

ФИЗИКОХИМИЯ

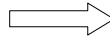
ЛЕТЕН СЕМЕСТЪР ЛЕКЦИЯ II

- ОСНОВНИ ПОНЯТИЯ В ТЕРМОДИНАМИКАТА
- НУЛЕВ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА
- ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА
- ТОПЛИНЕН КАПАЦИТЕТ
- ПРИЛОЖЕНИЕ НА I ПРИНЦИП – ТЕРМОХИМИЯ.

1

ФИЗИКОХИМИЯ

Основни принципи на
физика + химия



По-пълна представа за
системите и процесите

Система

Процес

Микроскопска
гледна точка

Макроскопска
гледна точка

Скорост и
механизъм

Микроскопски
системи
(атоми, молекули)

Макроскопски
системи

Квантова химия

Термодинамика

Кинетика

- Закони на термодинамиката
- Химично равновесие
- Разтвори на електролити и неелектролити
- Фазови равновесия
- Явления на фазова граница
- Колоидни системи
- Грубодисперсни системи
- Полимери
- Електрохимични системи

- Химична кинетика
- Катализа
- Дифузия

2

ТЕРМОДИНАМИКА

МЕТОД ЗА ИЗУЧАВАНЕ СЪСТОЯНИЕТО НА МАКРОСКОПСКИ СИСТЕМИ

Макроскопска система – система, съставена от голям брой обекти, която може да се опише с макроскопски (измерими) величини (p , V , T , състав и др.)

Термодинамиката НЕ СЕ ИНТЕРЕСУВА от механизма на процесите и тяхната скорост, нито от времето, за което в една система се установява равновесие.

Термодинамиката се основава на многовековния човешки опит, обобщен в няколко аксиоми – т. нар. Принципи (Закони) на термодинамиката. Те не се извеждат или доказват теоретично.

ОСНОВНИ ПРОБЛЕМИ

- ДЕФИНИРАНЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА \Rightarrow Нулев принцип
- ЕНЕРГЕТИЧЕН БАЛАНС НА СИСТЕМИТЕ \Rightarrow Първи принцип
- КРИТЕРИИ ЗА ПОСОКА НА ПРОЦЕСИТЕ И УСЛОВИЯ ЗА РАВНОВЕСИЕ \Rightarrow Втори принцип
- СЪСТОЯНИЕ НА СИСТЕМИТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРА БЛИЗКА ДО АБСОЛЮТНАТА НУЛА \Rightarrow Трети принцип

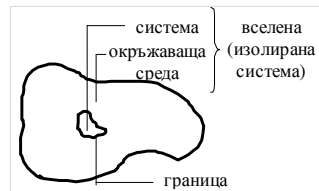
3

ОСНОВНИ ПОНЯТИЯ

ТЕРМОДИНАМИЧНА СИСТЕМА

Тяло или съвкупност от тела, намиращи се във взаимодействие помежду си и отделени от окръжаващата среда чрез точно дефинирана граница (действителна или мислена)

Макроскопска съставна част на вселената, обект на разглеждане.



В зависимост от състава: хомогенна и хетерогенна

В зависимост от взаимодействията с окръжаващата среда

Наименование	Обмен на вещество	Обмен на енергия	
		Под формата на топлина	Под формата на работа
Отворена	+	+	+
Затворена	-	+	+
Адиабатно изолирана	-	-	+
Изолирана	-	-	-

4

ПАРАМЕТЪР НА СЪСТОЯНИЕТО

Всяка измерима величина (свойство)
- характерна за определено състояние на системата
- независима от пътя, по който е достигнато до това състояние
- еднозначно свързана с останалите параметри

(състав, температура, обем, налягане, плътност, електропроводимост и др.)

