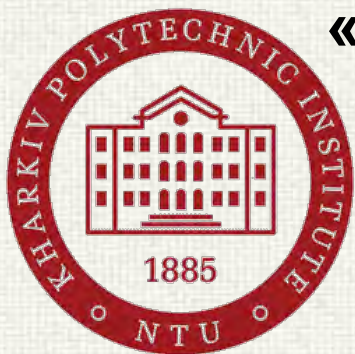


# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



## Навчально-науковий інститут Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 3

Харків 2023

# ЗМІСТ

1. *Теплота утворення*
2. *Теплота згоряння*
3. *Висновки з закону Гесса*
4. *Теплоємність речовин*
5. *Закон Кірхгофа*
6. *Залежність теплоємності від температури.*
7. *Інтегральна форма закону Кірхгофа*

# Теплота утворення

- Закон Гесса дозволяє обчислити теплові ефекти процесів, для яких відсутні експериментальні дані. Це стосується не тільки хімічних реакцій, **але й процесів розчинення, випарювання, сублімації, кристалізації** та ін. При термохімічних розрахунках особливо значущі два види теплових ефектів: **ентальпія утворення та ентальпія згоряння сполук.**

**Стандартна ентальпія утворення сполук** є тепловим ефектом реакції утворення одного моля даної сполуки із простих речовин за стандартних умов:  $T=298\text{ K}$ ,  $P=0,1013\text{ МПа}$  (1 атм).

- **Стандартна ентальпія утворення** простих речовин ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{C}$  та ін.) **дорівнює нулю.**
- *Наприклад,* стандартна ентальпія утворення  $\Delta H_f$  карбонату кальцію – це тепловий ефект реакції



За стандартними ентальпіями утворення можна обчислити теплові ефекти багатьох хімічних реакцій із використанням правила, яке впливає із закону Гесса.

# Закон Гесса: Висновок 1

- Закон Гесса дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій за високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його висновками (**B**):

**B1** : Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці алгебраїчних сум стандартних теплот (ентальпій) утворення кінцевих речовин (продуктів) і стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин із урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції

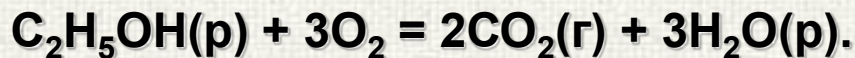
$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$$

де –  $\Delta H_{298}^0$  : тепловий ефект реакції,  $\sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0$  - сума теплот утворення продуктів,  $\sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$  - сума теплот утворення реактантів, -  $n_i$  - стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції.

# Теплота згоряння. Висновок 2 з закону Гесса

Теплові ефекти хімічних реакцій за участю органічних речовин доцільно визначити за величинами теплот (ентальній) згоряння.

- **Ентальпією згоряння** називають тепловий ефект реакції окиснення 1 моля даної сполуки киснем за стандартних умов з утворенням вищих оксидів елементів, що входять до складу цієї сполуки. Наприклад, стандартна ентальпія згоряння  $\Delta H_c$  етилового спирту – це тепловий ефект реакції



Продуктами згоряння є  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$  або  $\text{H}_2\text{O}(\text{p})$ ,  $\text{SO}_3$  та ін. Ентальпії згоряння вищих оксидів та інших продуктів згоряння, а також кисню беруть за нуль. За допомогою ентальпій згоряння можна також розрахувати теплові ефекти хімічних реакцій, використовуючи **Висновок 2 з закону Гесса (B2)**:

# Теплота згоряння. Висновок 2 закону Гесса

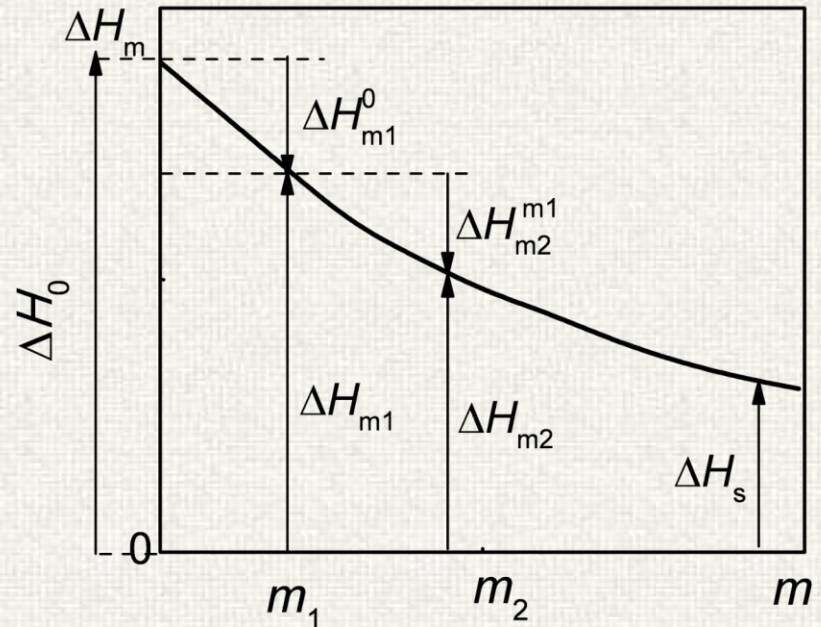


- **$V_2$** : Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум ентальпій згоряння вихідних речовин і ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням коефіцієнтів, що подані перед позначенням речовин у рівнянні реакції.

