

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Формулировки и аналитическое выражение первого закона

Первый закон (первое начало, первый принцип) термодинамики представляет частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к тепловым явлениям. Это постулат, который невозможно логически вывести или доказать, а его справедливость подтверждается совпадением следствий, вытекающих из него, с результатами эксперимента.

Существуют различные формулировки первого закона термодинамики; все они равнозначны. Закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам является одним из таких выражений первого закона термодинамики. Так как разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах, то отсюда следует, что *внутренняя энергия любой изолированной системы остается постоянной, несмотря на протекающие в ней процессы.*

Работа также представляет собой одну из форм превращения энергии, следовательно, *невозможно создать вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода, т.е. такой периодически действующей машины, которая производила бы работу без затрат энергии извне.*

Одной из основных формулировок первого закона является следующая: *тепло, сообщенное системе в каком-либо процессе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и совершение работы.*

Математической записью этой формулировки для бесконечно малого изменения состояния системы является выражение

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A', \quad (2.1)$$

где δQ – элементарное количество тепла, dU – элементарное изменение внутренней энергии, δA – сумма всех элементарных работ, т.е. в общем случае работа расширения pdV и все другие виды работ (электрическая, магнитная и т.д.), которые объединяют под общим названием *полезная работа* $\delta A'$ ($\delta A = pdV + \delta A'$).

Такая форма записи подчеркивает, что элементарное изменение внутренней энергии dU есть полный дифференциал, т.е. изменение ее не зависит от пути процесса, U – функция состояния системы.

В то же время δA и δQ – бесконечно малые количества A и Q , они не являются функциями состояния, а их значения зависят от пути процесса.

Хотя энергия, работа и теплота измеряются в одинаковых единицах (Дж), их физическое содержание различно.

Энергия является неотъемлемым свойством системы, функцией состояния, и можно говорить о “запасе” энергии в системе. В зависимости от видов материи, форм ее движения и видов взаимодействия различают различные виды энергии – тепловую, механическую, электрическую, химическую, ядерную и др.

Изменения энергии системы, связанные с действиями над другими системами, вызывают изменения энергии этих систем, которые могут быть выражены в эквивалентах механической работы. Следовательно, работа представляет собою одну из форм передачи энергии от одной системы к другой; такая передача упорядочена, она имеет макроскопический характер. В принципе, такая передача может быть полностью обратимой.

Теплота также является формой передачи энергии, но она имеет неупорядоченный характер. Передача теплоты осуществляется вследствие движения и взаимодействия молекул, т.е. в микроскопической форме. Поэтому нельзя говорить о “запасе” или “количестве” работы или теплоты в системе, они являются *характеристиками процесса*.

Таким образом, работа представляет собой макрофизическую форму передачи энергии, а теплота – микрофизическую форму, и эти две формы неравноценны между собою. Превращение работы в теплоту ничем не ограничено, в то время как обратное превращение теплоты в работу ограничено определенными условиями.

Если на систему действует только внешнее давление, а другие силы отсутствуют или их влиянием можно пренебречь, то уравнение (2.1) приобретает вид

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.2)$$

Для конечного процесса

$$Q = (U_2 - U_1) + A = \Delta U + A, \quad (2.3)$$

где Q и A – теплота и работа процесса, ΔU – изменение внутренней энергии системы.

Некоторые приложения первого закона к идеальным газам

Молекулы идеального газа рассматриваются как материальные точки, обладающие определенной массой, т.е. собственный объем молекул бесконечно мал по сравнению с объемом, занимаемым газом.

Межмолекулярные взаимодействия в идеальном газе отсутствуют, а обмен энергией между молекулами возможен при их столкновениях.

Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием реальных газов при достаточно низких давлениях и высоких температурах. Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, а внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, но не зависит от объема и давления:

$$\Delta U_T = 0 \quad \text{или} \quad (dU/dV)_T = 0 \quad \text{и} \quad (dU/dp)_T = 0. \quad (2.4)$$

В соответствии с первым законом для процессов, в которых единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (работа расширения)

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.5)$$

В зависимости от условий проведения различают различные виды процессов (рис. 2.1).

