НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 2

Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Теплоёмкость и факторы, влияющие на неё

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: научить рассчитывать тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов по закону Гесса и учитывать зависимость теплоёмкости от температуры.

РО 1. Объяснять положения химической термодинамики.

- ИД 1.1 — формулирует первый закон для частных процессов и закон Гесса;
- ИД 1.2 — объясняет понятия: энтальпия, тепловой эффект, $\Delta_f H°$, истинная и средняя теплоёмкость.

РО 2. Рассчитывать ΔU и ΔH реакций и фазовых переходов по закону Гесса и связь между ними (ИД 2.1).

РО 3. Учитывать температурную зависимость теплоёмкости в расчётах (ИД 3.1, 3.2).

План

1. Тепловой эффект и энтальпия
2. Первый закон для частных процессов
3. Связь ΔH и ΔU
4. Закон Гесса и его следствия
5. Термохимические уравнения
6. Теплоёмкость: виды и связь между ними
7. Факторы, влияющие на теплоёмкость

1. Тепловой эффект и энтальпия

Термохимия — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых переходов.

Тепловой эффект — теплота, поглощённая или выделенная системой при протекании процесса, если:

- p = const или V = const;
- совершается только работа расширения;
- температуры исходных веществ и продуктов одинаковы.

Энтальпия $H = U + pV$ — экстенсивная функция состояния; её абсолютное значение неизвестно, измеряют ΔH.

Первый закон: $Q = \Delta U + W$

V = const: $W = 0$

$$Q_V = \Delta U$$

p = const: $W = p\Delta V$

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

Поэтому Q_V и Q_p не зависят от пути процесса, хотя теплота в общем случае — функция процесса.

2. Изохорный и изобарный процессы

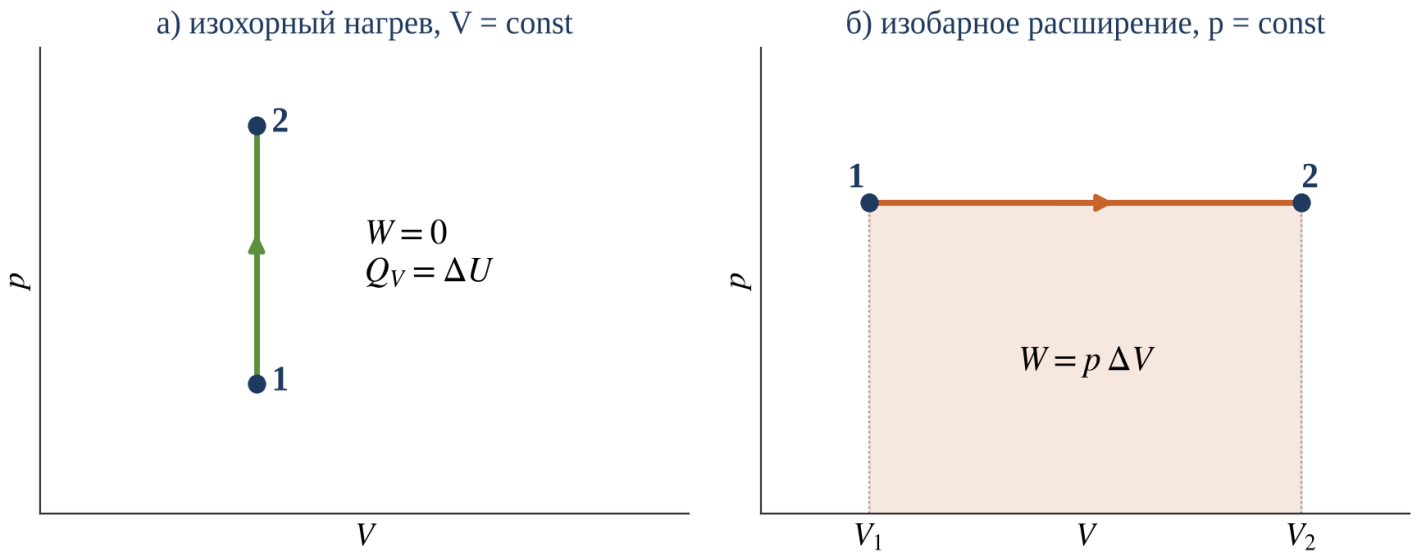


Рис. 1. Работа равна площади под линией процесса в координатах p–V

V = const: $\delta W = p\,\mathrm{d}V = 0$, поэтому

$Q_V = \Delta U = nC_V\Delta T$ (идеальный газ)

p = const: $W = p(V_2 - V_1) = nR\Delta T$ (идеальный газ)

$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H = nC_p\Delta T$

При нагревании идеального газа на одно и то же ΔT: $Q_p - Q_V = nR\Delta T$, откуда $\boldsymbol{C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R}$ (уравнение Майера). Разность — это работа изобарного расширения.

