

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

2-Дәріс

Термохимия. Жылуsыйымдылық

1

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.

Дәріс жоспары

Термохимиялық теңдеулер

Гесс заңы. Гесс заңының
салдарлары.

Жылу сыйымдылық.

Кирхгофф теңдеуі.

Тұрақты көлемде және тұрақты қысымда жүретін реакциялардың жылу эффектілерінің арасындағы байланыс

$H = U + PV$ екені белгілі; Өзгерісі үшін $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ және идеал газдың күй теңдеуінен $P\Delta V = \Delta nRT$ болғандықтан,

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta nRT, \\ q_v &= \Delta U + \Delta nRT \\ \text{немесе } q_p &= q_v + \Delta nRT\end{aligned}$$

бұл теңдеу тұрақты қысымдағы реакция жылуы мен тұрақты көлемдегі реакция жылуының арасындағы байланысты анықтайды.

- Δn – түзілген газ өнімдерінің моль санымен бастапқы газ күйіндегі реагенттердің моль сандарының айырымы. R – универсалдық газ тұрақтысы. T - өнімдер мен реагенттердің температурасы.
- Мысалы мына реакция үшін: $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{с})$ $\Delta n = 0 - 1,5 = -1,5$



Гесс заңы

Химиялық реакцияның жылу эффектілерін қарастыратын термодинамиканың тарауын **термохимия** деп атайды.

Ең алғаш термохимияның екі заңы белгілі болды. Біріншісі - Лавуазье және Лаплас заңы (1780): *химиялық қосылыстың ыдырау жылуы осы қосылыстың түзілу жылуына абсолюттік шамасы бойынша дәл тең, ал таңбасы жағынан қарама-қарсы болады.*

Егер реакцияны бірнеше жолмен жүргізуге болатын болса, онда энтальпияның жалпы өзгерісі (тұрақты қысымдағы реакцияның жылу эффектісі) реакцияның жолына тәуелді емес.

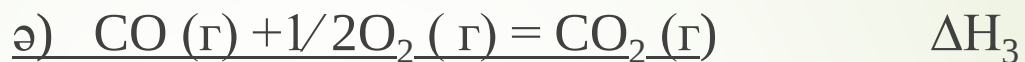
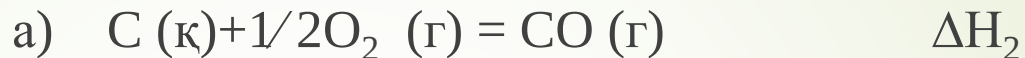
➤ Гесс заңы $P = \text{const}$ және $V = \text{const}$ жағдайындағы процестер үшін дәл орындалады:

➤ $q_v = \Delta U;$ $q_p = \Delta H.$

Гесс заңы

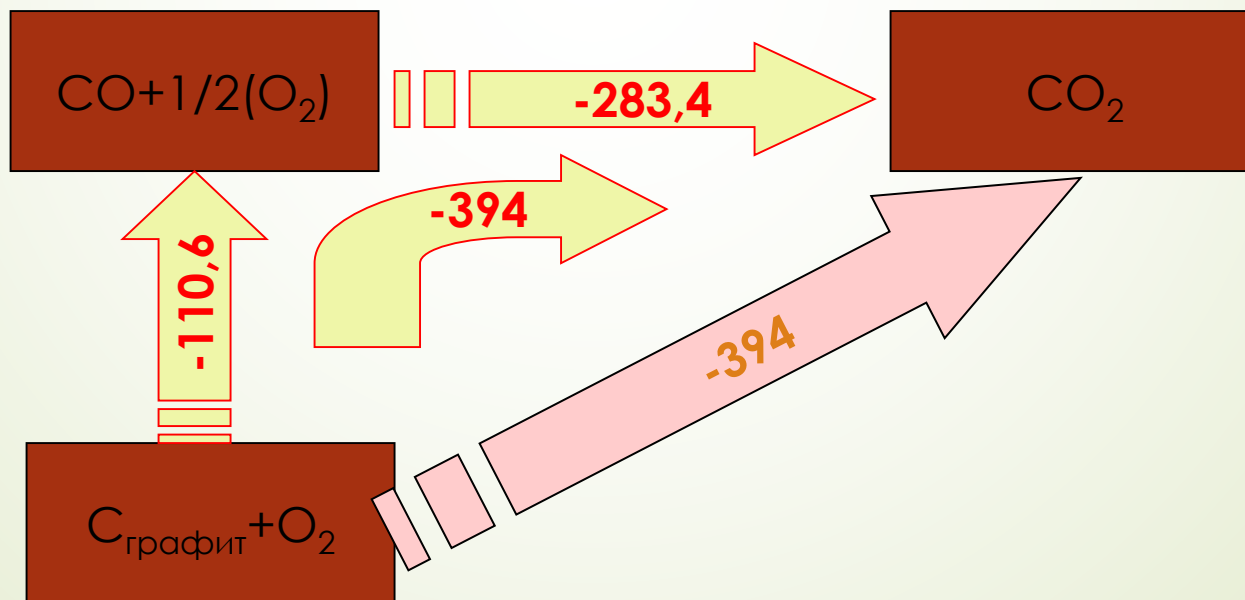


Екінші жол бойынша CO_2 екі сатыда алынады; оларды қосып және бірдей мүшелерін қысқартып қажет реакцияны алуға болады:



Гесс заңы бойынша:

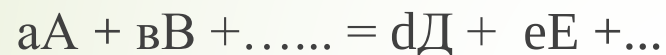
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



Гесс заңының салдарлары

6

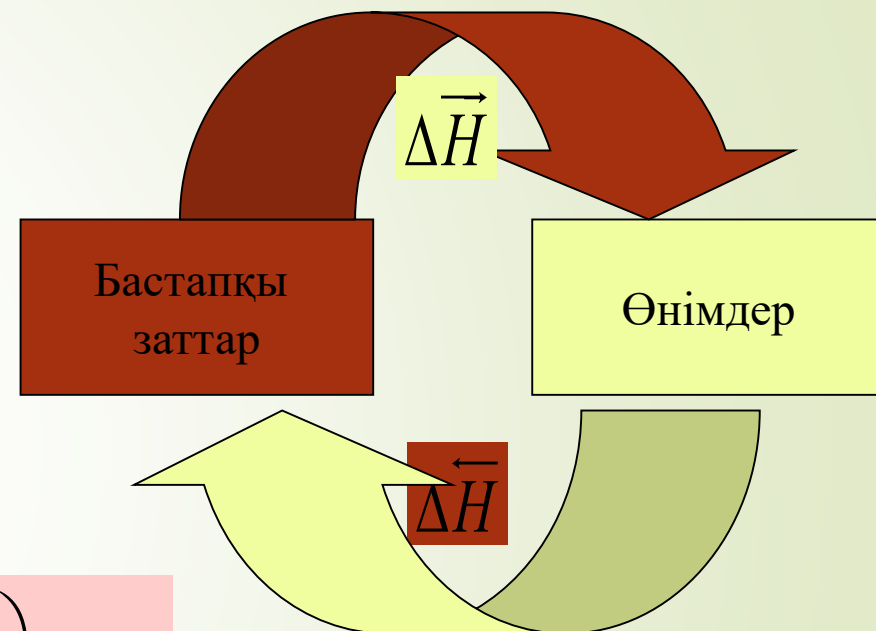
Реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылулары мен бастапқы реагенттердің түзілу жылуларының айырмасына тең



$$\Delta H = (d \Delta H_{\text{түз. Д}} + e \Delta H_{\text{түз. Е}} + \dots) - (a \Delta H_{\text{түз. А}} + b \Delta H_{\text{түз. В}} + \dots)$$

$$\Delta_r H = \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{i,f,298}^0 \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{i,f,298}^0 \right)_{\text{исх.В-В}}$$

Жай заттардың түзілу жылуы нөлге тең деп қабылданады.



Гесс заңының салдарлары

7

(Жану жылуын еске түсіріңіз). Егер реакцияға қатысушы заттардың жану жылулары белгілі болса, онда реакцияның жылу эффектісін есептеуге болады.

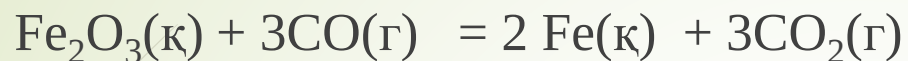
- Гесс заңынан шығатын тұжырым бойынша *реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің жану жылуларының айырымына тең:*

- $$\Delta_r H = \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{i,f,298}^0 \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta H_{i,f,298}^0 \right)_{\text{исх.в-в}}$$

- Жану жылуларын да заттың 1 молі үшін табады (арнаулы калориметрде) және анықтама кестесінде мәндері келтірілген.

