

II. Первое начало термодинамики.

2.4 Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (закон Кирхгоффа).

Для изохорных процессов тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия конечных и исходных веществ.

Продифференцировав по температуре, получим:

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

Так как $\frac{\partial U}{\partial T} = C_V$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = (C_V)_2 - (C_V)_1 = \Delta C_V$$

Для изобарного процесса соответственно получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = (C_p)_2 - (C_p)_1 = \Delta C_p$$

Эти два уравнения являются математической формулировкой закона Кирхгоффа, который звучит следующим образом:

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости в ходе этого процесса.

Запишем упрощенно этот закон в виде $\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$. Анализ этого уравнения позволяет нам определить, как зависит тепловой эффект реакции от температуры.

- 1) При $\Delta C_p > 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} > 0$ и с ростом температуры тепловой эффект реакции растет;
- 2) При $\Delta C_p < 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} < 0$ и с ростом температуры тепловой эффект реакции уменьшается;
- 3) И, наконец, при $\Delta C_p = 0$; $\frac{d\Delta H}{dT} = 0$, т.е. тепловой эффект реакции от температуры не зависит.

Для того чтобы получить уравнения для непосредственных расчетов зависимости теплового эффекта реакции от температуры, проинтегрируем уравнение, разделив предварительно переменные:

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \quad \text{Откуда}$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{или}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

В простейшем случае, если считать ΔC_p -величиной постоянной (в небольшом интервале температур)

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

Так как обычно используются справочные данные, по которым можно определить тепловой эффект реакции $\Delta_r H^\circ_{298}$, то это уравнение можно записать так:

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta C^\circ_{p298}(T - 298)$$

где $\Delta_r H^\circ_T$ – стандартный тепловой эффект реакции при температуре T.

Например, нужно определить тепловой эффект реакции $3C_2H_2 = C_6H_6(g)$ при температуре $75^\circ C$ (348 K), считая теплоемкости веществ, не зависящими от температуры.

Найдем $\Delta_r H^\circ_{298}$ по теплотам образования.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(C_6H_6) = 82,93 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_2) = 226,75 \text{ кДж/моль}$$

и $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(C_6H_6) - 3 \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_2) = 82,93 - 3 \cdot 226,75 = -597,32$ кДж.

Найдем $\Delta C^\circ_{p298} = C^\circ_{p298}(C_6H_6) - 3 C^\circ_{p298}(C_2H_2) = 81,67 - 3 \cdot 43,93 = -50,12$ Дж/моль*к

$$\text{Тогда: } \Delta_r H^\circ_{348} = -597320 - 50,12(348 - 298) = -599826 \text{ Дж} = -599,826 \text{ кДж}$$

При более точных расчетах необходимо учитывать зависимость теплоемкости веществ от температуры. Для этого используются интерполяционные уравнения в виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или}$$

$$C_p = a + bT + c'/T^2$$

где a, b, c, c' - коэффициенты, которые определяются опытным путем.

Первое из этих уравнений используется для органических веществ, второе – для неорганических.

Если в уравнении реакции имеются одновременно и органические и неорганические вещества – используется уравнение

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$$

Интерполяционные уравнения можно экстраполировать (т.е. находить значения вне указанного предела температур), но не на значительном удалении и при условии, что при выходе за пределы указанной области не изменяется агрегатное состояние вещества и не происходит фазовых переходов.

При расчетах удобнее пользоваться средними теплоемкостями:

$$\bar{C}_p = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{\Delta T}, \quad \text{но } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad \text{вводя вместо } C_p(T) = a + bT + cT \text{ или } a + bT + \frac{c}{T_2}$$

Получаем: для первого случая

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT}{T_2 - T_1} = \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)}{T_2 - T_1} = \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2) \end{aligned}$$

для второго случая

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T} \right) dT}{T_2 - T_1} = \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1}}{T_2 - T_1} = \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c'}{T_2 T_1} \end{aligned}$$

Для сокращения записи коэффициенты b, c' в справочниках обычно приводят в виде произведений $b \cdot 10^3$ и $c' \cdot 10^{-5}$. Значения теплоемкости выражают в единицах Дж/моль·К.

Если в уравнении Кирхгофа $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ исходить из теплового эффекта реакции при комнатной температуре (25°C или 298°K), то, воспользовавшись величиной средней теплоемкости, можно записать:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \bar{C}_p (T - 298)$$

В виде примера определим теплоту реакции



Вещество	ΔH_{298}	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	Интервал температур, °K
Cl ₂	-	37,03	0,67	-2,85	298-3000
CO	-110,53	28,41	4,10	-0,46	298-2500
COCl ₂	-219,50	67,15	12,03	-9,04	298-1000

Вычислим средние теплоемкости реагентов в интервале температур 298-800°K.

$$\bar{C}_{pCl_2} = 37,03 + \frac{0,67 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{2,85 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 36,22 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$$

$$\bar{C}_{pCO} = 28,41 + \frac{4,10 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{0,46 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 30,47 \text{ Дж/град}\cdot\text{моль}$$

$$\bar{C}_{pCOCl_2} = 67,15 + \frac{12,03 \cdot 10^{-3}}{2} (800 + 298) - \frac{9,04 \cdot 10^5}{800 \cdot 298} = 69,96 \text{ Дж/град}\cdot\text{мо}$$

$$\Delta\bar{C}_p = 69,96 - 30,47 - 36,22 = 3,27 \text{ Дж/град}$$

$$\Delta H_{298} = -219,50 - (-110,53) = -108,97 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{800} = -108970 + 3,27(800 - 298) = -107328 \text{ Дж} = -107,328 \text{ кДж}$$

Ту же задачу можно решить другим способом (через истинные теплоемкости):

$$\begin{aligned} \Delta H_{800}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{800} \left(\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(800 - 298) + \\ &+ \frac{\Delta b}{2} (800^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) = -108570 + 1,71(800 - 298) + \frac{7,26 \cdot 10^{-3}}{2} (800^2 - 298^2) + \\ &+ \left(-5,73 \cdot 10^5 \frac{800 - 298}{800 \cdot 298} \right) = -108970 + 858,4 + 2000,8 - 1206,6 = -107317 \text{ Дж} = -107,317 \text{ кДж} \end{aligned}$$