3. Изотермический и адиабатический процессы

Процесс	Условие	ΔU	W и Q
изотермический	$T = \text{const}$	0	$Q = W = nRT\ln(V_2/V_1) = nRT\ln(p_1/p_2)$
адиабатический	$\delta Q = 0$	$nC_V\Delta T$	$Q = 0;\quad W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2)$

Для идеального газа $\Delta U = 0$ при $T = \text{const}$: его внутренняя энергия зависит только от температуры (закон Джоуля).

Для обратимого адиабатического процесса из $nC_V dT = -p dV$ следует уравнение Пуассона:

$$pV^\gamma = \text{const};\quad TV^{\gamma-1} = \text{const};\quad \gamma = C_p/C_V > 1$$

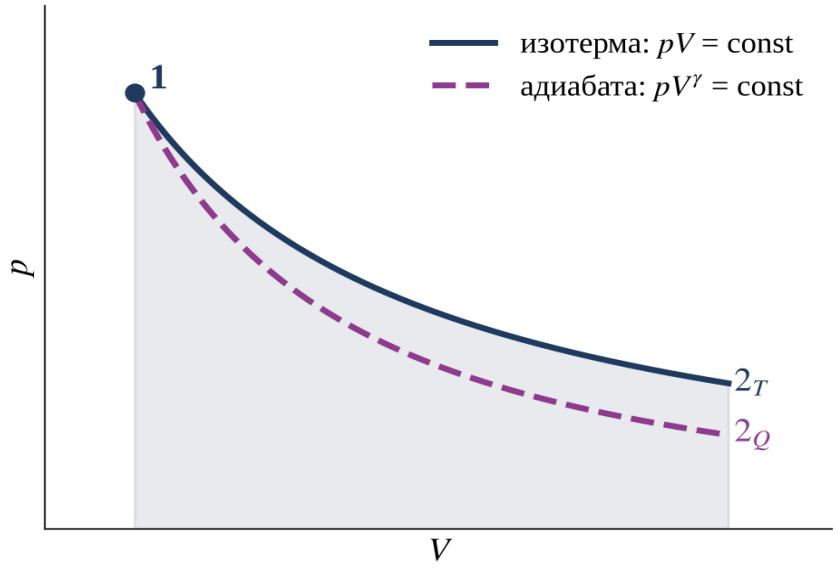


Рис. 2. Адиабата круче изотермы: при адиабатическом расширении газ охлаждается

Эндотермические и экзотермические процессы

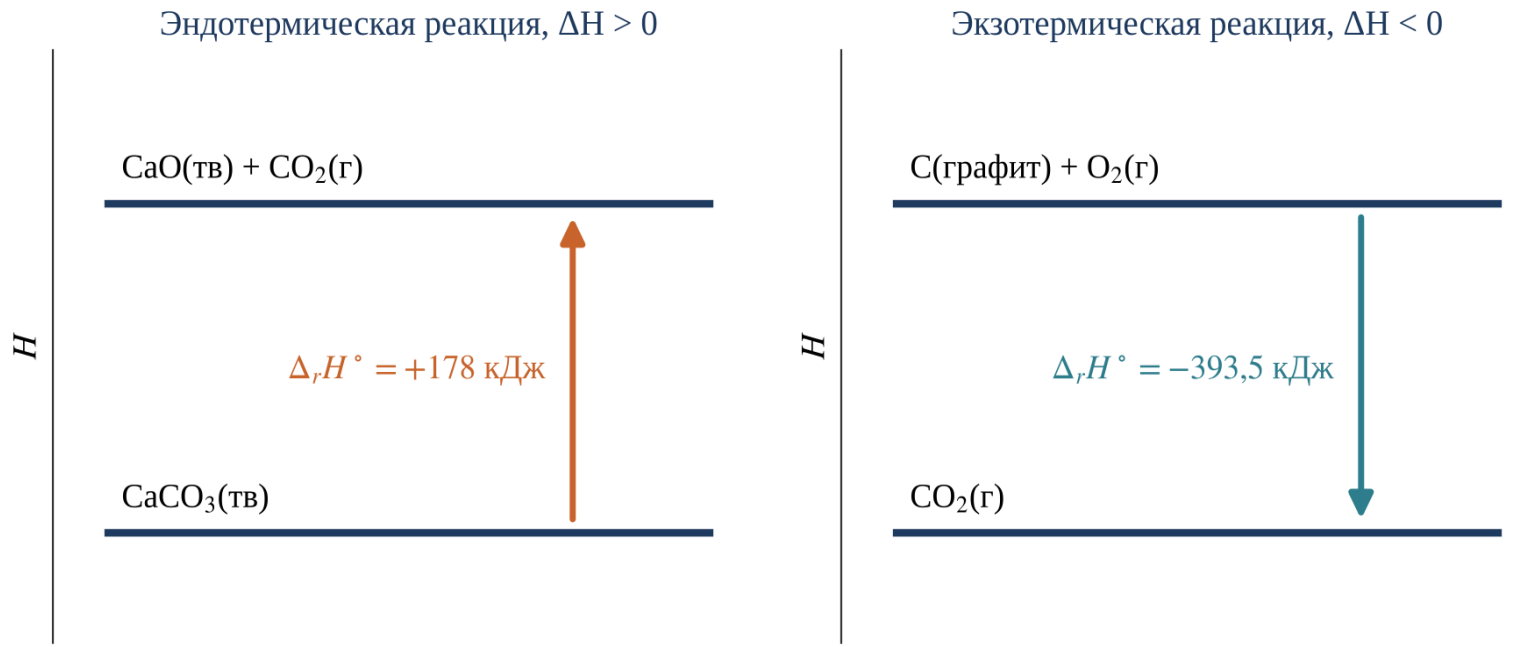


Рис. 3. Энтальпийные диаграммы реакций (стандартные условия, 298,15 К)

$$CaCO_3(тв) = CaO(тв) + CO_2(г);\quad \Delta_r H^\circ_{298} = +178{,}3\ кДж$$
$$C(графит) + O_2(г) = CO_2(г);\quad \Delta_r H^\circ_{298} = -393{,}5\ кДж$$

Теплоту, полученную системой, считают положительной.

- **$\Delta H > 0$** — эндотермический процесс (теплота поглощается);
- **$\Delta H < 0$** — экзотермический процесс (теплота выделяется).