Екстензивни параметри
Зависят от масата (адитивност)
Маса, обем, енергия, топлиемост

Интензивни параметри
Не зависят от масата
Температура, вискозитет, електроден потенциал



Всеки екстензивен параметър, отнесен за единица маса (1 g, 1 mol) се превръща в интензивен
Специфичен обем, моларен обем, плътност, химичен потенциал

ТЕРМОДИНАМИЧНО (РАВНОВЕСНО) СЪСТОЯНИЕ

Състояние, в което всички параметри на системата имат определени стойности, които не се изменят във времето

5

УРАВНЕНИЕ НА СЪСТОЯНИЕТО

Уравнение, което изразява зависимостта между определен минимален брой параметри, достатъчен за да се опише еднозначно състоянието на една система, намираща се в състояние на термодинамично равновесие

Еднокомпонентна еднофазна система

$$f(V, p, T) = 0$$

Идеален газ

$$pV = nRT$$

Многокомпонентна еднофазна система

$$f(V, p, T, n_i) = 0$$

n_i – параметри, свързани със състава (брой молекули)

Еднокомпонентна многофазна система

$$f(V, p, T, A_i) = 0$$

A_i – гранични повърхности, разделящи фазите

Многокомпонентна многофазна система

$$f(V, p, T, n_i, A_i) = 0$$

6

ФУНКЦИЯ НА СЪСТОЯНИЕТО

Величина, която е:

- свойство на самото състояние, в което се намира системата
 - еднозначно определена от параметрите на състоянието
 - независима от пътя, по който е достигнато до това състояние
- Вътрешна енергия **U**, енталпия **H**, ентропия **S**, свободна енергия на Гибс **G**, свободна енергия на Хелмхолц **F**.

Свойства на функциите на състоянието

1. Екстензивни величини
2. Имат пълен диференциал
3. Изменението на една функция на състоянието е равно на разликата от стойностите на тази функция в крайното и началното състояние.

$$\Delta x = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1$$

Пълен диференциал

Ако $F(x, y, z) = 0 \Rightarrow x = F(y, z); y = F(x, z); z = F(x, y)$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

dx, dy, dz – безкрайно малко изменение на x, y, z

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad \text{и т. н.} \quad \text{Частни производни}$$

Ако x се променя от x_1 до x_2 , общото изменение Δx е сума от безкрайно малки изменения dx .

dx - безкрайно малко изменение на x .
 Δx - крайно изменение на x - от x_1 до x_2

ФУНКЦИЯ НА ПРЕХОДА

Величина, чиято стойност зависи от пътя (начина) по който е достигнато от едно начално до едно крайно състояние. Не описват равновесно състояние, а *преход* между две равновесни състояния. \Rightarrow Работа, топлина

ТЕРМОДИНАМИЧЕН ПРОЦЕС

Изменение на термодинамичното състояние на една система от едно (начално) равновесно в друго (крайно) равновесно състояние

Изопроеци:

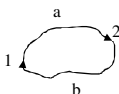
- *изохорен* ($V = \text{const}$)
- *изобарен* ($p = \text{const}$)
- *изотермичен* ($T = \text{const}$)
- *адиабатен* ($Q = 0$)

Според начина на водене на процеса

Равновесни (обратими, квазистатични): процеси, които се извършват безкрайно бавно (чрез безкрайно малка промяна на интензивните параметри на системата). Така разликата между параметрите на системата и оръжаващата среда е много малка. Във всеки момент системата е безкрайно малко отдалечена от състоянието на равновесие. Може да се върне в началното си състояние, без да настъпят значителни промени в оръжаващата среда.

Неравновесни (необратими): Извършват се под действие на големи изменения в интензивните параметри на системата. След протичането им системата и оръжаващата среда не могат да се върнат едновременно в началното си състояние.

Кръгов процес:



НУЛЕВ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

Свързан с термичното равновесие. Дефинира температурата и е основа за конструиране на инструмент за нейното измерване (термометър).

Опитна основа

Ако между две равновесни системи, характеризирани се с различна степен на нагрято, се установи контакт, в тях настъпват промени в параметрите на състоянието, докато степента на нагрято на двете системи се изравни.

