

# Лекция 1

Первый закон термодинамики.

Термохимия

# План лекции:

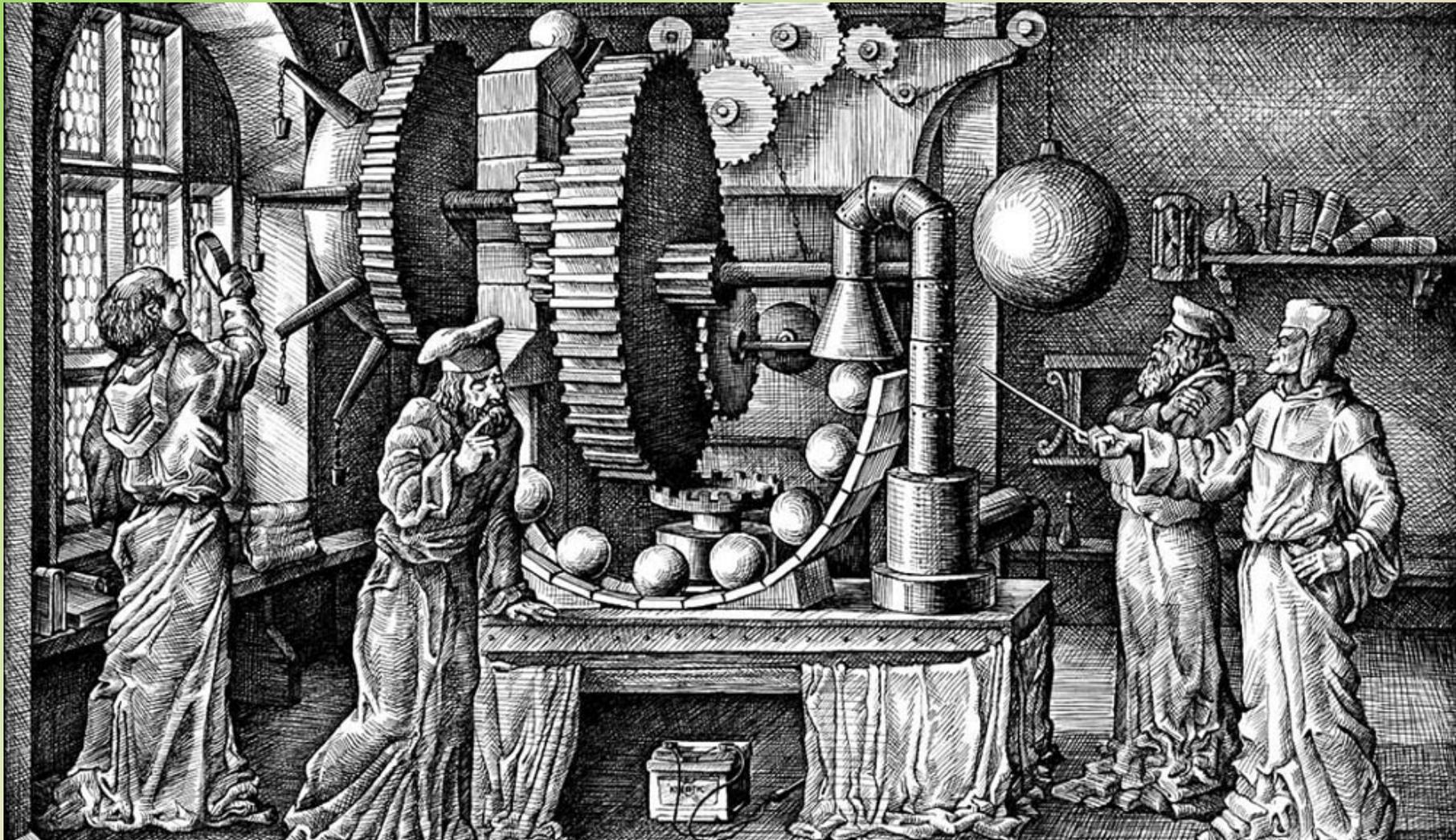
- Формулировка первого закона термодинамики
- Понятие о производной и дифференциале
- Изохорная и изобарная теплоты процесса
- Закон Гесса
- Теплоёмкость
- Понятие об интегрировании
- Уравнение Кирхгофа

# Математическое выражение первого закона термодинамики

- Первый закон термодинамики устанавливает соотношение между теплотой  $Q$ , работой  $A$  и изменением внутренней энергии  $\Delta U$ .
- *«Теплота, поглощенная системой, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы против внешних сил»*
- $Q = \Delta U + A,$  (1)
- где символ « $\Delta$ » - дельта (разность) используют для обозначения конечных (больших) изменений в системе; в данном случае  $\Delta U$  – это разность между конечным и начальным состояниями, то есть,  $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$ .
- Такие величины, как теплота, энергия и работа выражаются в одних и тех же единицах измерения – в Джоулях

- В отличие от внутренней энергии, система не содержит какую-то теплоту или работу, поэтому нельзя представлять величину поглощенной теплоты или поглощенной работы как изменение «содержания теплоты или работы» в системе. Поэтому символы  $\Delta Q$  и  $\Delta A$  не используются для обозначения поглощенной теплоты или выполненной работы, а записываются просто как  $Q$  и  $A$ .