$\Delta_r H^\circ$ относится к уравнению реакции в записанном виде.

4. Связь между ΔH и ΔU реакции

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \implies \boldsymbol{\Delta H = \Delta U + \Delta n_г RT}$$

$\Delta n_г$ — изменение числа моль **газообразных** веществ по уравнению реакции; R = 8,314 Дж/(моль·К).

Условия: газы идеальные ($pV = nRT$), T = const, изменением объёма жидкостей и твёрдых тел пренебрегают.

Если $\Delta n_г = 0$, то $\Delta H = \Delta U$.

Реакция	$\boldsymbol{\Delta n_г}$
$2NO_2(г) + O_3(г) = O_2(г) + N_2O_5(г)$	2 − 3 = −1
$CH_4(г) + 2H_2S(г) = CS_2(ж) + 4H_2(г)$	4 − 3 = 1
$2CrCl_3(тв) + 3H_2(г) = 2Cr(тв) + 6HCl(г)$	6 − 3 = 3

Пример. $CaCO_3(тв) = CaO(тв) + CO_2(г)$, 298,15 К: $\Delta n_г = 1$; $\Delta U = \Delta H - \Delta n_г RT = 178{,}3 - 1 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}15 =$ **175,8 кДж**

5. Закон Гесса

Закон Гесса (1840): тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$ не зависит от пути процесса (числа и вида промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Обоснование: $Q_p = \Delta H$, $Q_V = \Delta U$, а H и U — функции состояния.

Значение: позволяет найти тепловой эффект реакции, которую нельзя провести или измерить непосредственно.