В *изохорном процессе* объем системы не изменяется ($dV = 0$), следовательно, работа расширения равна нулю и

$$\delta Q_V = dU, \quad \text{а} \quad (dU/dT)_V = (\delta Q/dT)_V = c_V, \quad (2.6)$$

где c_V – теплоемкость при постоянном давлении; для одноатомного идеального газа она равна $3R/2$. Из (2.6) следует, что

$$dU = c_V dT \quad \text{или} \quad \Delta U = c_V \Delta T. \quad (2.7)$$

Для идеального газа уравнение (2.7) справедливо не только для изохорного, но для любого процесса, в котором объем и давление могут произвольно изменяться.

Теплота изохорного процесса

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.8)$$

Для идеального газа уравнение (2.7) справедливо не только при изохорном, но при любом процессе, в котором объем и давление произвольно изменяются.

В *изобарном процессе* ($p = \text{const}$) работа расширения

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

и для одного моля идеального газа

$$A = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V. \quad (2.9)$$

Тогда

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (2.10) \end{aligned}$$

где величина $H \equiv (U + pV)$ называется *энтальпией* системы. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния, и ее изменения не зависят от пути процесса.

В разных процессах характер зависимости между давлением и объемом разный (рис. 2.1).

В *изотермическом процессе* ($T = const$) в расчете на один моль газа

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = - RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.11)$$

. Так как в изотермическом процессе для идеального газа $\Delta U = 0$, то $Q_p = -A$, т.е. подведенное к системе тепло полностью превращается в работу.

В *адиабатическом процессе* система не обменивается теплом с окружающей средой ($Q = 0$), поэтому

$$A = -\Delta U; \quad (2.12)$$

$$A = c_V (T_1 - T_2); \quad (2.13)$$

$$A = (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma - 1). \quad (2.14)$$

где $\gamma = c_p / c_V$ – отношение изобарной и изохорной теплоемкостей; для идеального газа $c_p = c_V + R$ и $c_V = R / (\gamma - 1)$. Давление и объем в начальном и конечном состояниях связаны уравнением адиабаты:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (2.15)$$

Поэтому работу адиабатического процесса можно также рассчитать по уравнению:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right). \quad (2.16)$$

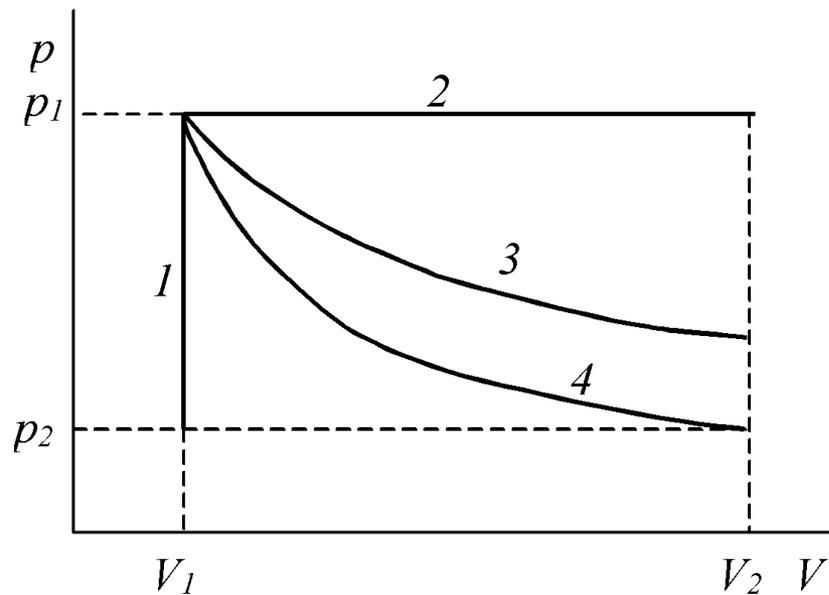


Рис. 2.1. Зависимость $p - V$ для разных процессов:

1 – изохорный; 2 – изобарный;
 3 – изотермический; 4 – адиабатический

Калорические коэффициенты

Вообще для какой-либо системы внутренняя энергия зависит от температуры, давления и объема. Поскольку T , p , V связаны между собой некоторым уравнением состояния, то лишь две из этих переменных являются независимыми. Если считать независимыми переменными объем и температуру, то $U = f(V, T)$, а изменение внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2.17)$$

Тогда теплота процесса

$$\delta Q = dU + pdV = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = l dV + c_V dT. \quad (2.18)$$

где l и c_V – так называемые *калорические коэффициенты*:

$$l = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \quad \text{и} \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.19)$$

Из уравнений (2.17) та (2.20) следует, что

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = l - p \quad \text{и} \quad c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.20)$$

Коэффициент l называют *теплотой изотермического расширения* тела, c_V — это теплоемкость при постоянном объеме, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ — *внутреннее давление*.

Для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема, поэтому для него $l = p$.

Если независимыми переменными считать давление и температуру, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT, \quad (2.21)$$

а теплота

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + p dV. \quad (2.22)$$

Изменение объема как функции давления и температуры можно представить как

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT. \quad (2.23)$$

Тогда

$$\delta Q = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} dp + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT = h dp + c_p dT \quad (2.24)$$

с калорическими коэффициентами h и c_p . *Теплота изотермического увеличения давления*

$$h = \left(\frac{\delta Q}{\delta p} \right)_T = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\}, \quad (2.25)$$

а теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}. \quad (2.26)$$

Для идеального газа $(\partial U/\partial p)_T = 0$, а $(\partial V/\partial p)_T = -RT/p^2 = -V/p$, следовательно, $h = -V$.

Теплоемкость

Общая теплоемкость системы – это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры системы на один градус.

Поскольку она является экстенсивной величиной, то более удобно пользоваться теплоемкостью, отнесенной к единице количества вещества. В зависимости от этого различают *удельную* (на 1 г или 1 кг массы) и *мольную* (на 1 моль) теплоемкости. Их величины зависят от условий нагревания – c_V (при $V = \text{const}$) и c_p ($p = \text{const}$).

Теплоемкости зависят от природы вещества, а также от температуры, поэтому различают *среднюю теплоемкость* в заданном температурном интервале (от T_1 до T_2) и *истинную теплоемкость* при заданной температуре. Средняя теплоемкость

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}; \quad c_V = \frac{Q_V}{T_2 - T_1}, \quad (2.27)$$

а истинная теплоемкость

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p; \quad c_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.28)$$

Средняя теплоемкость приближается к истинной ($\bar{c}_p \rightarrow c_p$) при уменьшении температурного интервала, когда $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$.

Связь между средней и истинной теплоемкостями можно установить, исходя из того, что количество теплоты, необходимое для нагревания системы от T_1 до T_2 , является строго определенной величиной. Оно не зависит от способа расчета, поэтому (при постоянном давлении)

$$Q_p = c_p(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT, \quad (2.29)$$

и

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

Связь между c_p и c_V устанавливается, исходя из того, что $c_V = (\partial U / \partial T)_V$ и $c_p = (\partial H / \partial T)_p$. Поскольку $H = U + pV$, то

$$c_p = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.31)$$

Нужно обратить внимание на то, что $(\partial U / \partial T)_p$ не равно c_V , но можно установить связь между $(\partial U / \partial T)_p$ и $(\partial U / \partial T)_V$. Если рассматривать внутреннюю энергию как функцию T и V , то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.32)$$

а температурные изменения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.33)$$

Подставив эти значения в уравнение (2.31), получим:

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.34)$$

Для одноатомных идеальных газов теплоемкость определяется только поступательным движением их молекул. Из молекулярно-кинетической теории газов вытекает, что мольная теплоемкость одноатомного газа равна

$$c_V = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} \quad (2.35)$$

и не зависит от температуры.

