{\text{возг}} H^\circ(C_{(\text{ТВ})}) + [b \cdot E(\text{H-H}) + c \cdot E(\text{O=O})] - [a^* \cdot E(\text{C-C}) + b^* \cdot E(\text{C-H}) + c^* \cdot E(\text{C-O}) + d^* \cdot E(\text{O-H})]$$

Наиболее хорошие результаты по этому методу получаются для алифатических углеводородов и спиртов. Следует отметить, что метод является приближенным, так как предполагается аддитивность энергий связи при переходе от одного соединения к другому. Отклонения от аддитивности энергии связей наиболее сильно проявляются у первичных членов гомологических рядов.

### 2.3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.

В справочнике [1] зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнениями:

- для неорганических веществ:  $C_p^\circ = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$ ; (2.20)

- для органических соединений:  $C_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$ ; (2.21)

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  и  $d$  – коэффициенты, определяемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов.

Проинтегрировав уравнение (2.7) получаем зависимость энтальпии вещества от температуры:

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p^\circ dT, \quad (2.22)$$

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p^\circ dT, \quad (2.23)$$

где  $H_0^\circ$  – энтальпия вещества при абсолютном нуле;  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  – приращение энтальпии при нагревании вещества от 298 до  $T$  К.

Если твердое вещество нагревать от 298 до высокой температуры  $T$  К, то будут происходить фазовые превращения: плавление и испарение, тогда для газообразного вещества при температуре  $T$  К будем иметь:

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_p^\circ(\text{ТВ}) dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_p^\circ(\text{Ж}) dT + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_p^\circ(\text{Г}) dT, \quad (2.24)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплоты плавления и испарения;  $C_p^\circ(\text{ТВ})$ ,  $C_p^\circ(\text{Ж})$  и  $C_p^\circ(\text{Г})$  – теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Зависимость теплового эффекта химической реакции определяется уравнением:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_r C_p^\circ)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_r C_p^\circ)_{\text{исх}}, \quad (2.25)$$

где  $\Delta_r C_p^\circ$  - изменение теплоемкости в ходе химической реакции. Уравнение (2.7) выражает закон Кирхгофа в дифференциальной форме, в интегральном виде записывается в следующем образом:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT. \quad (2.26)$$

Существует три основных способа вычисления теплового эффекта при заданной температуре с помощью закона Кирхгофа:

1. *Расчет теплового эффекта по температурным рядам теплоемкости.*

Учитывая выражения (21) и (22), для изменения теплоемкости в ходе реакции имеем:

$$\Delta_r C_p^\circ = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \Delta c' \cdot T^{-2} \quad (2.27)$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по уравнениям вида:

$$\Delta a = \sum_1^i (n_i \cdot a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot a)_{\text{исх}}. \quad (2.28)$$

После подстановки (2.27) в (2.26) и интегрирования при  $T_1 = 298$  К получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = & \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + \\ & + \frac{\Delta d}{4} \cdot (T^4 - 298^4) - \Delta c' \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

2. *Расчет теплового эффекта по средним теплоемкостям.*

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.30)$$

Для реакции можно записать:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT = \Delta_r \bar{C}_p^\circ \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.31)$$

Подставляя уравнение (2.31) в (2.26) и полагая, что  $T_1 = 298$  К получим:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r \bar{C}_p^\circ \cdot (T - 298). \quad (2.32)$$

3. *Расчет теплового эффекта по высокотемпературным составляющим энтальпии.*

Значения высокотемпературных составляющих энтальпии  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для разных температур сведены в таблицы и отнесены к стандартному состоянию газа ( $p = 1$  атм, гипотетическое состояние идеального газа).

Изменение суммы высокотемпературных составляющих энтальпии реакции будет равно:

$$\Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) = \sum_1^i [n_i \cdot (H_T^\circ - H_0^\circ)]_{\text{прод}} - \sum_1^i [n_i \cdot (H_T^\circ - H_0^\circ)]_{\text{исх}}. \quad (2.33)$$

Вычислив по формуле (2.33)  $\Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ)$ , легко рассчитать  $\Delta_r H_T^\circ$  по очевидному уравнению:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta_r H_0^\circ. \quad (2.34)$$

Здесь  $\Delta_r H_0^\circ$  – гипотетический тепловой эффект реакции при 0 К, вычисляется по первому следствию закона Гесса:

$$\Delta_r H_0^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_f H_0^\circ)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_f H_0^\circ)_{\text{исх}}. \quad (2.35)$$

В расчете применяют гипотетические теплоты образования веществ, отнесенные к 0 К –  $\Delta_f H^\circ_0$ , которые приведены в таблицах вместе с величинами высокотемпературных составляющих энтальпии.