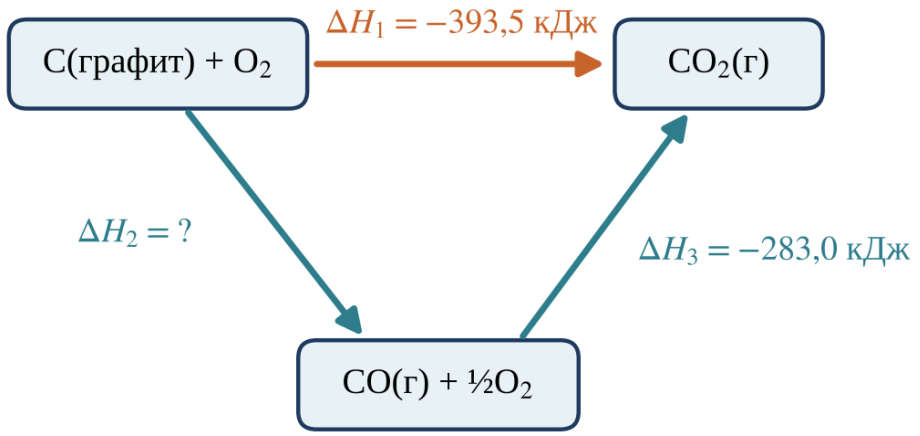


Рис. 4. Сгорание графита до CO_2 в одну или две стадии

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$\Delta H_2 = -393{,}5 - (-283{,}0) = \mathbf{-110{,}5\ кДж}$$



Г.И. Гесс (1802–1850), химик, академик Петербургской АН

Стандартная энтальпия образования

$\Delta_f H°(T)$ — изменение энтальпии в реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии ($p° = 1$ бар) в наиболее устойчивой форме при данной температуре. Справочные значения приводят обычно при 298,15 К.

- $\Delta_f H°$ простых веществ в устойчивой форме равна нулю: C(графит), O_2(г), H_2(г), Br_2(ж) …
- Для ионов в водном растворе условно принимают $\Delta_f H°(H^+, aq) = 0$.
- Пример: C(графит) + O_2(г) = CO_2(г); $\Delta_r H° = \Delta_f H°(CO_2)$.

Вещество	$\Delta_f H°_{298}$, кДж/моль
C(графит)	0
C(алмаз)	1,9
CO(г)	−110,5
CO_2(г)	−393,5
H_2O(ж)	−285,8
H_2O(г)	−241,8
CH_4(г)	−74,8
$CaCO_3$(тв, кальцит)	−1206,9
CaO(тв)	−635,1

Следствия закона Гесса

1. Расчёт по энтальпиям образования:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma \nu_j \Delta_f H^\circ(\text{прод}) - \Sigma \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{исх})$$

ν — стехиометрические коэффициенты. Так же рассчитывают фазовые переходы: $\Delta_{vap} H^\circ(H_2O) = -241{,}8 - (-285{,}8) = 44{,}0$ кДж/моль.

2. Расчёт по энтальпиям сгорания (органические вещества):

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma \nu_i \Delta_c H^\circ(\text{исх}) - \Sigma \nu_j \Delta_c H^\circ(\text{прод})$$

3. Закон Лавуазье–Лапласа: $\Delta H_{прям} = -\Delta H_{обр}$; $\Delta_{vap} H = -\Delta_{cond} H$; $\Delta_{fus} H = -\Delta_{cryst} H$.

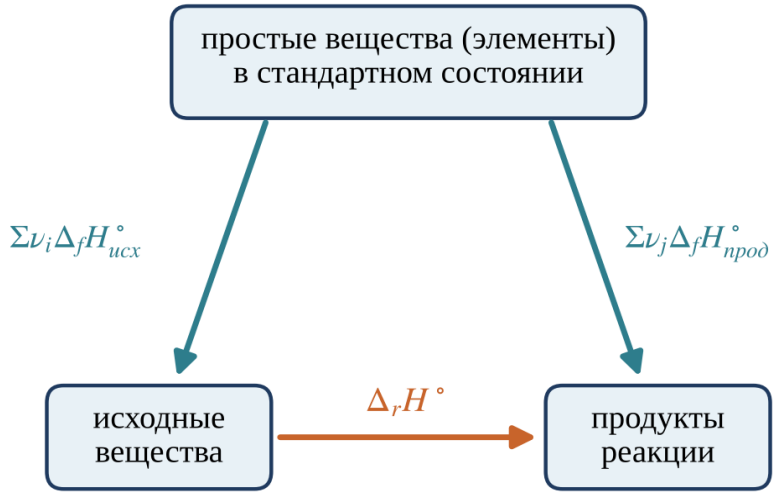


Рис. 5. Обоснование первого следствия: путь «исходные вещества → простые вещества → продукты»

6. Термохимические уравнения

Термохимическое уравнение — уравнение реакции с указанием теплового эффекта.