Поскольку $(\partial U/\partial V)_T = 0$, а $(\partial V/\partial T)_p = R/p$, то из уравнения (2.24) получаем связь между c_p и c_V для идеальных газов (*формулу Майера*):

$$c_p = c_V + R. \quad (2.36)$$

Для газов с двухатомными молекулами теория дает $c_V = \frac{5}{2}R = 20,96 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, с трехатомными – $c_V = \frac{6}{2}R = 24,94 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, но в действительности для многих газов наблюдаются значительные отклонения от этих значений и существенные температурные изменения (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Теплоемкости некоторых газов (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при 298 К

Газ	c_V	c_p	Газ	c_V	c_p
He	12,46	20,77	HCl	20,96	29,27
Ar	12,55	20,86	Cl ₂	25,10	33,41
Ne	12,55	20,86	I ₂	27,61	35,92
H ₂	20,20	28,51	CO ₂	28,07	36,38
CO	20,62	28,93	C ₂ H ₄	33,09	41,40
N ₂	20,66	20,97	C ₆ H ₆	96,65	104,96

Для расчетов теплоемкости жидкостей кинетическая теория вообще не может быть применена.

Для них теплоемкость зависит от их химического состава, структуры, температуры.

Для большинства жидкостей теплоемкость растет при повышении температуры, для ртути – уменьшается, а для воды – проходит через минимум. Разница между c_p и c_V для жидкостей может быть большей или меньшей R и зависит от коэффициента объемного расширения $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$.

Например, для жидкого гелия при 140 К эта разница составляет 89,3, а для воды при 273 К – лишь 0,08 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Для расчета теплоемкости твердых тел разработаны квантовые теории. Эйнштейн в своей теории рассматривал кристалл как совокупность атомов, которые колеблются в узлах кристаллической решетки, совершая простые трехмерные колебания с одинаковой частотой ν ; энергия колебаний $\varepsilon = h\nu$. Исходя из этого, Эйнштейн вывел формулу для теплоемкости:

$$c_V = 3R \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} - 1)^2}, \quad (2.37)$$

где k – постоянная Больцмана.

Эта формула верно описывает ход температурной зависимости в области средних температур, но дает заниженные результаты при низких температурах. В то же время формула дает хорошие результаты для теплоемкости двухатомных газов при высоких температурах.

Дебай в своей теории представлял твердое тело как сплошную среду, в которой распространяются упругие колебания. Каждый атом имеет широкий спектр колебаний с частотами от 0 до ν_m .

Формула Дебая имеет вид:

$$c_V = 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^\infty \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}, \quad (2.38)$$

где $x = h\nu_m/k$, $\xi = h\nu/kT$, ν – частота.

Из этого уравнения следует, что при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) $c_V = 3R$, а при низких температурах

$$c_V = aT^3, \quad (2.39)$$

где $a = 3R \int_0^\infty \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi - 1}$.

В дальнейшем эти формулы были уточнены введением дополнительных членов, а также предложены другие уравнения.

Но расчеты по формулам этих теорий дают правильные результаты лишь для некоторых веществ в ограниченном температурном интервале. Поэтому для расчетов тепловых эффектов при разных температурах используют экспериментальные величины теплоемкостей.

Температурную зависимость c_p обычно представляют в виде эмпирических уравнений типа

$$c_p = a + bT + cT^2; \quad (2.40)$$

$$c_p = a' + b'T + c'T^{-2} \quad (2.41)$$

и других.

В справочных таблицах приводятся значения коэффициентов a , b , c , ... и интервал температур, для которого выполняются зависимости.

Тепловые эффекты

Понятия "теплота процесса" и "тепловой эффект процесса" различаются.

Тепловым эффектом процесса называется количество тепла, выделившееся или поглотившееся в процессе, при условии отсутствия любых видов работы, кроме работы расширения (в изохорном процессе эта работа также равна нулю).