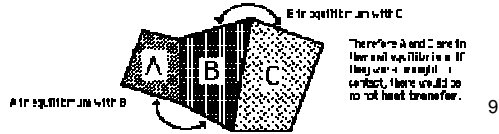
Достига се състояние на *термично равновесие*.

Температура – термодинамичен параметър на състоянието, характеризиращ степента на нагрято на една система.

Формулировки

- Ако две системи (поотделно) са в топлинно равновесие с трета система, те са в термично равновесие и помежду си.
- Ако две системи са в топлинно равновесие, техните температури са еднакви.

$$B \sim A \wedge B \sim C \Rightarrow A \sim C$$

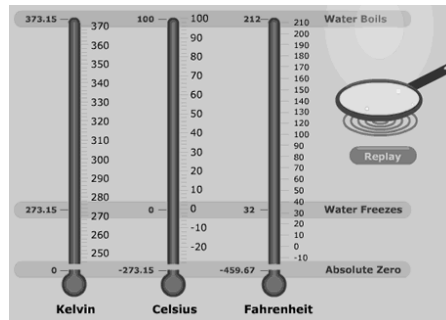


Целзиева температурна скала: $p = 1 \text{ atm}$ $T_3(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C}$; $T_k(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$ $1^\circ\text{C} = \frac{1}{100}(T_k - T_3)$

Температурна скала на Фаренхайт: $0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$; $1^\circ\text{F} = 5/9^\circ\text{C}$ $t_c = \frac{5}{9}(t_f - 32)$

Абсолютна температурна скала: $0\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$; $1\text{K} = 1^\circ\text{C}$ $T = t_c + 273.15$

Абсолютна нула – най-ниската достижима температура \Rightarrow кинетичната енергия на гравитните частици е достигнала най-малката възможна стойност



Термометър – всяка система, която има параметър X , който постепенно и възпроизводимо се променя с температурата (обем и налягане на газ или течност, електрично съпротивление и др.).

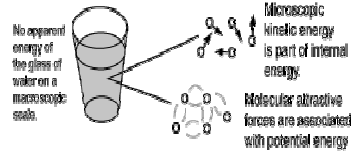
ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

- ⇒ Закон за запазване и превръщане на енергията
- ⇒ Енергетичен баланс на системата

Вътрешна енергия U (J, cal)

Сума от кинетичната енергия на всички частици, изграждащи дадена система и потенциалната енергия на взаимодействие между тях.

Does a glass of water sitting on a table have any energy?

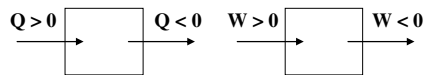


Работа W и топлина Q (J, cal)

Вътрешната енергия се съхранява в системата.
Тя е свойство на системата

Топлината и работата не се съхраняват в системата. Те не са нейни свойства.
Те са форми на обмен на енергия между системата и окръжаващата среда.

Конвенция за знака



Работата и топлината са *алгебрични величини*. Знакът им зависи от посоката на процеса. Той е *положителен*, когато допринасят за повишаване на вътрешната енергия на системата и *отрицателен*, когато водят до намаляването ѝ.

Формулировки на първи принцип на термодинамиката

1. Изменението на вътрешната енергия на една система е равно на сумата от обменената с окръжаващата среда топлина и извършената върху/от системата работа:

$$\Delta U = Q + W$$

2. Вътрешната енергия на една *изолирана система* е постоянна величина. Различните форми на енергията преминават една в друга в строго еквивалентни количествени съотношения. Изменението на вътрешната енергия е равно на нула.

$$\Delta U = 0$$

3. Ако вътрешната енергия на една *неизолирана система* не се изменя, то извършената от системата работа е равна на внесената в системата топлина.

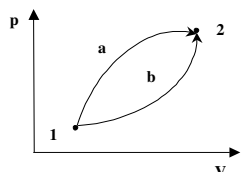
$$Q = -W$$

4. Не е възможно построяването на "*perpetuum mobile I rod*" - машина, която би могла да върши работа "от нищо", т.е. без да консумира енергия.

