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 № 3

Зависимость теплоёмкости и теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: научить рассчитывать тепловой эффект реакции при любой температуре по уравнению Кирхгофа с учётом температурной зависимости теплоёмкостей.

РО 2. ИД 2.1 — вычисляет $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ реакций при температурах, отличных от 298 К, по справочным данным.

РО 3. ИД 3.1 — применяет первое, второе и третье приближения; ИД 3.2 — использует уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.

РО 4. ИД 4.1 — обрабатывает и систематизирует справочные данные по теплоёмкостям.

План

1. Изменение теплоёмкости в реакции
2. Уравнение Кирхгофа: вывод и анализ
3. Интегральная форма уравнения
4. Первое, второе и третье приближения
5. Учёт фазовых переходов
6. Примеры расчёта

1. Изменение теплоёмкости в реакции

Для каждого вещества $(\partial H_m/\partial T)_p = C_{p,m}$, а теплоёмкость зависит от температуры:

- $C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$ (неорганические вещества)
- $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ (органические вещества)

Для реакции вводят **изменение теплоёмкости системы**:

$$\Delta_r C_p = \Sigma \nu_j C_{p,j}(\text{прод}) - \Sigma \nu_i C_{p,i}(\text{исх})$$

$$\Delta a = \Sigma \nu_j a_j - \Sigma \nu_i a_i;\ \Delta b, \Delta c, \Delta c' \text{ — аналогично}$$

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$$

$\Delta_r C_p$ относится к уравнению реакции в записанном виде и выражается в Дж/К.

Пример: $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$

Вещество	ν	$C°_{p,298}$, Дж/(моль·К)
$N_2(г)$	1	29,12
$H_2(г)$	3	28,83
$NH_3(г)$	2	35,16

$$\Delta_r C°_{p,298} = 2\cdot 35{,}16 - 29{,}12 - 3\cdot 28{,}83$$

$$= \mathbf{-45{,}29\ Дж/К}$$

2. Уравнение Кирхгофа

Продифференцируем $\Delta_r H = \Sigma \nu_j H_j - \Sigma \nu_i H_i$ по температуре при p = const:

$$(\partial \Delta_r H / \partial T)_p = \Delta_r C_p$$

$$(\partial \Delta_r U / \partial T)_V = \Delta_r C_V$$

Температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоёмкости системы в результате реакции.

Тот же результат даёт цикл на рис. 1: так как H — функция состояния, путь через нагревание исходных веществ и путь через нагревание продуктов эквивалентны.

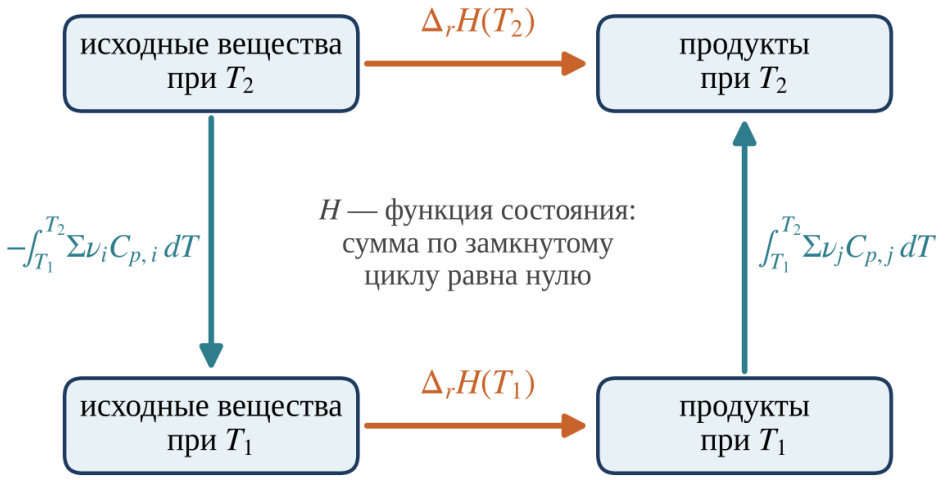
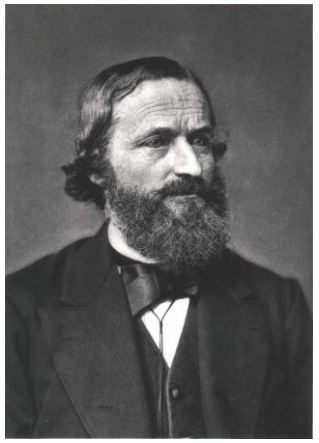


Рис. 1. Термодинамический цикл, обосновывающий уравнение Кирхгофа



Г.Р. Кирхгоф (1824–1887), немецкий физик; уравнение — 1858 г.

