

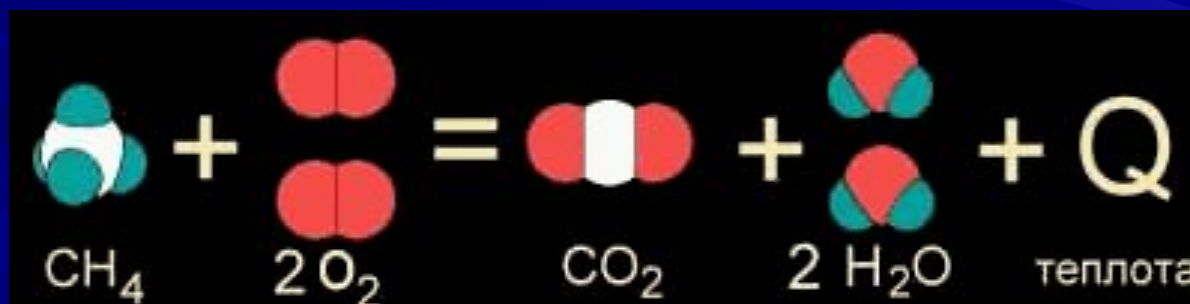
ТЕРМОДИНАМИКА СИЛИКАТОВ И ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

тема 2

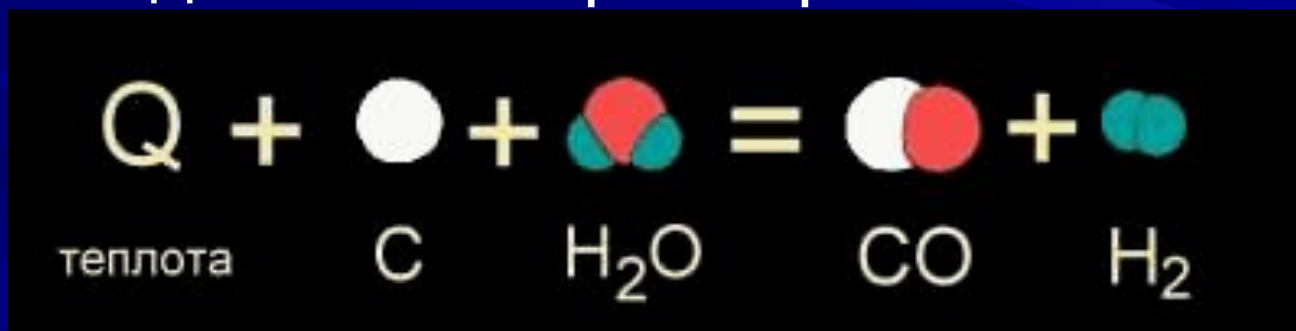
Теплоёмкость и з-н Кирхгофа

Проф.кафедры ТСН Хабас Т.А.

- Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии БОЛЬШЕ, чем потребовалось для разрушения "старых" связей в исходных веществах, то избыток энергии высвобождается в виде тепла. Примером могут служить реакции горения. Например, природный газ (метан CH_4) сгорает в кислороде воздуха с выделением большого количества теплоты. Такие реакции называются **ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ** от латинского "экзо" - наружу (имея в виду выделяющуюся энергию).



- В других случаях на разрушение связей в исходных веществах требуется энергии больше, чем может выделиться при образовании новых связей. Такие реакции происходят только при подводе энергии извне и называются **ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ** (от латинского "эндо" - внутрь). Примером является образование оксида углерода (II) CO и водорода H₂ из угля и воды, которое происходит только при нагревании.



ТЕПЛОЁМКОСТЬ

- Теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1К.
- Различают удельную и молярную теплоёмкости. Удельной теплоёмкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества в 1 кг на 1 К, а молярной - одного моля вещества на 1К.
- При термодинамических расчетах, как правило, пользуются молярными теплоёмкостями. В зависимости от условий проведения эксперимента пользуются теплоёмкостью при постоянном давлении **C_p** или при постоянном объеме **C_v** .

Различают истинную и среднюю теплоёмкости.

- Истинной молярной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое подводится к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)} \quad (1)$$

- или в общем случае : $C = \frac{\delta Q}{dT}$,

из чего следует, что теплоемкость - функция не состояния, а пути процесса.

- Средней молярной теплоёмкостью в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

- Количество теплоты, переданное телу при постоянном объеме, равно приращению внутренней энергии тела $Q_v = \Delta U$. При постоянном давлении – приращению энтальпии: $Q_p = \Delta H$.
- Следовательно, подставляя эти значения в выражение для истинной теплоёмкости, имеем

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3).$$

(теплоёмкость C_v – частная производная внутренней энергии по температуре при постоянном объёме, C_p – частная производная энтальпии по температуре при постоянном давлении).