Вътрешната енергия като функция на състоянието

Вътрешната енергия е функция на състоянието. Тя зависи само от моментното състояние на системата; определя се от моментните стойности на термодинамичните параметри и не зависи от начина (пътя), по който е достигнато до това състояние.

Доказателство



$$U = f(p, V)$$

$1 (p_1, V_1) \rightarrow 2 (p_2, V_2)$ по пътя a $\Rightarrow \Delta U(a)$

$1 (p_1, V_1) \rightarrow 2 (p_2, V_2)$ по пътя b $\Rightarrow \Delta U(b)$

Кръгов процес: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \Rightarrow \Delta U = 0$

(няма промяна в състоянието на системата)

$$\Delta U = \Delta U(a) + [-\Delta U(b)] = \Delta U(a) - \Delta U(b) \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U(a) = \Delta U(b)$$

Изменението на вътрешната енергия зависи само от началното и крайното състояние на системата, но не и от пътя на процеса.

Доказателство – II начин

$$\oint dU = 0$$

$$\oint dU = (a) \int_1^2 dU + (b) \int_2^1 dU = (a) \int_1^2 dU - (b) \int_1^2 dU \quad \Leftrightarrow \quad (a) \int_1^2 dU = (b) \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Ако кръгов интеграл е равен на нула, подинтегралната величина е функция на състоянието. 13

Свойства на вътрешната енергия като функция на състоянието

1. Тя е екстензивна величина $U = nu$ n – брой молове;
 u – моларна вътрешна енергия

2. Има пълен диференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp$$

3. Изменението ѝ при преминаване на системата от едно в друго състояние зависи само от тези състояния, но не и от пътя (начина), по който се извършва прехода.

$$\Delta U = (a) \int_1^2 dU = (b) \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Физичен смисъл на частните производни: показват приноса на изменението на съответния параметър към общото изменение на една функция на състоянието при постоянство на останалите параметри.

Работа

Всеки вид работа може да се представи като произведение от *интензивен фактор* (движеща сила на процеса) и *екстензивен фактор*

Вид работа	Интензивен фактор	Екстензивен фактор
Механична (J)	Сила (N)	Изменение в разстояние (m)
Обемна (J)	Налягане (N/m ²)	Изменение в обем (m ³)
Повърхностна (J)	Повърхностно напрежение (N/m)	Изменение на повърхност (m ²)
Електрична (J)	Потенциална разлика (V)	Изменение в количество електричество (A.s)
Химична (J)	Химичен потенциал (J/n)	Изменение в брой молове (n)

$$W = W_{об} + W_{ел} + W_x + \dots = W_{об} + W'$$

W' – полезна (необемна) работа

За процеси в газова фаза $W_{об} = - p\Delta V = - p(V_2 - V_1)$

- върху системата се върши работа ($W_{об} > 0$) \Rightarrow свиване на газа ($\Delta V < 0$).
- системата върши работа ($W_{об} < 0$) \Rightarrow разширяване на газа ($\Delta V > 0$).

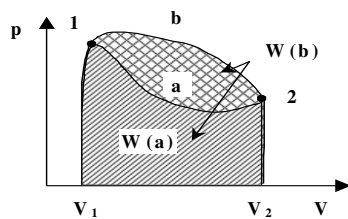
$$W = - p\Delta V + W'$$

15

Топлината и работата не са функции на състоянието!

Те зависят от пътя (начина), по който се преминава от едно в друго състояние

Топлината и работата са функции на прехода!



$1(p_1, V_1) \rightarrow 2(p_2, V_2)$ по пътя a $\Rightarrow W(a)$
 $1(p_1, V_1) \rightarrow 2(p_2, V_2)$ по пътя b $\Rightarrow W(b)$

$$W(b) > W(a)$$

$$(a) \int_1^2 dU = (b) \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Диференциална форма на I принцип

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$(a) \int_1^2 \delta W = W(a) \neq (b) \int_1^2 \delta W = W(b)$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV + \delta W'$$

$$(a) \int_1^2 \delta Q = Q(a) \neq (b) \int_1^2 \delta Q = Q(b)$$



Топлината и работата не могат да се представят като разлики и не могат да се пресмятат чрез параметрите, характеризиращи крайното и началното състояние.