- указывают агрегатное состояние и модификацию веществ: (г), (ж), (тв), (aq), C(графит);
- допускаются дробные коэффициенты;
- ΔH пропорционально коэффициентам: при умножении уравнения на число ΔH умножают на то же число;
- уравнения можно складывать и вычитать вместе с их ΔH.

$2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(ж);\quad \Delta H° = -571{,}6$ кДж

$H_2(г) + ½O_2(г) = H_2O(ж);\quad \Delta H° = -285{,}8$ кДж

$H_2O(ж) = H_2(г) + ½O_2(г);\quad \Delta H° = +285{,}8$ кДж

$H_2O(ж) = H_2O(г);\quad \Delta H° = +44{,}0$ кДж

Сравните: $\Delta H°$ зависит от количества вещества и его агрегатного состояния — поэтому указание фаз обязательно.

Пример решения задачи

Условие. Рассчитайте $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r U^\circ$ реакции при 298,15 К:

$$CH_4(г) + 2O_2(г) = CO_2(г) + 2H_2O(ж)$$

1) По первому следствию закона Гесса:

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(CO_2) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O, ж) - \Delta_f H^\circ(CH_4) - 2\Delta_f H^\circ(O_2)$
$= -393{,}5 + 2(-285{,}8) - (-74{,}8) - 0 =$ **−890,3 кДж**

2) Связь ΔH и ΔU:

$\Delta n_г = 1 - 3 = -2$
$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta n_г RT = -890{,}3 + 2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}15 =$ **−885,3 кДж**

Вывод.

- Реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$).
- $|\Delta U| < |\Delta H|$: при p = const объём газов уменьшается, окружающая среда совершает работу над системой, и выделяется больше теплоты, чем при V = const.
- Разница ($\approx$ 0,6 %) мала, но в точных расчётах её учитывают.

7. Теплоёмкость: определения

Теплоёмкость — количество теплоты, необходимое для нагревания системы на 1 К:

$$C = \delta Q/\mathrm{d}T,\ \text{Дж/К};\quad c = C/m,\ \text{Дж/(кг·К)};\quad C_\mathrm{m} = C/n,\ \text{Дж/(моль·К)}$$

Истинная теплоёмкость — при данной температуре:

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V;\qquad C_p = (\partial H/\partial T)_p$$

Средняя теплоёмкость — в интервале $T_1 \ldots T_2$:

$$\bar{C}_p = Q_p/(T_2 - T_1) = [1/(T_2 - T_1)] \int C_p \mathrm{d}T$$

При $T_2 \to T_1$ средняя теплоёмкость переходит в истинную.

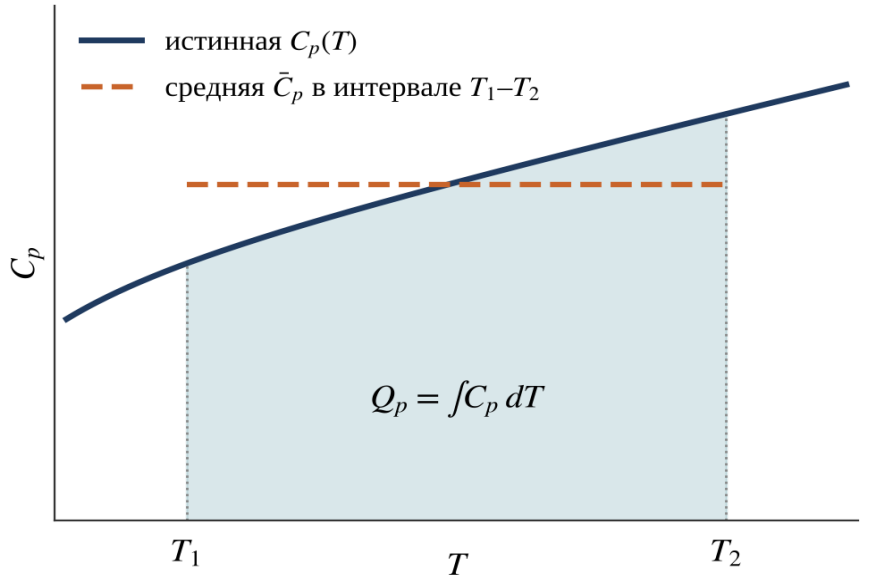


Рис. 6. Площадь под кривой $C_p(T)$ равна Q_p; прямоугольник той же площади задаёт $\bar{C}_p$