# Теплові ефекти реакцій в розчинах

При термохімічних розрахунках реакцій в розчинах необхідно враховувати тепловий ефект (**TE**) розчинення хімічних сполук у даному розчиннику. Теплота розчинення залежить від концентрації сполуки – теплота, що поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля речовини у такій кількості розчинника, щоб утворився розчин молярністю  $m$  називається **інтегральною теплотою**

**розчинення** ( $\Delta H_0 - TE$  при розчиненні 1 моля в нескінченній кількості розчинника,  $\Delta H_s - TE$  при утворенні насиченого розчину).



Залежність інтегральної теплоти розчинення від концентрації розчину

# Стандартні ентальпії утворення сполук при 25°C

Сполука	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	Сполука	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	Сполука	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$
AgCl(s)	-127.068	CaO(s)	-635.09	KCl(s)	-436.747
AgN <sub>3</sub> (s)	+620.6	CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.92	KBr(s)	-393.798
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.0	CuO(s)	-157.3	MgO(s)	-601.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824.2	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11
Br <sub>2</sub> (l)	0.0	HBr(g)	-36.4	NO(g)	+90.25
Br <sub>2</sub> (g)	+30.907	HCl(g)	-92.307	NO <sub>2</sub> (g)	+33.18
C(s), graphite	0.0	HI(g)	+26.48	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.16
C(s), diamond	+1.895	H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	NF <sub>3</sub> (g)	-124.7
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	H <sub>2</sub> O(l)	-285.8	NaBr(s)	-361.062
CO(g)	-110.525	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.78	NaCl(s)	-411.153
CO <sub>2</sub> (g)	-393.509	H <sub>2</sub> S(g)	-20.63	O <sub>3</sub> (g)	+142.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226.73	HgO(s)	-90.83	SO <sub>2</sub> (g)	-296.83
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52.26	I <sub>2</sub> (s)	0.0	SO <sub>3</sub> (g)	-395.72
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	I <sub>2</sub> (g)	+62.438	ZnO(s)	-348.28
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.03				



# Теплоємність: класифікація

- **Теплоємність** – одна з найважливіших термодинамічних характеристик, що використовується при розрахунках теплоти процесів, теплових ефектів хімічних реакцій, теплових балансів металургійних процесів...

**Теплоємністю** називають величину, що показує, яку кількість теплоти треба надати одиниці маси речовини, щоб підвищити її температуру на один кельвін. Теплоємність позначається буквою  $C$ .

Теплоємність класифікують за **трьома ознаками**. **В залежності від маси речовини (мольна або питома), в залежності від процесу (ізобарна або ізохорна) і в залежності від температури (істинна або середня).**

**Мольна (молярна) теплоємність** ( $C$ ) показує кількість теплоти, необхідної для нагрівання одного моль речовини на один кельвін, розмірність - Дж/(моль · К).

**Питома теплоємність** ( $C_{\text{пит}}$ ) показує кількість теплоти, що потрібна для нагрівання одного кілограма речовини на один кельвін, Дж/(кг·К).

Співвідношення між мольною і питомою теплоємностями визначається рівнянням

$$C_{\text{пит.}} = \frac{C}{M}$$

де  $M$  – мольна маса речовини, кг/моль.

# Теплоємність: вплив характеру процесу

- Теплоємність не є функцією стану системи, а визначається характером процесу. У прямому зв'язку з характером виробничих процесів найбільш корисною є **ізобарна теплоємність  $C_p$**  – тобто теплоємність при сталому тиску.
- Для теоретичних розрахунків користуються також **ізохорною теплоємністю ( $C_v$ )** – тобто теплоємністю при сталому об'ємі.

Для всіх речовин  $C_p > C_v$ , оскільки при  $P = \text{const}$  частина теплоти витрачається на роботу проти сил зовнішнього тиску. Однак, для твердих і рідких речовин робота розширення мала і нею у практичних розрахунках нехтують. Виходячи з цього, а також враховуючи сенс понять мольної теплоємності і об'ємної роботи, можна одержати наступні співвідношення між ізобарною і ізохорною теплоємностями:

для газів  $C_p = C_v + R$  (**формула Майєра**);

для твердих і рідких речовин  $C_p \approx C_v$  (**рівняння Дебая**)

## Співвідношення між $C_p$ та $C_v$

- Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями можна встановити наступним чином:

- $dH = dU + pdV$

$$C_p dT = C_v dT + pdV,$$

$$p_1 V_1 = RT_1, \quad p_2 V_2 = RT_2 \quad p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

$$C_p dT = C_v dT + R dT.$$

$$C_p dT = (C_v + R) dT \quad \rightarrow \quad C_p = C_v + R$$