- Если есть чёткое указание на проведение процесса при постоянном давлении или объёме, то частные производные можно заменить полной производной, тогда для n молей вещества можно записать выражения:

$$dQ_v = dU = nC_vdT \quad (4)$$

$$dQ_p = dH = nC_pdT . \quad (5)$$

- В интегральной форме:

- $$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (6)$$

- Если теплоёмкость постоянна в интервале температур, то

$$Q_v = nC_v(T_2 - T_1) = \Delta U$$

или $Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = \Delta H.$

- Теплоёмкости при постоянном давлении и температуре C_p и C_v имеют определенную связь между собой. Это используется в расчетах, когда известна одна из этих величин, а надо определить другую.

- Какова же эта связь?
- Частная производная по температуре от величины H из уравнения

$$H = U + pV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (7)$$

- Разность $C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (8)$

- Для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объёма и давления, поэтому производные внутренней энергии при постоянном давлении и объёме равны между собой, поэтому

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- Из уравнения Менделеева-Клапейрона $pV=nRT$ для 1 моля газа, т.е. $n=1$, дифференциал по температуре будет

$$p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = R$$

- тогда

$$C_p - C_v = R \quad (10)$$

$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

- Для твердых и жидких веществ ввиду их практической несжимаемости C_p и C_v мало отличаются друг от друга.
- Для удельных теплоёмкостей

$$C_p - C_v = R/M ,$$

- Для 1 молекулы газа

$$C_p - C_v = R/N_A = k,$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$,

- k – постоянная Больцмана, равная $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.
(связь между температурой тела и энергией движения его частиц)

- В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция.
- Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают. Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгофа

Закон Кирхгофа:

- Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

$$d(\Delta H)/dT = \Delta C_p$$

- Для химических реакций тепловой эффект равен изменению энтальпии в ходе процесса

$$\Delta H = \Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} \quad (11)$$

Продифференцируем эти уравнения по температуре

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v \quad (13)$$

- Производные энтальпии и внутренней энергии системы по температуре есть теплоемкости системы в изобарных и изохорных условиях C_p и C_v соответственно:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P = C_{p,i} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial T} \right)_V = C_{v,i} \quad (15)$$

- Подставив эти выражения получаем математическую запись закона Кирхгофа:

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_P = C_{P,2} - C_{P,1} = \Delta C_P$$

$$\left(\frac{\partial (\Delta U)}{\partial T} \right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V$$

- Для химического процесса изменение теплоемкости задается изменением состава системы и рассчитывается следующим образом:

$$\Delta C_p = \sum \{v_i C_{p,i}\}_{\text{прод}} - \sum \{v_i C_{p,i}\}_{\text{исх}}$$

$$\Delta C_v = \sum \{v_i C_{v,i}\}_{\text{прод}} - \sum \{v_i C_{v,i}\}_{\text{исх}}$$

- Если проинтегрировать выражения от $T = T_1$ до $T = T_2$, считая ΔC_p (ΔC_v) не зависящим от температуры, получим интегральную форму закона Кирхгофа:

- $$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_1^2 \Delta C_p(T_1, T_2) d(T)$$

- Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов ΔH°_{298} и ΔU°_{298} , преобразуем выражения

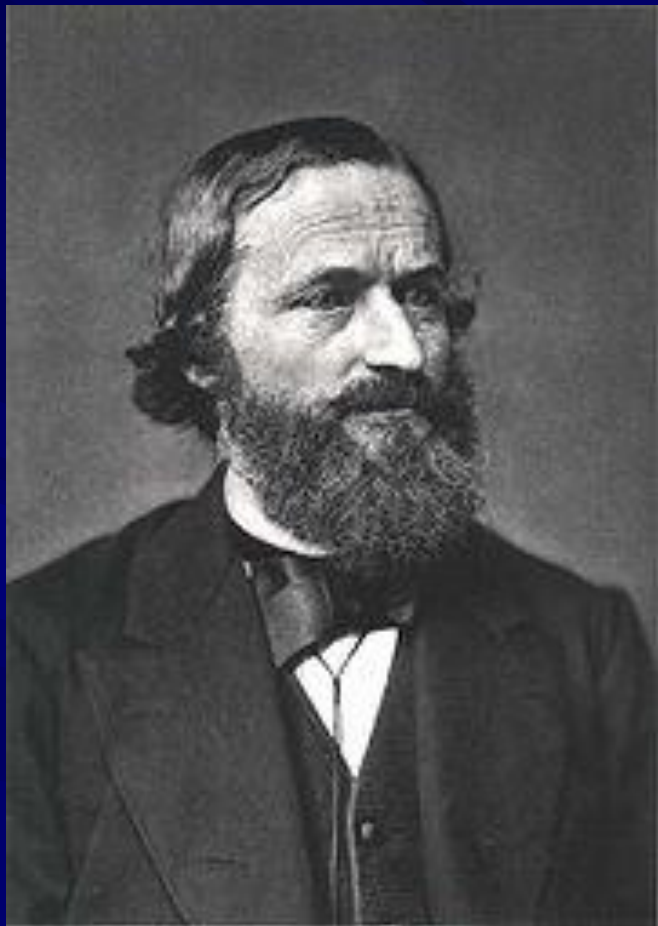
$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C^\circ_p (T - 298)$$