Аналогичным образом проводят расчет по известным справочным данным  $H^\circ_T - H^\circ_{298}$ :

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r (H^\circ_T - H^\circ_{298}) + \Delta_r H^\circ_{298}. \quad (2.36)$$

## 2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА СУЛЬФАТА МЕДИ ИЗ БЕЗВОДНОЙ СОЛИ

### *Энтальпии процессов растворения*

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

- *Интегральной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения конечного количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Эта величина зависит от концентрации раствора и может быть измерена экспериментально. *Первая интегральная энтальпия растворения* представляет собой тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Полная энтальпия растворения – это энтальпия растворения 1 моль вещества с образованием насыщенного раствора.
- *Промежуточной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения вещества в его ненасыщенном растворе. Численные значения этих величин являются функциями начальной и конечной концентраций раствора. Их принято относить к единице количества вещества, вносимого в раствор.
- *Промежуточной энтальпией разведения* называют изменение энтальпии в процессе разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества, от большей концентрации раствора до меньшей; она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения.
- *Дифференциальной энтальпией растворения* называют отнесенное к 1 молю изменение энтальпии в процессе растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (или раствора) либо в процессе растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (раствора), при этом добавление вещества не изменяет концентрацию исходного раствора. Дифференциальные энтальпии растворения зависят от концентрации раствора. Если определять дифференциальную энтальпию растворения при различных начальных концентрациях, то в результате получится ряд, первый член которого соответствует энтальпии растворения в бесконечно большом количестве чистого растворителя, эта величина называется *первой дифференциальной энтальпией растворения* и совпадает с *первой интегральной энтальпией растворения*. Последний член этого ряда – это дифференциальная энтальпия растворения вещества в растворе с концентрацией, бесконечно близкой к концентрации насыщенного раствора; ее называют *последней* или *теоретической энтальпией растворения*. Первая и последняя интегральные, а также дифференциальные энтальпии растворения экспериментально не измеряются.



### Теплота образования кристаллогидратов

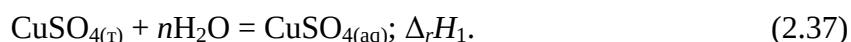
Определение теплот растворения может быть использовано для расчета *теплоты образования кристаллогидратов*. Теплотой образования кристаллогидратов называется количество тепла, которое система должна получить для образования 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Для получения достаточно точного значения теплового эффекта необходимо, чтобы процесс протекал быстро и до конца. Реакции получения из твердой фазы и жидкости новой твердой фазы, к типу которых относится и процесс гидратообразования, этому условию не удовлетворяют, поэтому непосредственно измерение теплоты образования кристаллогидратов не приводит к достаточно точному результату.

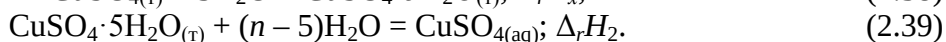
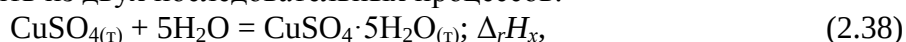
Однако, основываясь на законе Гесса, можно вычислить теплоту образования кристаллогидратов, произведя измерения теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды. Такого типа процессы быстро протекают до конца, вследствие чего результат измерений будет достаточно точным.

Установим связь между теплотой образования кристаллогидратов и теплотами растворения на примере теплоты образования кристаллогидрата сульфата меди.

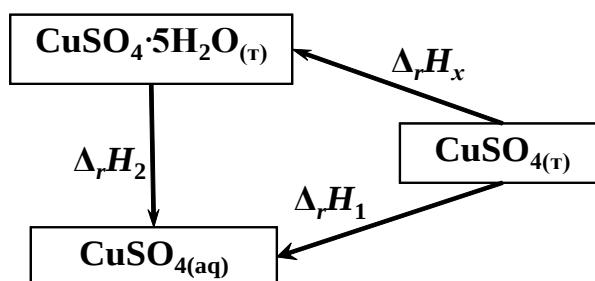
В начальном состоянии будем иметь 1 моль кристаллической безводной соли  $\text{CuSO}_4$  и  $n$  молей  $\text{H}_2\text{O}$ ; в конечном – раствор 1 моль  $\text{CuSO}_4$  в  $n$  молей  $\text{H}_2\text{O}$ . Переход от начального состояния к конечному можно осуществить двумя различными путями, причем по закону Гесса суммарные тепловые эффекты в обоих случаях будут равны. Пусть первый путь будет:



Второй путь будет состоять из двух последовательных процессов:



Или в виде термохимической схемы:



Исходя из закона Гесса:  $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2$ , измерив опытным путем интегральные теплоты растворения  $\Delta_r H_1$  и  $\Delta_r H_2$ , можно рассчитать теплоту гидратообразования:

$$\Delta_r H_x = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 \quad (2.40)$$

Следует отметить, что экспериментальные данные по тепловым эффектам реакций (2.37) и (2.39) вполне соответствуют представлениям о механизме реакции растворения кристаллических веществ. Из теории растворов известно, что в процессе растворения соли с ионной кристаллической решеткой можно выделить две основные стадии:

- фазовый переход – распад кристаллической решетки;
- сольватация – объединение ионов растворенного вещества с молекулами растворителя.

Поэтому тепловой эффект растворения кристаллической соли включает тепловые эффекты, соответствующие обеим стадиям, т.е.  $\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{с}}$ .

Фазовый переход является эндотермическим процессом, поскольку в нем энергия затрачивается на разрыв химических связей. Поэтому тепловой эффект фазового перехода больше 0, т.е.  $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ . Поскольку растворение кристаллогидрата сульфата меди протекает с поглощением тепла, то логично предположить, что в этом случае в сумме

слагаемых, представляющей тепловой эффект в целом, преобладает составляющая фазового перехода. Аналогичные рассуждения объясняют, почему изменение энтальпии растворения безводной соли меньше 0: в сумме слагаемых преобладает тепловой эффект сольватации. При электростатическом соединении ионов вещества и молекул растворителя тепло выделяется,  $\Delta H_c < 0$ .

### Задание к работе

Калориметрическим методом определить постоянную калориметра и тепловые эффекты растворения в воде солей: 1)  $\text{CuSO}_4$ , 2)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . С учетом полученных данных составить термохимические уравнения и на их основе рассчитать тепловой эффект реакции:



### Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка (стаканы на 500 и 250 см<sup>3</sup>), пенопластовый изолятор, полиэтиленовая крышка, пробирка, термометр, магнитная мешалка со штативом, якорек магнитной мешалки, весы аналитические с разновесами, соли кристаллические: KCl,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Методика эксперимента

Опыт выполняют с использованием калориметра, который состоит из двух стаканов разного объема, пенопластового изолятора и крышки с прорезями для термометра и стеклянной пробирки.

В ходе опыта меньший стакан вставляют в стакан большего объема на пенопластовый изолятор. Во внутренний стакан опускают якорек магнитной мешалки и наливают 180 г дистиллированной воды (10 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ). В пробирку всыпают нужное количество соли. Навеску хлористого калия KCl рассчитывают, исходя из табличных данных на 180 г воды. Выдерживая соотношение соли к воде 1:400, что соответствует условию 0,025 моль безводной соли  $\text{CuSO}_4$  или 0,0253 моль кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на 10 моль воды, рассчитывают требуемые навески. Затем стаканы закрывают крышкой и готовый к измерениям калориметр ставят на магнитную мешалку.

Термометр и пробирку с одной из солей через крышку вводят в воду.

Включают мешалку и подбирают режим спокойного вращения якоря мешалки. Записывают несколько показаний температуры, выполняя измерения с минутным интервалом. По достижении устойчивых во времени показаний термометра быстро высыплют соль в воду и продолжают записывать показания термометра, выдерживая выбранный интервал между последующими измерениями. Затем проводят такие же опыты с другими солями.