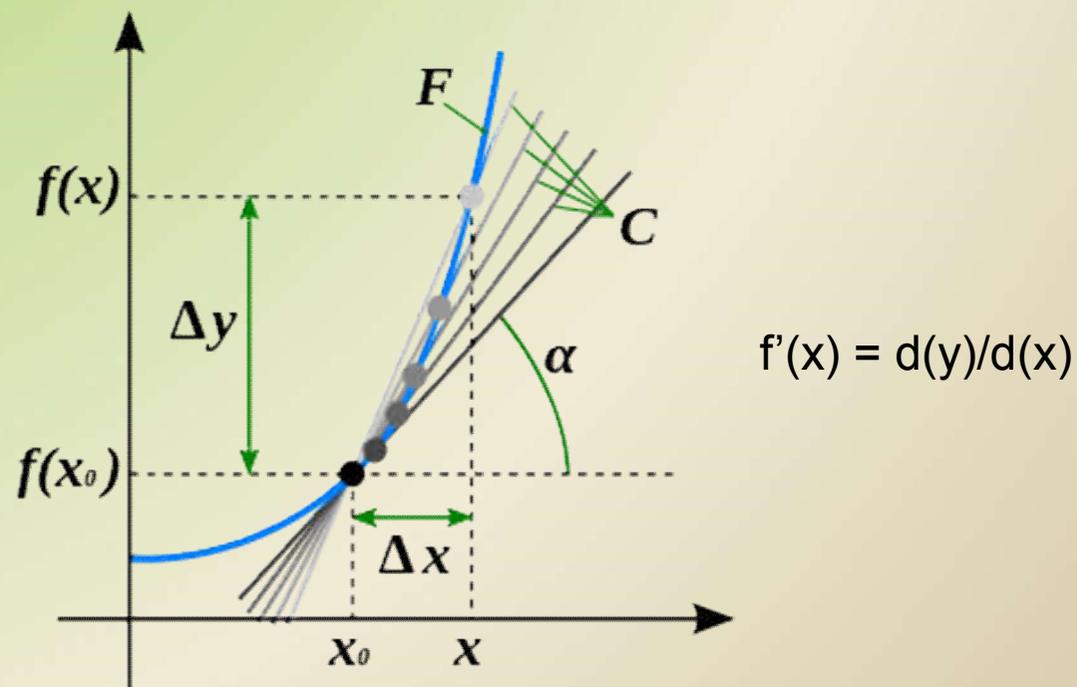
*Perpetuum mobile* – давняя мечта,  
но  $\Delta U > 0$  в реальной жизни



- Поскольку  $\Delta U$  (в изохорно-изоэнтروпийных условиях) определяется только начальным и конечным состоянием системы, то внутренняя энергия является функцией состояния и её бесконечно малое изменение обозначается символом « $dU$ », т.е. полным дифференциалом внутренней энергии. Символ « $d$ » (дэ) используется для обозначения дифференциалов (от лат. *differentia* – разность, различие), т.е. для обозначения бесконечно малого изменения любой функции или параметра состояния системы. Бесконечно малая величина меньше всякой конечной величины и, всё же, не равна нулю. А символ « $\Delta$ » сохраняют для обозначения больших (конечных) изменений.

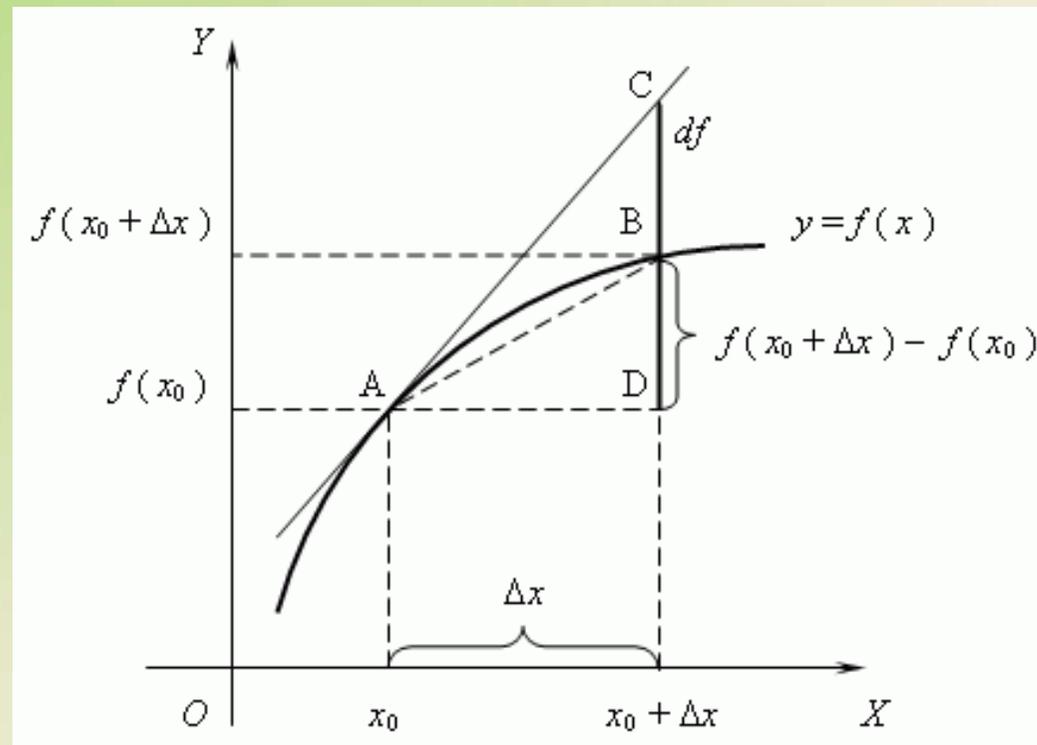
# Производная

- Производная функции – это скорость приращения функции в данной точке, то есть, тангенс угла наклона касательной