Из уравнений (2.8) и (2.10) следует, что тепловой эффект в изохорном процессе равен изменению внутренней энергии, а в изобарном процессе – изменению энтальпии системы.

Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, и их изменения не зависят от пути процесса, то и **тепловые эффекты не зависят от пути процесса**. В частности, для химических реакций это положение было установлено опытным путем Г. И. Гессом в 1836 г. и известно под названием **закона Гесса**:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

Из приведенного выше следует, что закон Гесса выполняется при условии протекания реакции при постоянном давлении или при постоянном объеме (что реально соблюдается в подавляющем большинстве случаев) и единственным видом работы является работа против внешнего давления.

В химии и химической технологии чаще всего встречаются изобарные процессы, поэтому в дальнейшем (там, где особо не оговорено) будем использовать изобарные тепловые эффекты. Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением

$$Q_p - Q_V = \Delta U_p + p\Delta V - \Delta U_V \quad (2.42)$$

При малых давлениях ΔU_p и ΔU_V близки (для идеальных газов равны) и

$$Q_p - Q_V = p\Delta V. \quad (2.43)$$

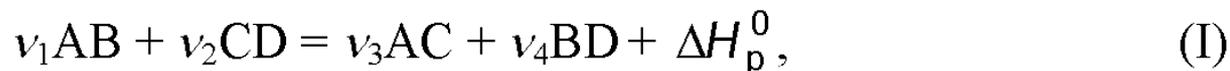
Из уравнения (2.43) следует, что разностью изобарного и изохорного тепловых эффектов можно пренебречь, если в реакции участвуют вещества только в твердом и жидком состоянии.

Закон Гесса дает возможность рассчитывать тепловые эффекты реакций по данным о теплотах образования или теплотах сгорания веществ, участвующих в реакции.

Теплотой образования ΔH_f^0 называется тепловой эффект образования одного моля сложного вещества из простых веществ (для простых веществ теплоты образования, по условию, равны нулю).

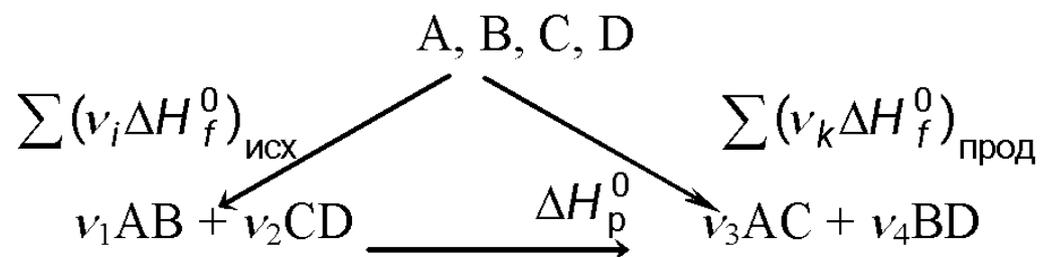
Используя закон Гесса можно рассчитать тепловые эффекты реакций по данным о теплотах образования веществ, участвующих в реакции.

Рассмотрим, например, некоторую реакцию



где ΔH_p^0 – тепловой эффект реакции, v_i – стехиометрические коэффициенты.

Возьмем простые вещества А, В, С, D в соответствующих количествах и проведем реакцию образования продуктов АС и ВD. Тепловой эффект этой реакции равняется сумме теплот образования продуктов реакции (I). Из простых веществ можно сначала получить исходные вещества АВ и CD, а потом из них – продукты реакции, как показано на схеме:

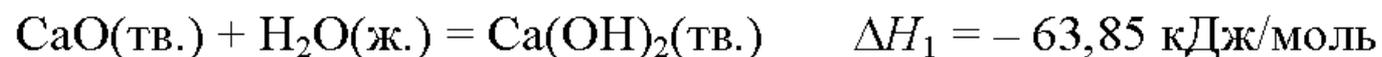


Поскольку тепловой эффект не зависит от пути процесса, то из приведенной схемы следует, что $\sum (v_i \Delta H_f^0)_{\text{исх}} + \Delta H_p^0 = \sum (v_k \Delta H_f^0)_{\text{прод}}$, а *тепловой эффект реакции ΔH_p^0 равняется разности между суммами теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ*:

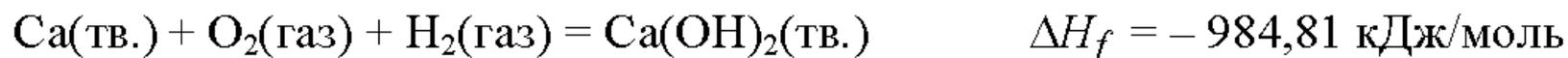
$$\Delta H_p^0 = \sum (v_k \Delta H_f^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta H_f^0)_{\text{исх}}, \quad (2.45)$$

где верхний индекс $<0>$ обозначает стандартное состояние. Вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях (твердое тело, жидкость, газ) и кристаллических формах ($C_{\text{графит}}$ и $C_{\text{алмаз}}$, O_2 и O_3 , сера ромбическая и моноклинная и т.п.). За стандартное обычно принимается состояние наиболее устойчивой формы вещества при давлении, равном $1,0 \cdot 10^5$ Па (1 бар) при заданной температуре. В справочных таблицах чаще всего приводятся данные для 298,15 К, т.е. $\Delta H_{f,298}^0$.

Теплоты образования определяют экспериментально, но не всегда прямые калориметрические измерения возможны. Но можно рассчитать теплоты образования на основе закона Гесса, используя данные о тепловых эффектах других реакций. Например, практически невозможно непосредственно определить теплоту образования Ca(OH)_2 из Ca , O_2 и H_2 . Но ее можно определить по данным о тепловых эффектах реакций:



Сложив эти три уравнения, получим теплоту образования $\text{Ca(OH)}_2\text{(тв.)}$:

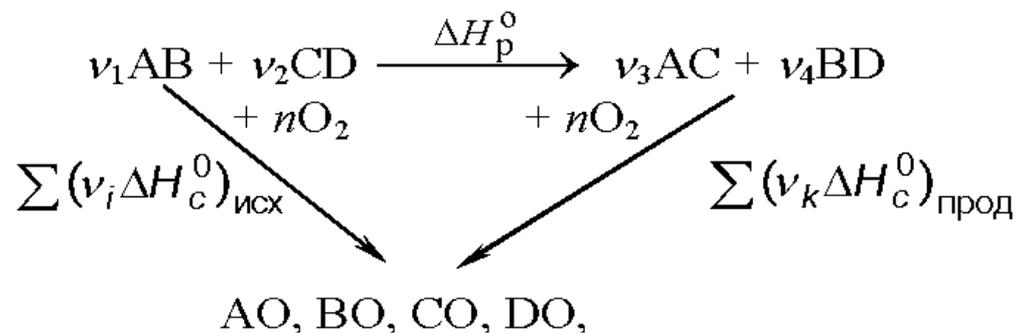


Эти данные можно использовать в дальнейшем при расчетах тепловых эффектов реакций, в которых участвует Ca(OH)_2 .

Для расчетов тепловых эффектов можно пользоваться теплотами сгорания. Особенно это относится к реакциям с участием органических веществ, для которых прямое определение теплот образования в большинстве случаев невозможно.

Теплотой сгорания ΔH_c^0 называется тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества в атмосфере чистого кислорода с образованием соответствующих продуктов окисления. Продуктами сгорания элементов С, Н, N, S являются CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, N_2 , SO_2 .