Анализ уравнения Кирхгофа

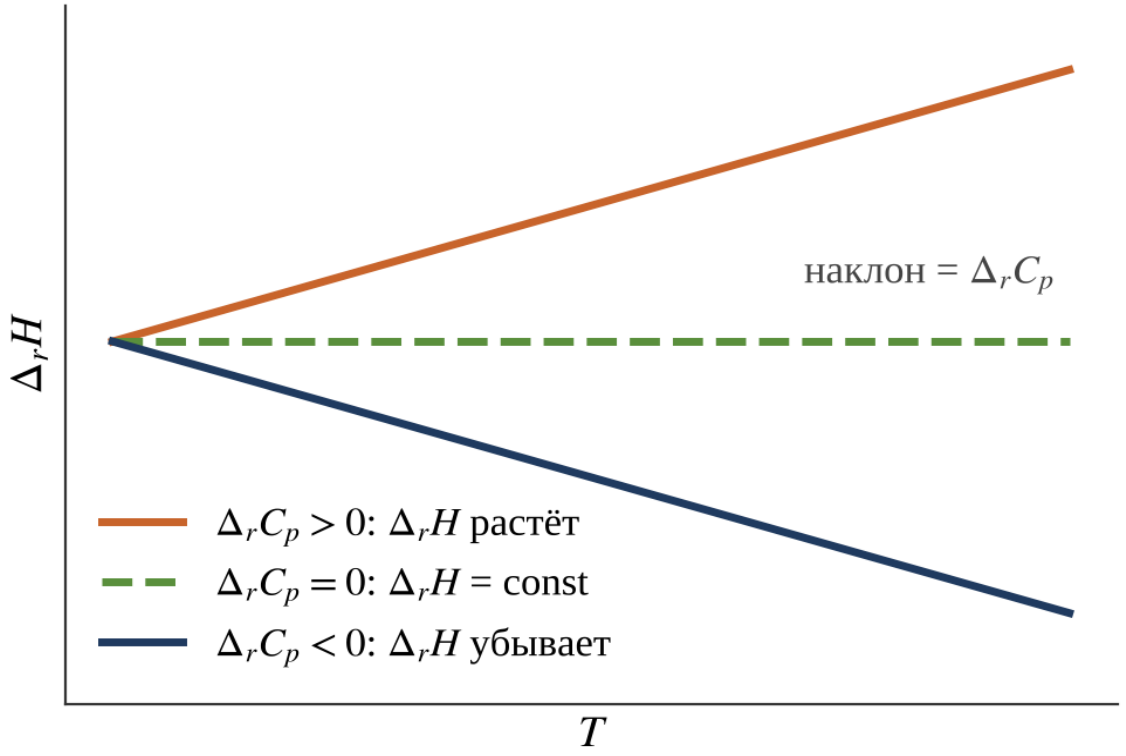


Рис. 2. Знак $\Delta_r C_p$ определяет наклон зависимости $\Delta_r H(T)$

- $\mathbf{\Delta_r C_p > 0}$: $\Delta_r H$ алгебраически растёт с температурой. Для экзотермической реакции ($\Delta_r H < 0$) это значит, что при нагревании выделяется **меньше** теплоты.
- $\mathbf{\Delta_r C_p < 0}$: $\Delta_r H$ убывает; экзотермическая реакция при нагревании выделяет **больше** теплоты.
- $\mathbf{\Delta_r C_p = 0}$: тепловой эффект не зависит от температуры.

Обычно $\Delta_r C_p$ мало, поэтому тепловой эффект меняется с температурой сравнительно слабо (см. пример 1: 0,8 % на 500 К).

3. Интегральная форма уравнения Кирхгофа

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int \Delta_r C_p \, dT \quad (\text{от } T_1 \text{ до } T_2)$$

$$\text{Обычно } T_1 = 298 \text{ К:} \quad \Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p \, dT$$

Условия применимости:

- в интервале 298…T участники реакции не претерпевают фазовых переходов (иначе — см. слайд 8);
- коэффициенты a, b, c, c' справедливы во всём интервале температур, указанном в справочнике;
- p = const (при V = const аналогично для $\Delta_r U$ и $\Delta_r C_V$).