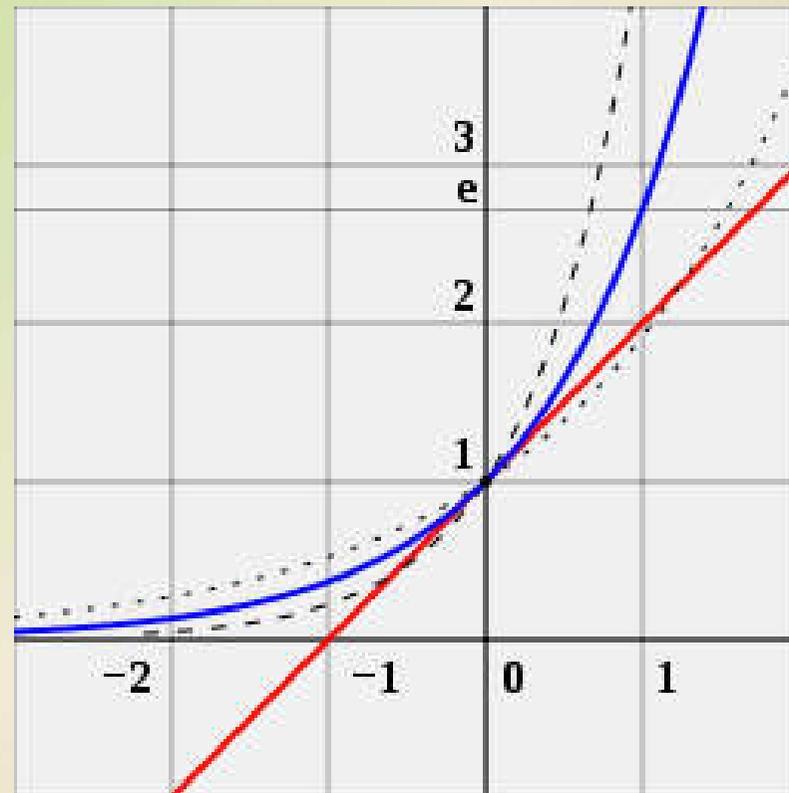
# Дифференциал

- Дифференциал функции – это произведение её производной ( $dY/dX$ ) на приращение аргумента ( $dX$ )



# Производные некоторых функций

- $(a^x)' = ax \cdot \ln a$
- $(\ln x)' = 1/x$
- $(x^n)' = nx^{n-1}$
- $(e^x)' = e^x$
  
- $\log_e x = \ln x$
- $e \approx 2,718$



- Величины  $Q$  и  $A$  зависят от пути процесса и не являются функциями состояния, поэтому их бесконечно малые количества не обладают свойствами полного дифференциала; бесконечно малое количество подобных величин обозначают символом « $\delta$ » (дельта):  $\delta Q$  и  $\delta A$ . Таким образом, для бесконечно малых величин имеем:
- $\delta Q = dU + \delta A,$  (2)
- где  $dU$  – полный дифференциал внутренней энергии системы,  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты,  $\delta A$  – бесконечно малое количество работы.

- Итак, символ «d» означает «бесконечно малое изменение чего-либо», а символ «δ» означает «бесконечно малое количество чего-либо».
- Следует отметить, что выбор знаков Q и A произволен. Обычно работу A считают положительной, если она выполняется системой, а теплоту Q – положительной, если она поглощается системой.
- Если под работой A понимается работа расширения ( $p\Delta V$ ), то бесконечно малое изменение её может быть определено так:
  - $\delta A = pdV$ ,
  - Где p – внешнее давление, Па; dV – бесконечно малое изменение объёма системы, м<sup>3</sup>. С учетом этого дифференциальная форма математического выражения первого закона термодинамики имеет вид:
    - $\delta Q = dU + pdV$

# Изохорная и изобарная теплоты процесса и соотношение между НИМИ

- $\delta Q = dU + pdV$
- При изохорном процессе объем системы постоянен. При  $dV=0$  элементарная работа расширения  $\delta A = pdV = 0$ . При этом условии уравнение  $\delta Q = dU + pdV$  имеет вид:
- $\delta Q = dU,$
- $Q_V = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U$
- $Q_V = \Delta U$

- $\delta Q = dU + pdV$
- При изобарном процессе  $p = \text{const}$ . Тогда уравнение  $\delta Q = dU + pdV$  преобразуется следующим образом:
- $\delta Q = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH,$
- $Q_p = \int_{H_1}^{H_2} dH = H_2 - H_1 = \Delta H$
- $Q_p = \Delta H$

# Взаимосвязь между $Q_V$ и $Q_p$

- $Q_p = Q_V + p\Delta V$  (8)

$$\Delta U = Q_V \quad \Delta H = Q_p \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