- ! d – безкрайно малко изменение
- δ – безкрайно малко количество

16

**УСЛОВИЯ, ПРИ КОИТО ТОПЛИНАТА ПРИДОБИВА
СВОЙСТВА НА ФУНКЦИЯ НА СЪСТОЯНИЕТО**

1. *Изохорен процес (V=const), при който не се извършва полезна работа.*

$$\Delta U = Q - p\Delta V + W' \quad \Delta V = 0 \quad W' = 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

2. *Изобарен процес (p=const), при който не се извършва полезна работа.*

$$\Delta U = Q + W' - p\Delta V \quad \Leftrightarrow \quad Q = \Delta U + p\Delta V \quad \Leftrightarrow \quad Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad \Leftrightarrow \quad Q_p = H_2 - H_1$$

ЕНТАЛПИЯ: $H = U + pV$

Свойства на енталпията като функция на състоянието

1. Тя е екстензивна величина
2. Има пълен диференциал
3. Изменението ѝ при преминаване на системата от едно в друго състояние зависи само от тези състояния, но не и от пътя (начина), по който се извършва прехода.

$$H = nh \quad \begin{matrix} n - \text{брой молове;} \\ h - \text{моларна енталпия} \end{matrix}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

**Физичен
смисъл:
Енергия
(J, cal)**

$$\Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1$$

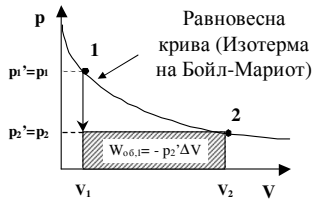
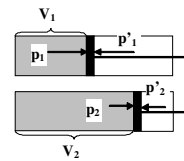
17

**УСЛОВИЯ, ПРИ КОИТО РАБОТАТА ПРИДОБИВА
СВОЙСТВА НА ФУНКЦИЯ НА СЪСТОЯНИЕТО**

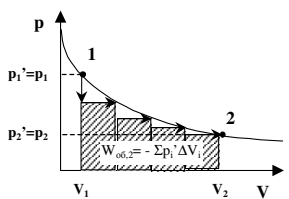
Обемната работа, извършена от или върху термодинамична система при обратим процес е функция на състоянието.

1. *Разширяване на газ срещу външното налягане p'*

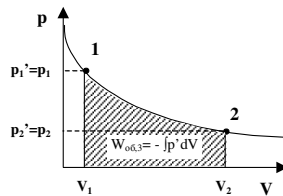
Равновесие: $p_1 = p_1'$



Понижаване на p' от $p_1' = p_1$ до $p_2' = p_2$ \Rightarrow разширяване от обем V_1 до обем V_2



Необратимо разширяване



Обратимо разширяване

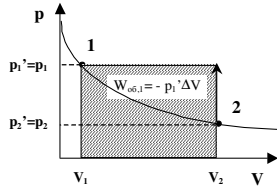
$$|W_{об,3}| > |W_{об,2}| > |W_{об,1}|$$



$$W_{max} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

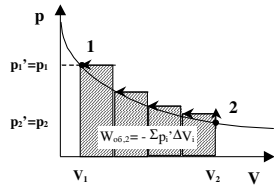
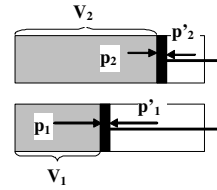
Максимална работа при обратимо разширяване

2. Свиване на газ под действие на външно налягане p'

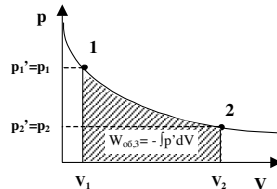


Равновесие: $p_1 = p_1'$

Повишаване на p' от $p_2' = p_2$ до $p_1' = p_1$
 \Rightarrow свиване от обем V_2 до обем V_1



Необратимо свиване



Обратимо свиване

$$W_{об,3} < W_{об,2} < W_{об,1}$$

$$\Downarrow$$

$$W_{\min} = -\int_{V_2}^{V_1} p dV$$

Минимална работа при обратимо свиване

19

При *обратимо* водене на процесите системата върши максимална обемна работа W_{\max} , а върху нея се извършва минимална обемна работа W_{\min} .