$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{298} + \Delta C^\circ_v (T - 298)$$

- Если в данном интервале температур происходят фазовые превращения, то при расчёте необходимо учесть теплоты соответствующих превращений, а также изменение температурной зависимости теплоемкости веществ, претерпевших такие превращения:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_1^{T_f} \Delta C_p(T_1, T_f) d(T) + \int_{T_f}^2 \Delta C_p(T_f, T_2) d(T)$$

- где $\Delta C_p(T_1, T_f)$ — изменение теплоемкости в интервале температур от T_1 до температуры фазового перехода; $\Delta C_p(T_f, T_2)$ — изменение теплоемкости в интервале температур от температуры фазового перехода до конечной температуры, и T_f - температура фазового перехода.



уравнение было выведено Г. Р. Кирхгофом в 1858.

- **Густав Роберт Кирхгоф** (*Gustav Robert Kirchhoff*; 12.03 1824— 17.10.1887) — один из великих немецких физиков 19 века.
- Изучал математику и физику в кёнигсбергском университете, а в 1847 году уже выступил в качестве приват-доцента в Берлине; в 1850—1854 гг., в качестве экстраординарного профессора, читал лекции в Бреславле, затем до 1874 года исполнял должность ординарного профессора в Хайдельберге, откуда в 1875 году перешёл в Берлин; в 1875 году избран членом берлинской академии, с 1862 года состоял членом-корреспондентом Спб. академии наук.

Зависимость теплоёмкости от температуры

- Теплоемкость меняется с температурой, т.к. меняется внутренняя энергия тела. Опытные данные замера теплоёмкости обычно представляют в виде интерполяционных функций:

- $C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$ или $C_v = a + bT + cT^2 + dT^3$

- Среднее значение теплоёмкости может быть вычислено графически, как высота прямоугольника, равновеликого площади под кривой на графике изменения истинной теплоемкости от температуры.

$$\overline{C_p} = S / (T_2 - T_1)$$

Аналитически для расчета следует взять интеграл в интервале температур $T_2 - T_1$

$$\overline{C_p} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- Например

$$\overline{C_p} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = a + \frac{1}{2}b(T_1 + T_2) + \frac{c'}{T_2 \cdot T_1}$$

ИЛИ

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3) dT = a + \frac{1}{2}b(T_2 + T_1) + \frac{1}{3}c(T_1^2 + T_1T_2 + T_2^2) + \frac{1}{4}d(T_1 + T_2) \cdot (T_1^2 + T_2^2)$$

$$\int x^n = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + const$$

- Вычисление истинной теплоёмкости по средней:
- Из соотношения

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

- Истинная теплоемкость равна

$$C = \frac{d\bar{c}}{dT} (T_2 - T_1)$$

- Наприклад: если

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$$

- ТО

$$C = \frac{daT}{dT} + \frac{dbT^2}{dT} + \frac{dc'T^{-1}}{dT} = a + 2bT - cT^{-2}$$

$$d(x^n)/dx = nx^{n-1}$$

Вычисление изменения теплового эффекта реакции при изменении температуры

- 1. Молярная теплоемкость кварца

$$C_p = 46,96 + 31,32 \cdot 10^{-3} T - 11,30 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Дж/(моль·К)

Составить уравнение для расчета количества теплоты, необходимой для нагрева 1 кг кварца от T_1 до T_2

$$T_1 = 298 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned}
 Q_p &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \\
 &= \frac{100}{60} \left[46,96(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} 31,32 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) \right. \\
 &\quad \left. - 11,30 \cdot 10^5 \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]
 \end{aligned}$$

174,64 кДж

- 2. Определить конечную температуру смеси из 50г льда , взятого при 0°C , и 150г воды (50°C).

Удельная теплота плавления льда $334,7$
Дж/г .

Удельная теплоёмкость воды $4,184$
Дж/(г·К)

- $Q_{\text{пл. льда}} = q \cdot m = 334,7 \cdot 50 =$

$$Q_{\text{нагр. талой воды}} = m \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) = 50 \cdot 4,184 \cdot (T_2 - 0)$$

- $Q_{\text{охл.}} = m \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} (50 - T_2) = 150 \cdot 4,184 (50 - T_2) =$

- $T_2 = 17,5 \text{ } ^\circ\text{C}$