**Внимание!** На протяжении всего цикла измерений не прерывайте перемешивание жидкости.

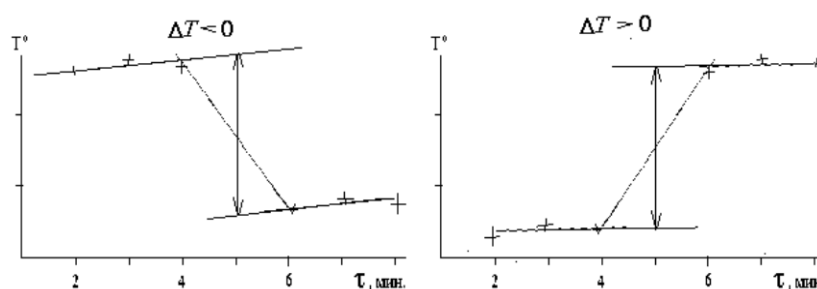
### Обработка экспериментальных данных

Запишите измеренные значения температуры в таблицу, составленную по приведенной ниже форме.

| Соль                                 | Время, мин (от начала измерения) и температура, °С |   |   |   |   |   |   |   |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
|                                      | 1                                                  | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| KCl                                  |                                                    |   |   |   |   |   |   |   |
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O |                                                    |   |   |   |   |   |   |   |
| CuSO <sub>4</sub>                    |                                                    |   |   |   |   |   |   |   |

Постройте графики зависимости температуры от времени ( $\tau$ ). Используйте масштаб 1 градус на 5 см и 1 мин на 1 см. Из графиков определите изменение температуры  $\Delta T$ .

Возможные варианты графиков имеют вид:



Величина  $\Delta T$  определяется в середине температурного перепада между двумя экстраполированными прямыми, проведенными по экспериментальным точкам, измеренным до и после растворения соли.

### Расчеты

По известной величине интегральной теплоты растворения калия хлорида  $\Delta H_{\text{раств}}$  найдите постоянную калориметра  $K_{\text{кл}}$ :

$$K_{\text{кл}} = -\frac{\Delta H_{\text{раств}} \cdot m_2}{\Delta T \cdot M} - (m_1 + m_2)C_{\text{уд}}, \quad (2.41)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса воды и соли соответственно, г;  $M$  – молярная масса соли, г/моль;  $C_{\text{уд}}$  – удельная теплоемкость раствора,  $C_{\text{уд}} = 4,18$  Дж/(К·г).

| $\Delta H_{\text{раств}}$ ,<br>кДж/моль | Моли KCl на 1 кг H <sub>2</sub> O |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                         | 1/∞                               | 0,01  | 0,02  | 0,05  | 0,1   | 0,2   |
|                                         | 17,23                             | 17,39 | 17,44 | 17,51 | 17,55 | 17,57 |

Рассчитайте тепловые эффекты растворения CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub>:

$$\Delta H_{\text{раств}} = -\frac{[(m_1 + m_2)C_{\text{уд}} + K_{\text{кл}}] \cdot M \cdot \Delta T}{m_2}. \quad (2.42)$$

Затем определите тепловой эффект  $\Delta_r H_x$  реакции образования кристаллогидрата сульфата меди из безводной соли. По известным справочным данным,  $\Delta_r H_1 = -68,4$  кДж/моль,  $\Delta_r H_2 = 10,5$  кДж/моль [1], рассчитайте теоретическое значение  $\Delta_r H_x$ . Объясните, каковы физические причины того, что  $\Delta H_c < 0$ ,  $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ ,  $\Delta_r H_x < 0$ ,  $\Delta_r H_1 < 0$ ,  $\Delta_r H_2 > 0$ .

## 2.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте классификацию термодинамических систем и процессов. Приведите примеры.
2. Почему нельзя привести абсолютные значения внутренней энергии?
3. Приведите сравнительную характеристику теплоты и работы в виде таблицы:

| Критерии (признаки) сравнения | Объекты сравнения |     |
|-------------------------------|-------------------|-----|
|                               | $A$               | $Q$ |
|                               |                   |     |

4. Покажите, что закон Гесса является следствием первого закона термодинамики.
5. Какая величина  $\Delta U$  или  $\Delta H$  больше для процесса сгорания серы при 298 К.
6. Почему при определении интегральной теплоты растворения на 1 моль различных растворимых веществ берётся различное количество растворителя?
7. Как изменится  $\Delta H$  реакции при повышении температуры, если изменения теплоёмкости в ходе этой реакции (в данном интервале температур) меньше нуля?
8. Изобразите схематически график зависимости  $\Delta H$  некоторой реакции от  $T$ , если зависимость  $\Delta C_p$  от  $T$  представлена уравнением  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ , где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$  больше нуля.
9. Как рассчитать теплоту сгорания органического соединения, располагая данными по теплотам образования различных веществ?
10. В чем заключается физико-химическая сущность калориметрического метода определения тепловых эффектов химических реакций?