- Если происходит реакция с выделением или поглощением газа и  $n_1$  и  $n_2$  – начальное и конечное число молей газообразных веществ, то, считая, что газы идеальные и подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона ( $pV = nRT$ , или  $p\Delta V = \Delta nRT$ ), получаем:
- $Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$ , (9)
- где  $p$  – давление (Па);  $\Delta V$  – изменение объема газообразных веществ при прохождении реакции,  $\Delta V = V_{\text{прод}} - V_{\text{исх}}$ ;  $\Delta n$  – изменение количества газообразных веществ при прохождении реакции,  $\Delta n = n_{\text{прод}} - n_{\text{исх}}$  газообразных веществ;  $T$  – температура (К);  $R$  – газовая постоянная ( $R = 8,31$  Дж/(моль·К)).
- Например, для реакции  $C_{(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = CO_{(г)}$
- $\Delta n = 1 - 0,5 = 0,5$  моль, поэтому  $Q_p > Q_V$  и  $Q_p = Q_V + 0,5RT$

# Газовая постоянная

- $R = (pV) / (nT)$
- то есть,
- $R$  – это работа расширения 1 моля идеального газа при увеличении температуры на 1 градус.
- $R$  равно 8,31 Дж/моль·К.
- Выражение « $RT$ » имеет те же единицы измерения, что работа и энергия (Дж/моль).

- Таким образом, можно прийти к заключению:
- 1) разница между изохорным и изобарным тепловыми эффектами зависит от изменения числа молей газообразных веществ в процессе реакции и от температуры;
- 2) если в реакции имеет место уменьшение объема, то  $Q_p < Q_v$ ; ( $\Delta H < \Delta U$ );
- 3) если в реакции имеет место увеличение объема, то  $Q_v < Q_p$ ; ( $\Delta H > \Delta U$ );
- 4) если число молей газообразных веществ не изменяется в процессе реакции, то  $Q_v = Q_p$ ; ( $\Delta H = \Delta U$ );

# Термохимия. Закон Гесса

- Термохимия – раздел химической термодинамики о тепловых эффектах химических и физико-химических процессов.
- Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе реакции (экзо- и эндотермические реакции).
- Тепловой эффект, определенный при постоянном давлении, называется изобарным тепловым эффектом, а при постоянном объеме – изохорным тепловым эффектом.

- Разность между изохорным и изобарным тепловыми эффектами составляет работа расширения:
- $Q_p - Q_v = p\Delta V = \Delta nRT$
- Абсолютное большинство реакций, протекающих в природе, происходит при постоянном давлении, так как окружающая атмосфера практически является бесконечно упругой и давление, оказываемое ею на систему, остается постоянным, независимо от изменения её объема; поэтому в термохимии обычно пользуются изобарными тепловыми эффектами (энтальпиями), которые обозначают символом  $\Delta H_r$ .
- Тепловой эффект относят, как правило, к одному молю прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.
- Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении (1 атм), постоянной температуре (298 К), и рассчитанный на 1 моль вещества, называется стандартным тепловым эффектом (энтальпией).
- Обозначается  $\Delta H_{298}^0$  – «дельта аш нулевое двести девяноста восемь»

# Закон Гесса и следствия из него

- Из выражений  $Q_v = \Delta U$ , или  $\delta Q_v = dU$
- и  $Q_p = \Delta H$ , или  $\delta Q_p = dH$
- следует:
- *«Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания»*

- Для расчетов  $\Delta H^0_{r298}$  пользуются стандартными энтальпиями образования и сгорания веществ.
- Стандартной энтальпией (теплотой) образования ( $\Delta H^0_{f298}$ , или  $\Delta_f H^0_{298}$ ) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.
- Стандартные энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю.
- Обозначение стандартной энтальпии образования  $\Delta H^0_{f298}$  – надстрочный индекс «0» свидетельствует о стандартных условиях; нижний индекс «f» – начальная буква английского слова «formation» и нижний индекс 298 – температура 298 К.

# Стандартный тепловой эффект реакции

- Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
- $$\Delta H^0_{r298} = \sum \Delta H^0_{f298} (\text{прод}) - \sum \Delta H^0_{f298} (\text{исх})$$

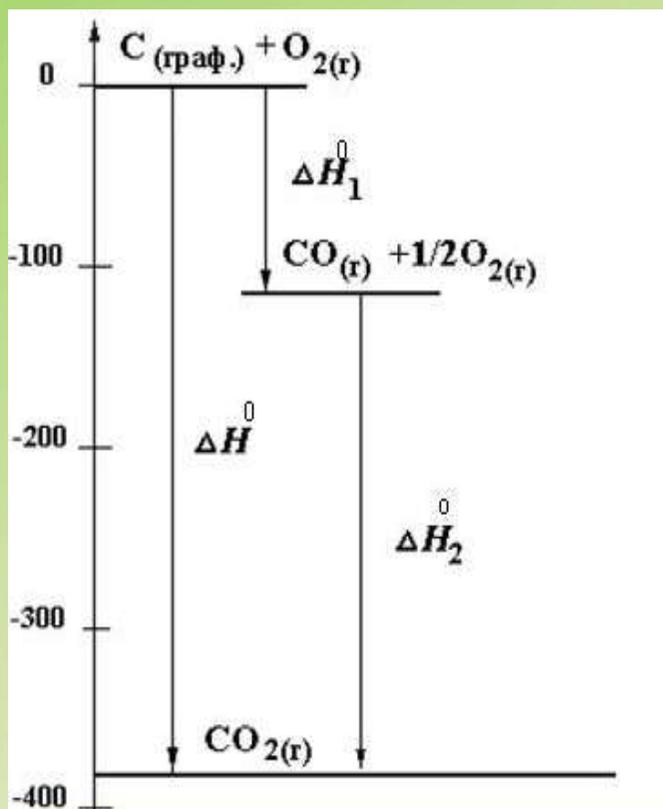
- Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания ( $\Delta H^0_{c298}$ , или  $\Delta_c H^0_{298}$ ) называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов при стандартных условиях.
- Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов принимаются равными нулю.
- Нижний индекс «с» - начальная буква английского слова «combustion».
- Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.
- $$\Delta H^0_{r298} = \sum \Delta H^0_{c298} (\text{исх}) - \sum \Delta H^0_{c298} (\text{прод})$$