Интегрирование степенного ряда (3-е приближение):

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + (\Delta b/2)(T^2 - 298^2) + (\Delta c/3)(T^3 - 298^3) - \Delta c'(1/T - 1/298)$$

Первое, второе и третье приближения

Приближение	$\Delta_r C_p$	Расчётная формула	Когда применять
1-е	$\Delta_r C^\circ_{p,298} = \text{const}$	$\Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_r C^\circ_{p,298}(T - 298)$	узкий интервал температур, оценочные расчёты
2-е	$\Delta a + \Delta b T$	$\Delta_r H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + (\Delta b/2)(T^2 - 298^2)$	известны только a и b; средние интервалы
3-е	$\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}$	полная формула (слайд 6)	точные расчёты в широком интервале

Грубая оценка: если интервал температур мал, принимают $\Delta_r C_p \approx 0$ и $\Delta_r H_T \approx \Delta_r H^\circ_{298}$. Чем шире интервал и больше $|\Delta_r C_p|$, тем выше должно быть приближение (сравнение — в примере 2).

4. Учёт фазовых переходов

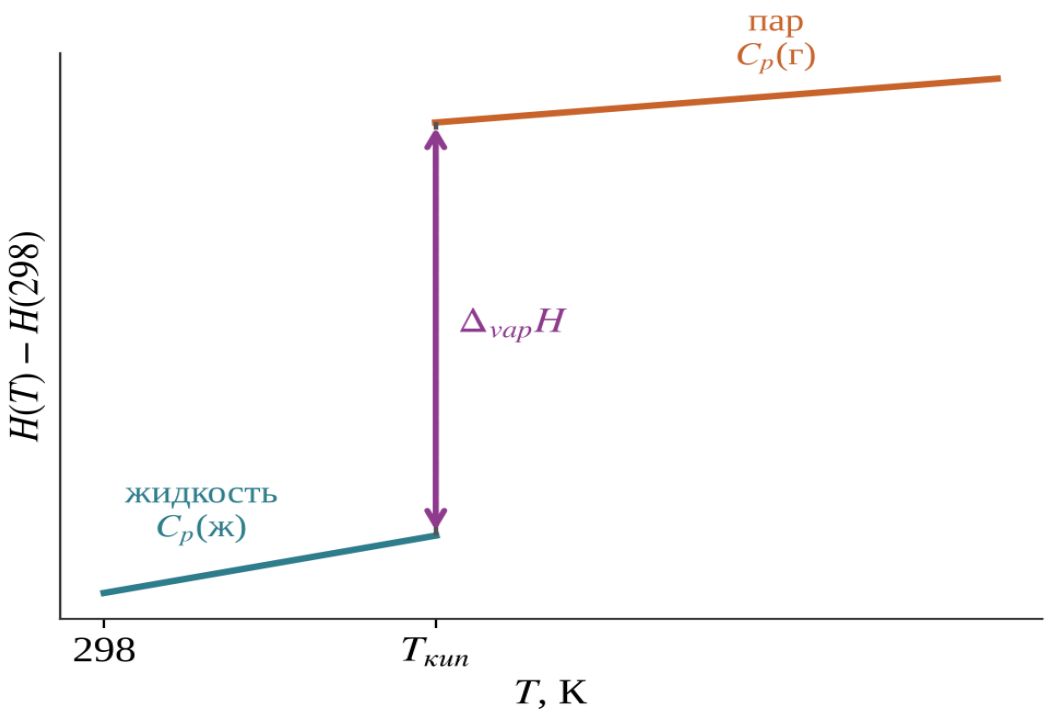


Рис. 3. Энтальпия воды при нагревании: скачок при температуре кипения

Если участник реакции при T_{trs} ($298 < T_{trs} < T$) переходит в другую фазу, интеграл разбивают на части и добавляют теплоту перехода:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{T\text{trs}} \Delta_r C'_p \, dT \pm \nu \Delta_{trs} H + \int_{T\text{trs}}^{T} \Delta_r C''_p \, dT$$

- «+» — переход претерпевает продукт, «−» — исходное вещество;
- $\Delta_r C'_p$ и $\Delta_r C''_p$ рассчитывают с теплоёмкостями соответствующих фаз;
- $\Delta_{trs} H$ — теплота плавления, испарения или полиморфного превращения при T_{trs}.