Максималната работа при обратимо разширяване на газа и минималната работа за обратимо свиване на газа са еднакви по стойност.

$$W_{\max} = W_{\min} = W_{\text{обр}}$$

Работата при обратимо разширяване и свиване на газ (W_{\max} и W_{\min}) зависи единствено от началното и крайното състояние на системата и има свойства на функция на състоянието.

Същото важи и за топлината, съпровождаща тези процеси.

$$\Delta U = Q_{\text{обр}} + W_{\text{обр}}$$

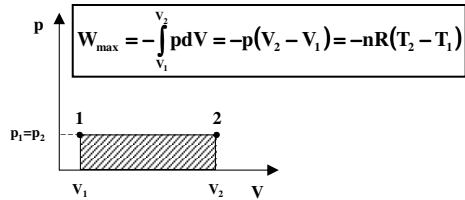
! Работата при обратимо разширяване и свиване на газ (W_{\max} и W_{\min}) могат да се пресметнат чрез термодинамичните параметри, характеризиращи системата в началното и крайното състояние.

20

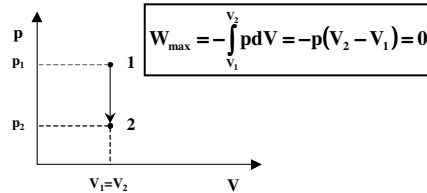
Максимална работа при обратимо разширяване на идеален газ в различни условия

Или: пресмятане на максималната работа чрез термодинамичните параметри, характеризиращи началното и крайното състояние на системата

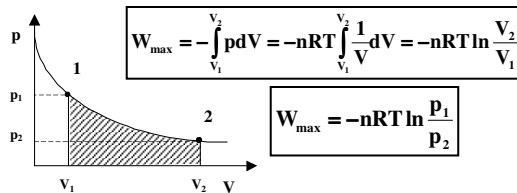
Изобарен процес: $p = \text{const}$



Изохорен процес: $V = \text{const}$



Изотермен процес: $T = \text{const}$



Mathematics

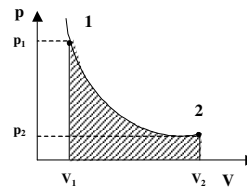
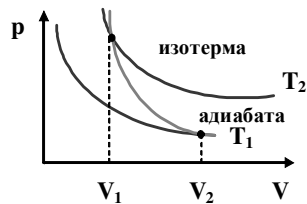
$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x} dx = \ln x \Big|_{x_1}^{x_2} = \ln x_2 - \ln x_1 = \ln \frac{x_2}{x_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$T = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}$
 $p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$

21

Адиабатен процес: $Q = 0$



Разширяването е за сметка на понижаване на T

Адиабатата е по-стръмна от изотермата.

$$W_{\text{max}} = \Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

C_V – топлинен капацитет при постоянен обем

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Изобарно-изотермен процес: $p = \text{const}, T = \text{const}$

$$W_{\text{max}} = -p(V_2 - V_1) = -\Delta nRT = (n_1 - n_2)RT$$

n_1, n_2 - брой молове изходни вещества и продукти в газообразно състояние

22

ТОПЛИНЕН КАПАЦИТЕТ

Количество топлина, необходимо за повишаване на температурата на една система с 1°C при постоянен обем ($V = \text{const}$) или при постоянно налягане ($p = \text{const}$)

$$C_v = \frac{Q_v}{\Delta T} \quad \text{Топлинен капацитет при постоянен обем} \qquad C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} \quad \text{Топлинен капацитет при постоянно налягане}$$