- I  $\text{C(графит)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}); \Delta\text{H}_1^0 = -393 \text{ кДж}$
- II 1)  $\text{C(графит)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}; \Delta\text{H}_1 = -110 \text{ кДж}$
- 2)  $\text{CO}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}); \Delta\text{H}_2 = -283 \text{ кДж}$
- $\Delta\text{H}_I = \Delta\text{H}_{II} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2$

Эти термохимические реакции можно представить в виде энтальпийных диаграмм. Верхний уровень на энтальпийной диаграмме называется исходным уровнем. Он соответствует стандартным состояниям простых веществ, энтальпии которых равны нулю. Образование сложных веществ ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) сопровождается понижением энтальпии системы.

# Энтальпийная диаграмма окисления графита

кДж/моль



$$\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$$

Для эндотермических реакций исходный уровень оказывается расположенным в нижней части диаграммы, так как образование сложных веществ будет сопровождаться повышением энтальпии системы

- Таким образом, на основании закона Гесса можно сравнительно легко рассчитывать тепловые эффекты реакций при стандартных условиях.
- При расчёте тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от стандартной, используются теплоемкости веществ.

# Теплоемкость

- Под теплоемкостью понимают то количество теплоты, которое необходимо сообщить телу (системе), чтобы нагреть его на 1 градус.
- Истинной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества поглощенной теплоты к вызванному этим бесконечно малому изменению температуры:
- $C = \delta Q / dT$
- Другими словами, истинная теплоемкость – производная от количества теплоты по температуре

# Теплоемкость

- В зависимости от того, к какой единице количества вещества подводится теплота, различают:
- Удельную теплоемкость, отнесенную к единице массы вещества (1 г или 1 кг), Дж / (г · К).
- Мольную теплоёмкость, отнесенную к 1 моль вещества, Дж / (моль · К).
- Средней теплоемкостью в интервале температур  $T_1$  –  $T_2$  в отличие от истинной называется отношение конечного количества теплоты  $Q_{1-2}$ , поглощенного системой, к соответствующему изменению её температуры:
- $C_{\text{ср}} = Q_{1-2} / (T_2 - T_1)$

# Теплоемкость при постоянном объеме $C_V$ и постоянном давлении $C_p$

- Теплоемкость зависит от природы вещества, температуры и условий, при которых происходит подвод теплоты к системе.
- **Измерение теплоемкости при постоянном объеме**
- В соответствии с 1-м законом термодинамики имеем:
- $\delta Q = dU + pdV$  (1)
- При постоянном объеме ( $dV = 0$ ) последний член в уравнении (1) исчезает и остается соотношение:
- $\delta Q = dU$  (2)

- Фактически, мы определили теплоемкость системы как отношение количества теплоты к вызываемому им изменению температуры. В буквенных обозначениях:
- $C_V = (\delta Q/dT) = (\partial U/\partial T)_V$  (3)
- Индекс «V» указывает, что в рассматриваемом случае объем системы остается постоянным.
- В обозначениях уравнения (3) используется ещё одна условность. Если зависимая переменная (например, внутренняя энергия) может зависеть от нескольких независимых переменных (например, от объема и температуры), то в величине изменения этой зависимой переменной удобно выделить отдельные члены, обусловленные изменением только одной независимой переменной при постоянном значении всех остальных.
- Таким образом,  $(\partial U/\partial T)_V$  представляет собой отношение малого изменения  $U$  к малому изменению  $T$  при условии, что объем ( $V$ ) остается постоянным. Использование символа « $\partial$ » (ди) вместо « $d$ » означает, что некоторые из переменных остаются постоянными, а индекс, в данном случае «V», указывает, какая именно переменная не меняется. Все обозначение  $(\partial U/\partial T)_V$  следует читать: «частная производная  $U$  по  $T$  при постоянном  $V$ ».

- Для величин, характеризующих процесс взаимодействия, то есть, не являющихся функциями состояния системы, таких, как  $Q$  и  $A$ , такое обозначение не используется. Надо писать:  $(\delta Q/dT)$ , а не  $(\partial Q/\partial T)$ . Теплота  $Q$  характеризует процесс теплообмена, то есть, то, что происходит с системой; в этом случае следует использовать символ  $\delta Q$  для бесконечно малого количества  $Q$ . С другой стороны,  $T$ , как и  $V$ ,  $p$  и  $U$ , может являться как параметром, так и функцией состояния системы. Поэтому мы обозначаем символом «d» или «δ» бесконечно малое изменение  $T$ .