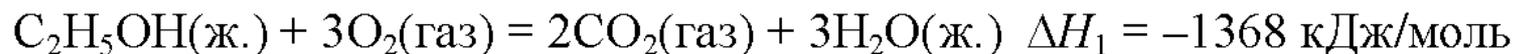
Расчет тепловых эффектов реакций по данным о теплотах сгорания рассмотрим на примере реакции (I). Можно представить себе, что сначала сжигают исходные вещества, а потом – продукты по схеме:



где AO, BO, CO, DO условно обозначают соответствующие оксиды. Отсюда следует, что $\sum(v_i\Delta H_c^0)_{\text{исх}} = \Delta H_p^0 + \sum(v_k\Delta H_c^0)_{\text{прод}}$, а тепловой эффект реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_p^0 = \sum(v_i\Delta H_c^0)_{\text{исх}} - \sum(v_k\Delta H_c^0)_{\text{прод}} \quad (2.46)$$

По данным о теплотах сгорания можно рассчитать теплоты образования веществ. Например, теплоту образования этилового спирта получим, исходя из теплот сгорания спирта, водорода и кислорода:



Если умножить первое уравнение на (-1) , второе – на 3, а третье – на 2, то алгебраическая сумма этих уравнений дает:



а теплота образования спирта

$$\Delta H_f = 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3 - \Delta H_1 = -277,69 \text{ кДж/моль}$$

Многие химические реакции протекают в растворах и их тепловой эффект зависит не только от энергии химического взаимодействия самих веществ, но и от теплот их растворения в растворителе.

В зависимости от того, растворяется ли вещество в чистом растворителе или в растворе определенной концентрации, различают интегральные и дифференциальные теплоты растворения.

Интегральной теплотой растворения называется тепловой эффект растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получить раствор заданной концентрации. Если при растворении образуется бесконечно разбавленный раствор, то тепловой эффект растворения называют *первой* интегральной теплотой растворения ΔH_m°

Практически ее определяют экстраполяцией концентрационной зависимости интегральных теплот растворения на нулевую концентрацию. В случае образования насыщенного раствора речь идет о *полной* (последней) интегральной теплоте растворения.

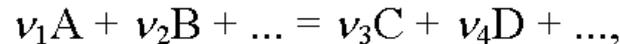
Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора этого вещества заданной концентрации:

$$\Delta H_i = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (2.47)$$

где n_i – число молей растворяемого вещества, j – все компоненты, кроме рассматриваемого. Дифференциальные теплоты рассчитываются графическим или аналитическим дифференцированием зависимости интегральных теплот растворения от числа молей рассматриваемого компонента.

Зависимость теплового эффекта от температуры

Для какой-либо произвольной реакции



протекающей при постоянном давлении, тепловой эффект

$$\Delta H_p = \nu_3 H_C + \nu_4 H_D + \dots - \nu_1 H_A - \nu_2 H_B - \dots,$$

где H_i – энтальпии реагирующих веществ. Так как $(dH/dT)_p = c_p$, т.е. изобарной теплоемкости вещества, то температурные изменения теплового эффекта

$$(d\Delta H_p/dT)_p = \nu_3 (dH_C/dT)_p + \nu_4 (dH_D/dT)_p + \dots - \nu_1 (dH_A/dT)_p - \nu_2 (dH_B/dT)_p - \dots,$$

или в общем виде

$$(d\Delta H_p/dT)_p = \Sigma(\nu_k c_{p,k})_{\text{прод}} - \Sigma(\nu_i c_{p,i})_{\text{исх}} \equiv \Delta c_p, \quad (2.48)$$

где Δc_p – изменение общей теплоемкости системы в результате полного протекания реакции. Интегрируя уравнение (2.21) в пределах температуры от T_1 до T_2 , получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT. \quad (2.49)$$

Уравнения (2.48) и (2.49) представляют дифференциальную и интегральную форму *уравнений Кирхгофа*.

В общем случае теплоемкость веществ зависит от температуры и для интегрирования нужно знать эту зависимость. Если температурный интервал небольшой или температурные изменения Δc_p невелики, можно считать эту величину постоянной и тогда .

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p (T_2 - T_1) \quad (2.50)$$

Таким образом, температурные изменения теплового эффекта зависят от теплоемкости реагирующих веществ. Поскольку общая теплоемкость может увеличиваться ($\Delta c_p > 0$) или уменьшаться ($\Delta c_p < 0$), то и тепловой эффект может увеличиваться или уменьшаться по абсолютной величине при изменении температуры.