Факторы, влияющие на теплоёмкость

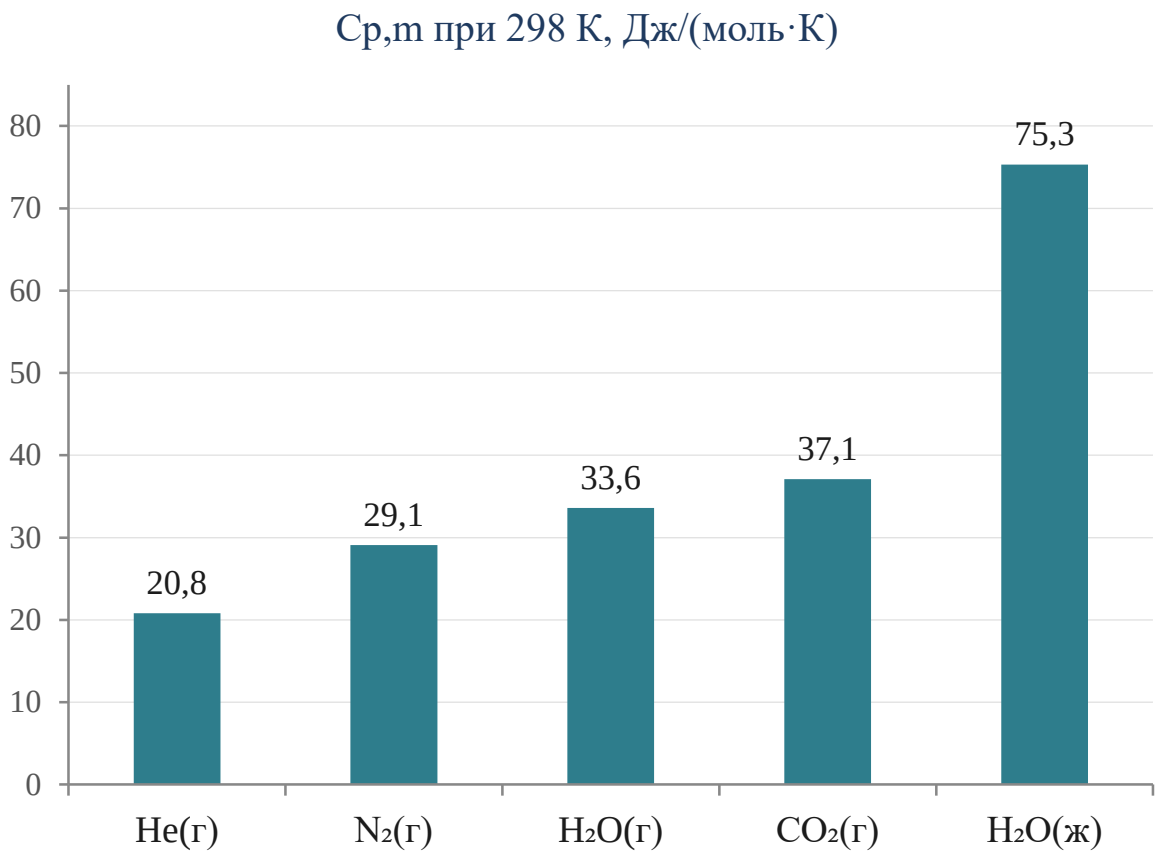


Рис. 7. Молярная изобарная теплоёмкость некоторых веществ

1. Природа вещества — число степеней свободы движения частиц. Для идеального газа при 298 К:

- одноатомный: $C_{V,\mathrm{m}} = 3/2\ R$;
- двухатомный: $C_{V,\mathrm{m}} \approx 5/2\ R$ (колебания возбуждаются при высоких T);
- $C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R$.

2. Агрегатное состояние: у жидкой воды $C_{p,\mathrm{m}}$ более чем вдвое выше, чем у пара, из-за межмолекулярных (водородных) связей.

3. Температура — см. следующий слайд.