# Для идеальных газов

$$Q_p - Q_v = p\Delta V = \Delta nRT$$

Для атомарных газов:

- $C_v = 3R/2$
- $C_p = 3R/2 + R = 5R/2$

Для диатомных газов:

- $C_v = 5R/2$
- $C_p = 5R/2 + R = 7R/2$

# Измерение теплоемкости при постоянном давлении

- В соответствии с 1-м законом термодинамики имеем:
- $\delta Q = dU + pdV$  (1)
- Поскольку  $p = \text{const}$ , это уравнение можно записать в следующем виде:
- $\delta Q = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$  (4)
- Отсюда теплоемкость системы при постоянном давлении определяется соотношением:
- $C_p = (\delta Q/dT) = (\partial H/\partial T)_p$
- Частная производная мольной энтальпии вещества по температуре при постоянном давлении представляет собой мольную теплоемкость этого вещества

# Зависимость теплоты процесса от температуры, уравнение Кирхгофа

- Влияние температуры на величину теплового эффекта описывается уравнением Кирхгофа. Для реакции при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) дифференциальная форма уравнения Кирхгофа имеет вид:
- $(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p$ , или  $d\Delta H = \Delta C_p dT$ ,
- где  $(\partial \Delta H / \partial T)_p$  – температурный коэффициент изобарного теплового эффекта, то есть, приращение теплового эффекта соответствующего изменению температуры на 1 градус;
- $\Delta H$  – тепловой эффект, равный изменению энтальпии системы вследствие протекания реакции;
- $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости системы.
- Значение  $\Delta H$  ( $\Delta C_p$ ) представляет разность между энтальпиями (теплоемкостями) продуктов реакции и исходных веществ, взятых в стехиометрическом отношении (то есть, с учетом стехиометрических коэффициентов).

# Зависимость теплоты процесса от температуры, уравнение Кирхгофа

- Для реакции при постоянном объёме дифференциальная форма уравнения Кирхгофа имеет вид:
- $(\partial \Delta U / \partial T)_V = \Delta C_V$ , или  $d\Delta U = \Delta C_V dT$ ,
- где  $(\partial \Delta U / \partial T)_V$  – температурный коэффициент изохорного теплового эффекта;
- $\Delta U$  – тепловой эффект, равный изменению внутренней энергии системы вследствие протекания реакции;
- $\Delta C_V$  – изменение теплоемкости системы.
- Значение  $\Delta U$  ( $\Delta C_V$ ) представляет разность между значениями внутренней энергии (теплоемкостями) продуктов реакции и исходных веществ, взятых в стехиометрическом отношении (то есть, с учетом стехиометрических коэффициентов).
- Таким образом, **температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате протекания реакции.**

Уравнение Кирхгофа показывает, что зависимость теплового эффекта реакции от температуры определяется изменением теплоемкости системы в результате протекания реакции. Из него следует:

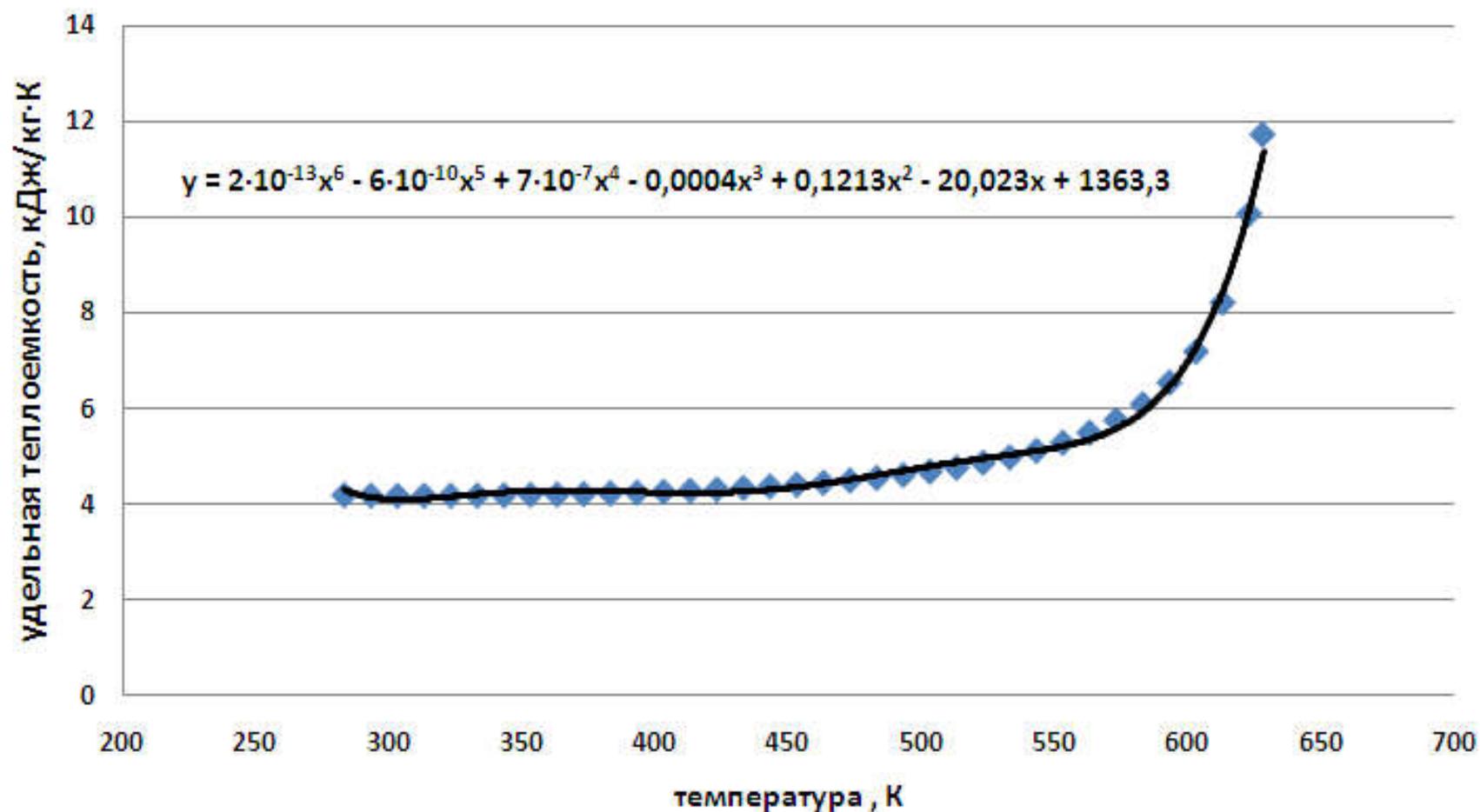
1. Если теплоемкость продуктов реакции больше теплоемкости исходных веществ ( $\Delta C_p > 0$ ), то повышение температуры делает величину  $\Delta H$  более положительной (менее отрицательной); следовательно, повышение температуры в этом случае делает реакцию более эндотермичной (менее экзотермичной).