Для некоторых реакций возможно изменение знака Δc_p при изменении температуры.

Это объясняется тем, что теплоемкость исходных веществ и продуктов изменяются по-разному в зависимости от температуры – в одном температурном интервале

$$\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} > \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{исх}}$$

а в другом –

$$\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} < \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{исх}}$$

В таких случаях на зависимости тепловых эффектов от температуры наблюдается экстремум при температуре, когда $\Sigma(v_k c_{p,k})_{\text{прод}} = \Sigma(v_i c_{p,i})_{\text{исх}}$ (рис. 2.2).

Иногда встречаются реакции, для которых $\Delta c_p \approx 0$ в некотором температурном интервале и тепловой эффект практически не зависит от температуры.

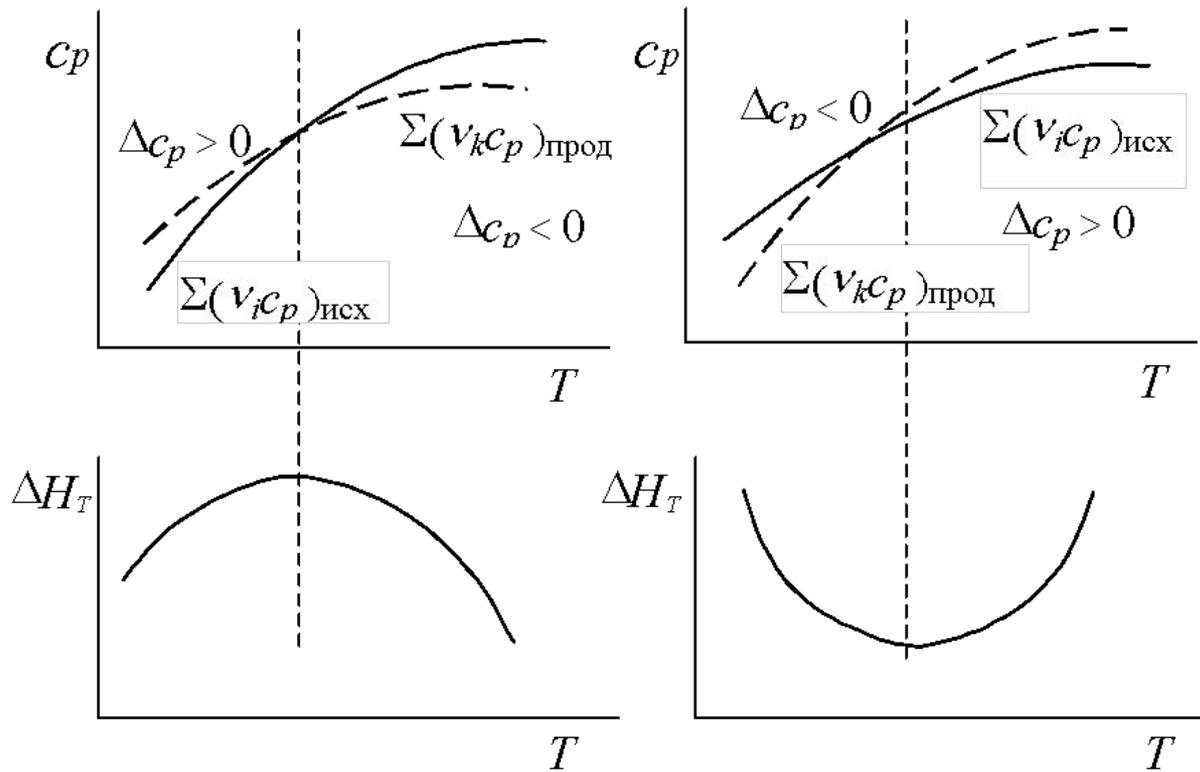


Рис.2.2. Зависимость теплоемкостей и тепловых эффектов от температуры