Зависимость теплоёмкости от температуры

В ограниченном интервале температур применяют эмпирические степенные ряды:

неорганические вещества: $C_p = a + bT + c'T^{-2}$

органические вещества: $C_p = a + bT + cT^2\ (+\ dT^3)$

- коэффициенты a, b, c, c', d берут из справочника вместе с интервалом T, в котором они справедливы; экстраполяция за его пределы недопустима;
- для твёрдых тел при высоких T $C_{V,\mathrm{m}} \to 3R \approx 25$ Дж/(моль·К) (правило Дюлонга–Пти);
- при $T \to 0$ теплоёмкость стремится к нулю, вблизи 0 К $C_V \sim T^3$ (закон Дебая).

Зависимость $C_p(T)$ используется в законе Кирхгофа (лекция 3).

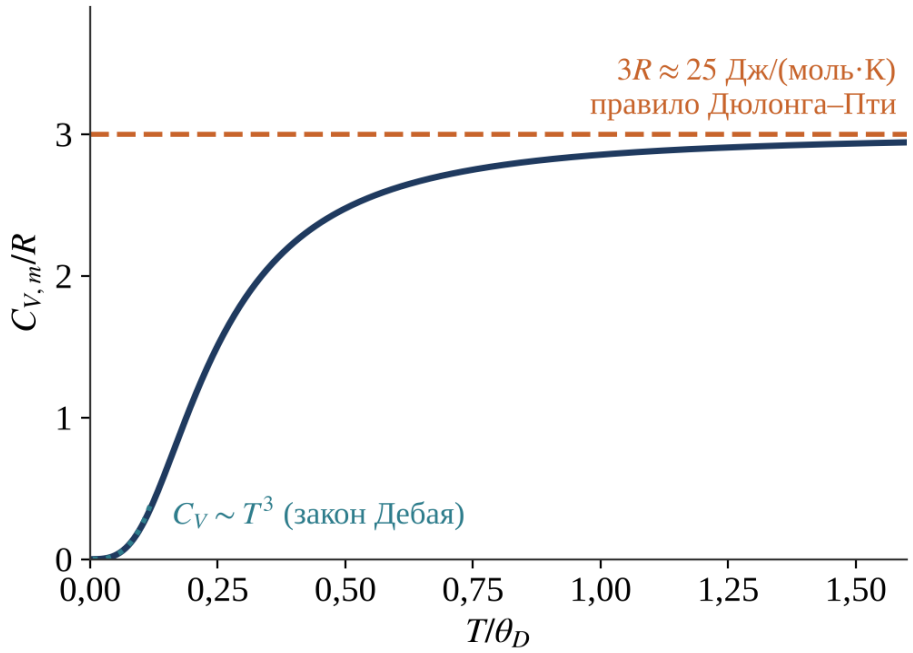


Рис. 8. Теплоёмкость кристалла по модели Дебая (θ_D — характеристическая температура)

Заключение

$Q_V = \Delta U,\ Q_p = \Delta H$	Тепловые эффекты при V = const и p = const равны изменениям функций состояния и не зависят от пути.
$\Delta H = \Delta U + \Delta n_г RT$	Различие между изобарным и изохорным эффектами определяется изменением числа моль газов.
Закон Гесса	$\Delta_r H°$ рассчитывают по стандартным энтальпиям образования или сгорания из справочника.
$C_p(T)$	Теплоёмкость зависит от природы вещества, его агрегатного состояния и температуры; это основа закона Кирхгофа.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Почему Q_V и Q_p не зависят от пути процесса, хотя теплота — функция процесса?
2. Выведите уравнение $\Delta H = \Delta U + \Delta n_г RT$. Каковы условия его применимости?
3. Рассчитайте $\Delta_r H° - \Delta_r U°$ для реакции $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$ при 298,15 К.
4. Сформулируйте закон Гесса и три его следствия.
5. Почему $\Delta_f H°$(C, графит) = 0, а $\Delta_f H°$(C, алмаз) ≠ 0?
6. По данным таблицы рассчитайте $\Delta_r H°_{298}$ реакции $CO(г) + ½O_2(г) = CO_2(г)$ и сравните с рис. 4.
7. Чем истинная теплоёмкость отличается от средней? Как они связаны?
8. Почему $C_p > C_V$ для идеального газа? Чему равна $C_{p,m} - C_{V,m}$?
9. Как теплоёмкость зависит от природы вещества, агрегатного состояния и температуры?

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Silbey R.J., Alberty R.A., Bawendi M.G. Physical Chemistry. – 4th ed. – Hoboken: Wiley, 2005. – 944 p.
8. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
9. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
10. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
11. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. – URL: https://webbook.nist.gov (справочные $\Delta_f H°$, C_p).
12. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org