2. Если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ ( $\Delta C_p < 0$ ), то повышение температуры оказывает противоположное действие, то есть, делает реакцию менее эндотермичной (более экзотермичной).

3. Если теплоемкости начальных и конечных веществ одинаковы, то изменение температуры не влияет на величину  $\Delta H$ .

- С помощью уравнения Кирхгофа можно вычислить приращение энтальпии ( $\Delta H$ ) при любой температуре, если известны: 1) значение этой величины при какой-нибудь одной температуре и 2) зависимость теплоемкостей начальных и конечных веществ от температуры.
- $d\Delta H = \Delta C_p dT$
- Чтобы проинтегрировать правую часть этого равенства необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры. Влияние температуры на теплоемкость описывают, представляя теплоемкость в виде степенного ряда (полинома):
- $C_p = a + bT + cT^2$ , зависимость  $C_p$  индивидуального вещества от  $T$
- $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ , зависимость  $\Delta C_p$  реакции от  $T$
- где  $a, b, c$  – коэффициенты температурной зависимости теплоемкостей, характерные для данного вещества, находят на основании опытных или расчётных данных, их значения приводятся в термодинамических справочниках. В справочниках эти коэффициенты, как и молярную теплоемкость, приводят для стандартного состояния;  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  – разности сумм соответствующих коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:
- $\Delta a = \sum a(\text{прод}) - \sum a(\text{исх})$ ,
- $\Delta b = \sum b(\text{прод}) - \sum b(\text{исх})$ ,
- $\Delta c = \sum c(\text{прод}) - \sum c(\text{исх})$ .

Зависимость удельной теплоемкости воды от температуры  
(по экспериментальным данным, отобранным Международной ассоциацией по изучению свойств воды и пара)



- Эта зависимость может быть выражена эмпирическими уравнениями вида:
- $C = a + bT + cT^2 + \dots + mC^n$ ,
- Где  $a, b, c, \dots, m$  – постоянные величины, зависящие от природы вещества

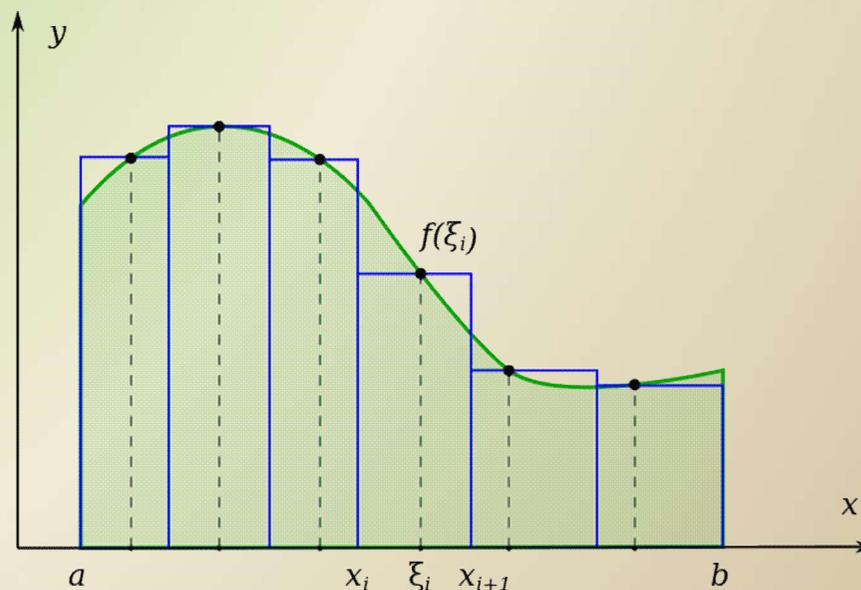
# Интеграл

- Определённый интеграл равен площади под кривой между двумя точками (пределами интегрирования)

a

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a)$$

b



# Интегрирование – действие, обратное взятию производной (дифференцированию)

- Для данной функции существует множество первообразных (неопределённых интегралов), различающихся на некое значение «С», которое сокращается в процессе вычисления определённого интеграла при использовании формулы Ньютона-Лейбница.