Мысалдар

1-мысал: 298 К температурада қысым тұрақты жағдайда төмендегі реакцияның жылу эффектісін есептеңіз:

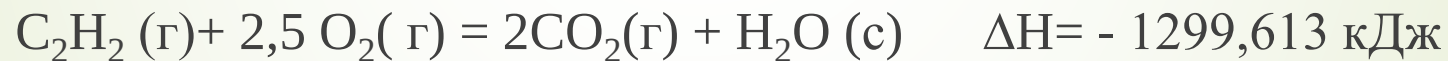


Шешуі: анықтама кестесінен реакцияға қатысушы заттардың түзілу жылуларын табамыз және (56)- теңдеуді қолданамыз:

$$\Delta H_{298}^0 = (3 \Delta H_{\text{түз. CO}_2}^0 - 3 \Delta H_{\text{түз. CO}}^0 - \Delta H_{\text{түз. Fe}_2\text{O}_3}^0) = 3 (-393,5) - 3 (-110,5) - (821,3) = 27,6 \text{ кДж / моль.}$$

Жай зат темірдің түзілу жылуы $\Delta H_{\text{түз. Fe}}^0 = 0$.

2- мысал: ацетиленнің түзілу энтальпиясын табу керек, егер оның жану жылуы $\Delta H = - 1299,613 \text{ кДж}$ болса;



$$\begin{aligned} \text{Шешуі: } \Delta H = - 1299,613 &= 2 \Delta H_{\text{түз. CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{түз. H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 = \\ 787,027 + (-285,840) - \Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 &; \\ \Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 &= 226,748 \text{ кДж / моль.} \end{aligned}$$

Жылу сыйымдылық

9

Жылуды сан жағынан бағалау үшін (дененің қыздырғанда алатын жылуын) жылу сыйымдылық деген ұғым пайдаланылады.

Тұрақты қысымда анықталған жылу сыйымдылық — *изобарлық жылу сыйымдылық* — (C_p), ал тұрақты көлемдегі — *изохорлық жылу сыйымдылық* — (C_v) деп аталады. Изобарлық жылу сыйымдылық (C_p) изохорлық жылу сыйымдылыққа (C_v) қарағанда көбірек, себебі тұрақты қысымда қыздыру ұлғаю жұмысын тудырады.

Жылу сыйымдылық — заттың бірлік мөлшерін 1°C өзгерту үшін қажет жылу мөлшері. 1 г затты 1°C қыздыруға кететін жылу мөлшері **меншікті жылу сыйымдылық** ($C_{\text{мен}}$) деп, а 1 моль зат үшін жұмсалатын жылуды **мольдік жылу сыйымдылық** (C_m) деп атайды.

Жылу сыйымдылық

10

- Егер 1 моль идеал газды тұрақты қысымда қыздырсақ, поршеньнің атқаратын жұмысы $P\Delta V = R\Delta T$.

Температура 1° өзгерсе, жұмыс $P\Delta V = R$.

Бұл 1 моль идеал газды 1° –қа тұрақты қысымда қыздыру үшін қажет артық (қосымша) энергия (тұрақты көлемде қыздыруға кететін энергиямен салыстырғанда). Сондықтан, идеал газ үшін:

$$C_p - C_v = R.$$

- Орташа жылу сыйымдылық** (температуралар интервалында) және **шынайы жылу сыйымдылық** (берілген температурада) деген ұғымдар бар:

$$\overline{C} = \frac{q}{T_2 - T_1}$$

мұндағы - *орташа жылу сыйымдылық*, Дж/К.

- Шексіз аз жылудың шексіз аз температураның өзгерісіне қатынасы - нағыз жылу сыйымдылықты** береді:

$$C_{\text{нағыз}} = \frac{\delta q}{dT}$$

Жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігі

11

- Қатты, сұйық және газдардың жылу сыйымдылықтары температураға байланысты өседі. Тек бір атомдық газдар (He, Ar, т.б.) ғана бұл ережеге бағынбайды, олардың жылу сыйымдылығы температураға іс жүзінде тәуелсіз. Жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігін (әдетте C_p үшін) көпмүшелі температуралық қатар түрінде анықтайды:
- $C_p = a + bT + cT^2$ (органикалық заттар үшін)
- $C_p = a + bT + c'T^{-2}$ (анорганикалық заттар үшін)
- $C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$ (органикалық және анорганикалық заттар үшін)
-
- Бұл теңдеулердегі коэффициенттер (a, b, c, c') таза заттарды сипаттаушы тұрақты шамалар (анықтама кестесінен алынады).

Жылу сиымдылықтың температураға тәуелділігі

12

- Химиялық реакция жүру барысында жылу сиымдылықтың өзгерісі - түзілген өнімдердің жылу сиымдылықтарының қосындысы мен бастапқы заттардың жылу сиымдылықтарының қосындысының айырымына тең:



$$\Delta C_p = \sum C_{p, \text{өнім}} - \sum C_{p, \text{реаг.}}$$



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



$$\Delta a = \sum a(\text{өнім}) - \sum a(\text{бастапқы})$$

- Δb , Δc , $\Delta c'$ - коэффициенттері де (63)- теңдеу түрінде есептеледі.