Пример 1. Горение этанола (1-е приближение)

Задача. Найдите $\Delta_r H^\circ$ реакции $C_2H_5OH(г) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(г)$ при 298 и 800 К.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)
$C_2H_5OH(г)$	−234,80	65,75
$O_2(г)$	0	29,37
$CO_2(г)$	−393,51	37,11
$H_2O(г)$	−241,81	33,61

$\Delta_r H^\circ_{298} = [2(-393{,}51) + 3(-241{,}81)] - [(-234{,}80) + 3\cdot 0] =$ **−1277,65 кДж**

$\Delta_r C^\circ_{p,298} = [2\cdot 37{,}11 + 3\cdot 33{,}61] - [65{,}75 + 3\cdot 29{,}37] =$ **21,19 Дж/К**

$\Delta_r H^\circ_{800} = -1277{,}65 + 21{,}19\cdot 10^{-3}\cdot(800 - 298) =$ **−1267,01 кДж**

Вывод. Реакция экзотермическая при обеих температурах. Так как $\Delta_r C_p > 0$, при 800 К выделяется на 10,6 кДж (≈ 0,8 %) меньше теплоты, чем при 298 К.

Пример 2. Синтез аммиака: три приближения

Задача. $N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г)$; $\Delta_r H°_{298} = 2(-45{,}9) = -91{,}8$ кДж. Найдите $\Delta_r H°_{800}$.

Вещество	ν	$C°_{p,298}$	a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$
$N_2(г)$	1	29,12	27,88	4,27	—
$H_2(г)$	3	28,83	27,28	3,26	0,50
$NH_3(г)$	2	35,16	29,80	25,48	−1,67
Δ (реакция)		**−45,29**	**−50,12**	**36,91**	**−4,84**

Теплоёмкости и коэффициенты — в Дж/(моль·К); для реакции — в Дж/К.

3-е приближение, T = 800 К:

$\Delta a(T - 298{,}15) = -50{,}12\cdot501{,}85 = -25\,153$ Дж

$(\Delta b/2)(T^2 - 298{,}15^2) = 18{,}46\cdot10^{-3}\cdot551\,107 = 10\,171$ Дж

$-\Delta c'(1/T - 1/298{,}15) = 4{,}84\cdot10^{5}\cdot(-2{,}104\cdot10^{-3}) = -1\,018$ Дж

$\Delta_r H°_{800} = -91\,800 - 25\,153 + 10\,171 - 1\,018 =$ **−107,8 кДж**

1-е приближение: $\Delta_r H°_{800} = -91{,}8 + (-45{,}29\cdot10^{-3})\cdot501{,}85 =$ **−114,5 кДж**