- Если дифференциальное уравнение Кирхгофа  $d\Delta H = \Delta C_p dT$  проинтегрировать, используя определенный интеграл и считая, что  $T_1 = 298,15 \text{ K}$ , то получится интегральная форма уравнения Кирхгофа:
- $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$  (интегральная форма)
- В случае, если  $C_p$  не зависит от температуры, это уравнение преобразуется к виду:
- $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p (T - 298)$
- В случае наличия зависимости  $C_p$  от  $T$  имеем:
- $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT$ , найдя интеграл
- $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3)$

- $\Delta H^\circ_{298}$  и  $\Delta H^\circ_T$  – соответственно, стандартные тепловые эффекты реакции при 298 К и искомой температуре Т.
- Если применять в расчетах средние теплоемкости в заданном интервале температур ( $T_1 - T_2$ ), можно пользоваться уравнением:
- $$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta C_p)_{T_1 - T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$
- Это уравнение даёт достаточно удовлетворительные результаты даже в том случае, когда интервал температур широк.

# Пример расчёта теплового эффекта реакции при температуре, отличной от стандартной

- Рассчитать тепловой эффект реакции получения газообразного хлороформа при температуре 600 К.
- $\text{CH}_4(\text{г}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CHCl}_3(\text{г}) + 3\text{HCl}(\text{г}), \Delta H^0_{600} - ?$

Участники реакции	$\text{CH}_4(\text{г})$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{CHCl}_3(\text{г})$	<u><math>\text{HCl}(\text{г})</math></u>
$\Delta H^0_{f298}, \text{кДж/моль}$	-74,9	0	-100,4	-92,3
$C_p, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	17,5	36,7	81,4	26,5
$a, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	17,5	36,7	29,5	26,5
$b \cdot 10^3, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	60,5	1,05	148,9	4,6
$c \cdot 10^6, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	1,12	-	-90,7	-

- **Стандартный тепловой эффект реакции:**
- $\Delta H^0_{r298} = -100,4 - 3 \cdot 92,3 - (-74,9) =$   
 $= -302,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \Delta H^0_{r298} < 0$
- **Изменение теплоемкости в ходе реакции:**
- $\Delta C_p = (3 \cdot 26,5 + 81,4) - (3 \cdot 36,7 + 17,5) = 160,9 -$   
 $127,6 = 33,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \Delta C_p > 0$
- **Если считать  $\Delta C_p$  не зависящим от температуры:**
- $\Delta H^0_{r600} = \Delta H^0_{r298} + \Delta C_p \cdot (T - 298)$
- $\Delta H^0_{r600} = -302,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -302,4 \cdot 10^3$   
 $+ 9966 = -292,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} =$   
 $= -292,4 \text{ кДж/моль}$

- **Расчёт  $\Delta C_p$  с учетом зависимости  $C_p = f(T)$ :**

- $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$

- **Расчёт  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c$ :**

- $\Delta a = (3 \cdot 26,5 + 29,5) - (3 \cdot 36,7 + 17,5) = -18,6$   
Дж/(моль·К)

- $\Delta b = (3 \cdot 4,6 + 148,9) - (3 \cdot 1,05 + 60,5) = 162,7 - 63,2 = 99,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/(моль·К)

- $\Delta c = (-90,7) + 1,12 = -89,6 \cdot 10^{-6}$  Дж/(моль·К)

- $\Delta C_p = (-18,6 + 99,5 \cdot 10^{-3} \cdot 600) - 89,6 \cdot 10^{-6} \cdot 600^2$   
 $= 8,9$  Дж/(моль·К)

## А потом:

- $\Delta H^0_{r600} = -302,4 \cdot 10^3 + 8,9(600 - 298) = -$   
 $302,4 \cdot 10^3 + 2688 = -299,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} =$   
 $= -299,7 \text{ кДж/моль}$

$$\Delta H^0_{r600} = \Delta H^0_{r298} + \Delta C_p \cdot (T - 298)$$

# Тепловой эффект реакции при 600 К без расчёта $\Delta C_p$

$$H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3)$$

- $$\begin{aligned}\Delta H^0_{r600} &= \Delta H^0_{298} + \Delta a(T-298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \\ &\frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3) = -302,4 \cdot 10^3 - 18,6(600 - 298) + \\ &49,8 \cdot 10^{-3}(600^2 - 298^2) - 29,9 \cdot 10^{-6}(600^3 - 298^3) = \\ &-300,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = \\ &= -300,2 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Сравним:

-302,4 кДж/моль    -292,4 кДж/моль    -299,7 кДж/моль    -300,2 кДж/моль

**Спасибо за внимание!!!**