Кирхгофф заңы

13

➔ 1) реакция тек қана органикалық заттар қатысуымен жүрсе:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT = \\ &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3)\end{aligned}\quad (66)$$

2) реакцияға тек қана аноорганикалық заттар қатысса:

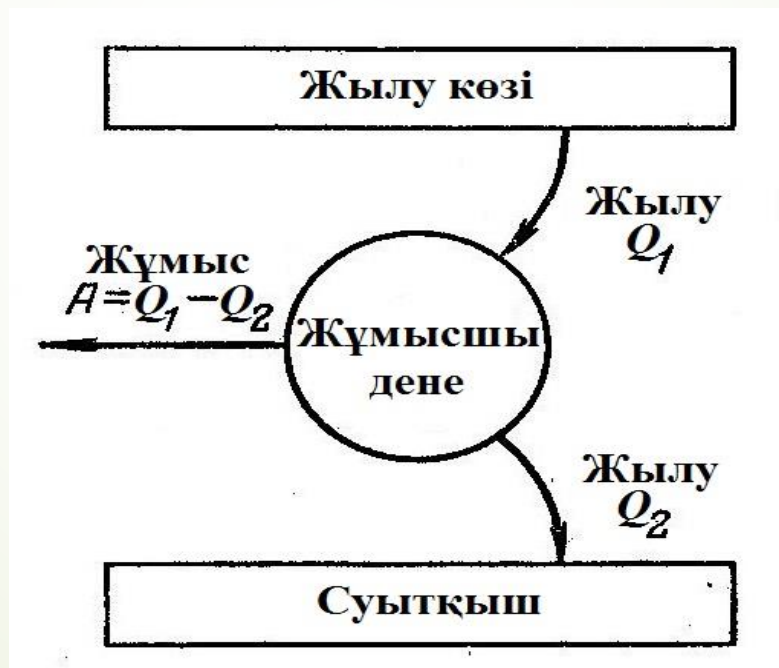
$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)\end{aligned}\quad (67)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (68)$$

$$\Delta a = \sum a_{\text{өнімдер}} - \sum a_{\text{баст.зат}}$$

Термодинамиканың екінші заңы

- Ыстық денеден салқын денеге жылу көшкенде жұмыс алуға болады, себебі бұл процесс өздігінен жүреді. Бұл кез келген жылу машинасында іске асатын процесс. Бірақ жылудың бәрі (q_1) (жұмысқа айналмайды, оның тек бір бөлігі ғана айналады: $A = q_1 - q_2$. Қалған бөлігі q_2 төменгі температуралы (T_2) денеге көшеді (жылуалғыш немесе суытқыш). T_1 - қыздырғыштың температурасы.



Термодинамиканың екінші заңы

- Сөйтіп мұндай машинаның жұмысы тек қана жылу алып және жұмыс атқару емес, сонымен қатар жылудың кейбір мөлшерін q_2 төменгі температуралы жылу алғыш денеге беріп отыру болып табылады (Карно циклін қараңыз).
- Бұл кезде $T_1 > T_2$ болуы шарт, егер $T_1 = T_2$ болса жылу жұмысқа айналмайды; істелінген жұмыстың алған жылуға қатынасы η (ПӘК) – машинаның пайдалы әсер коэффициенті.

$$\eta = \frac{A}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \quad (2.1) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Кирхгофф заңы

16

➤ Жаттығу



➤ Реакцияның стандартты жағдайдағы $T = 298 \text{ K}$ жылу эффектісін есептеңіз:

➤ а) $p = \text{const}$; ә) $v = \text{const}$

Мысал

- 300 К температурада көміртек диоксиді CO_2 10^{-2} -ден 10^{-1} м³ көлемге дейін изотермиялық және қайтымды ұлғаяды. Сол кезде сіңірілген жылулық $q=17,26$ кДж.
- CO_2 газын идеал газ деп санап, оның қандай мөлшері (n) осы процеске қатысатынын табу керек.
- *Шешуі:*
- Термодинамиканың 1-заңы бойынша $q = \Delta U + A$; $T = \text{const}$ жағдайда $\Delta U = 0$, және газдың n молі үшін $A = nRT \ln(V_2/V_1)$; $q = A$ болатындықтан,
- $q = nRT \ln(V_2/V_1)$; $n = q / RT \ln(V_2/V_1)$;
- Есептің шарты бойынша $q = 17,26$ кДж = 17260 Дж, $T = 300$, $V_1 = 10^{-2}$ м³,
- $V_2 = 10^{-1}$ м³, $R = 8,31$ Дж/моль · К. Бұл мәндерді соңғы формулаға қойғанда CO_2 газының мөлшері:
- $n = 17260 / (8,31 \cdot 300 \ln(10^{-1} / 10^{-2})) = 3$ моль;
-