Сравнение приближений с точными данными

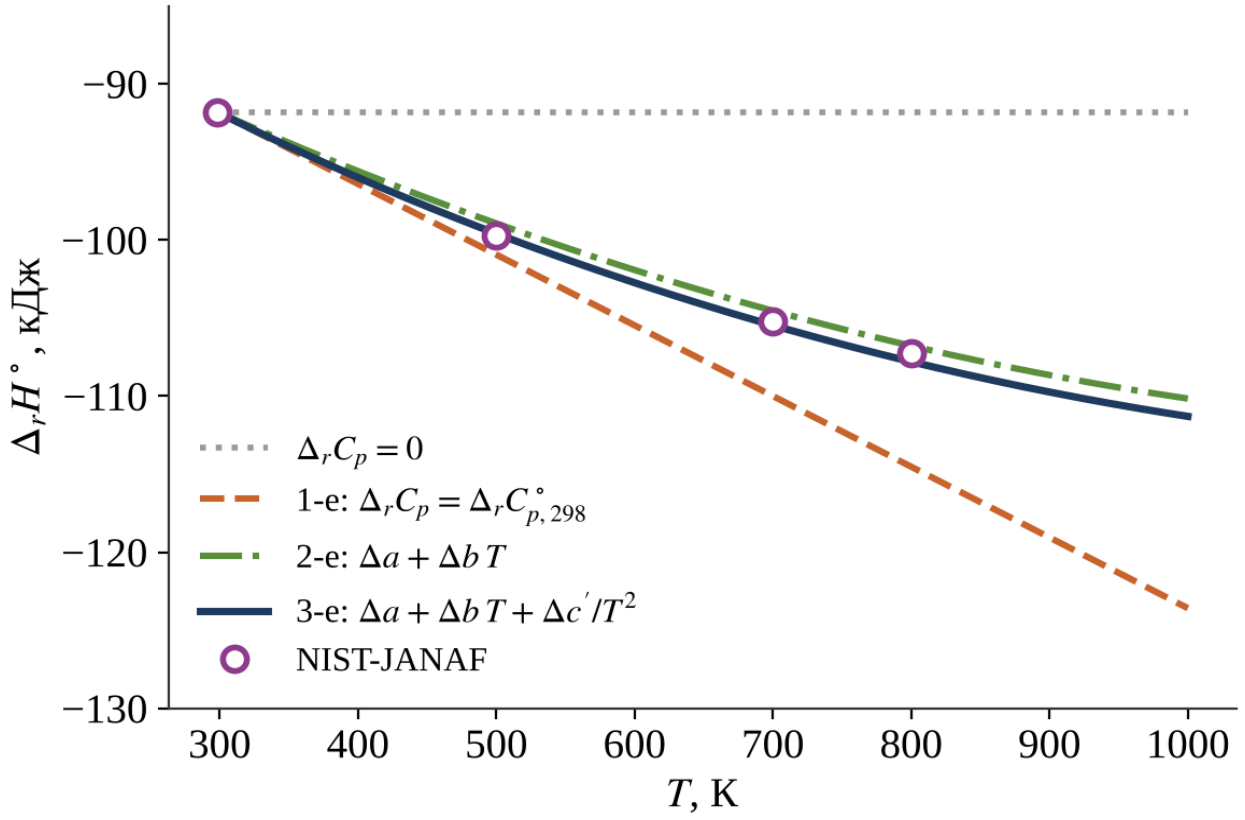


Рис. 4. $\Delta_r H°(T)$ реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$; точки — справочные данные NIST-JANAF

Расчёт	$\Delta_r H°_{800}$, кДж	Ошибка
$\Delta_r C_p = 0$	−91,8	14 %
1-е приближение	−114,5	7 %
2-е приближение	−106,8	0,4 %
3-е приближение	−107,8	0,5 %
NIST-JANAF	−107,2	—

При $\Delta T \approx 500$ К пренебрегать $\Delta_r C_p$ нельзя, а постоянное $\Delta_r C°_{p,298}$ завышает результат: теплоёмкость NH_3 растёт с температурой быстрее, чем у N_2 и H_2.

Заключение

$(\partial \Delta_r H/\partial T)_p = \Delta_r C_p$	Зависимость теплового эффекта от температуры определяется изменением теплоёмкости системы в реакции.
Знак $\Delta_r C_p$	Показывает, растёт или убывает $\Delta_r H$ при нагревании.
Интегральная форма	Позволяет пересчитать $\Delta_r H°_{298}$ на рабочую температуру; точность определяется выбранным приближением.
Фазовые переходы	Требуют разбиения интервала и учёта $\pm\nu\Delta_{trs}H$. Следующая тема — второй закон термодинамики и энтропия.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Почему тепловой эффект реакции зависит от температуры? Выведите уравнение Кирхгофа для p = const и V = const.
2. Как по знаку $\Delta_r C_p$ определить, растёт или убывает $\Delta_r H$ при нагревании? Что это означает для экзотермической реакции?
3. Запишите уравнение Кирхгофа в интегральной форме. Каковы условия его применимости?
4. Чем различаются первое, второе и третье приближения? Когда достаточно первого?
5. Как рассчитывают Δa, Δb, Δc, $\Delta c'$ для реакции?
6. Как учесть фазовый переход участника реакции в интервале 298…T?
7. **Задача.** Рассчитайте $\Delta_r H^\circ_{600}$ реакции CO(г) + ½O_2(г) = CO_2(г) в первом приближении по справочным данным.
8. **Задача.** Пользуясь данными примера 2, рассчитайте $\Delta_r H^\circ_{500}$ синтеза аммиака в третьем приближении и сравните с NIST-JANAF (−99,7 кДж).

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. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables. – 4th ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. – 1998. – URL: https://janaf.nist.gov
8. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. – URL: https://webbook.nist.gov
9. 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.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. – 12-е изд. – М.: Альянс, 2020. – 240 с.
13. LibreTexts Chemistry: Physical and Theoretical Chemistry (открытый ресурс, CC BY-NC-SA). – URL: https://chem.libretexts.org