Специфичен топлинен капацитет – дефиниран за 1 g вещество; J/g.K
 Моларен топлинен капацитет (c_v, c_p) – дефиниран за 1 mol вещество; J/mol.K

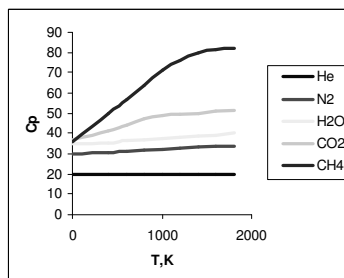
Топлинният капацитет се променя с температурата (дефинира се за тесен температурен интервал) $\Rightarrow C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

Зависимост на топлинния капацитет от температурата

Емпирично уравнение

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

a, b, c – константи за дадено вещество



ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПЪРВИ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

Науката е не само знание, а и съзнание – т. е. умение да се използва знанието.

Термохимия – дял от химичната термодинамика, който се занимава с пресмятане на топлинните ефекти на различни физикохимични процеси.

Топлинен ефект (топлина на процес) – количество топлина, което се отделя или поглъща при пълното *изотермично* протичане на процес при *постоянен обем* или *постоянно налягане*, когато в системата не се извършва необемна работа, отнесено за 1 mol вещество.

Топлинен ефект при $V = \text{const}$ $Q_v = \Delta U$

Топлинен ефект при $p = \text{const}$ $Q_p = \Delta H$

Връзка между Q_v и Q_p

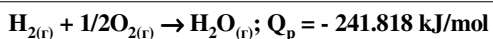
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$H = U + pV \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

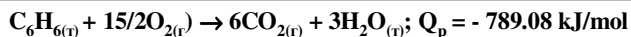
Ендотермен процес: системата поглъща топлина $\Rightarrow \Delta U > 0; \Delta H > 0$

Екзотермен процес: системата отделя топлина $\Rightarrow \Delta U < 0; \Delta H < 0$

Термохимични уравнения



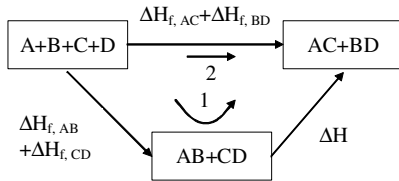
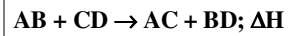
Топлина на образуване на 1 mol вода



Топлина на изгаряне на 1 mol бензен

Закон на Хес

Топлината на един процес, протичащ при постоянно налягане и температура ($p, T = \text{const}$) или при постоянен обем и температура ($V, T = \text{const}$) е сума от топлините на междинните етапи, чрез които се достига от началното до крайното състояние на системата.



$$\Delta H_1 = \Delta H_{f, AB} + \Delta H_{f, CD} + \Delta H$$



$$\Delta H_2 = \Delta H_{f, AC} + \Delta H_{f, BD}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2$$

$$\Delta H_{f, AB} + \Delta H_{f, CD} + \Delta H = \Delta H_{f, AC} + \Delta H_{f, BD}$$

$$\Delta H = (\Delta H_{f, AC} + \Delta H_{f, BD}) - (\Delta H_{f, AB} + \Delta H_{f, CD})$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f, \text{прод}} - \sum \Delta H_{f, \text{изх. в-ва}}$$

25

Топлината на един процес, протичащ при постоянно налягане и температура ($p, T = \text{const}$) или при постоянен обем и температура ($V, T = \text{const}$) не зависи от пътя или броя на междинните етапи, а само от началното и крайното състояние на системата.

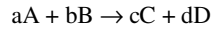
Топлината на всяко химично взаимодействие е разликата от сумите на топлините на образуване на продуктите на реакцията и топлините на образуване на изходните вещества.

Стандартна топлина на образуване	Топлината, съпровождаща образуването на 1 mol вещество от простите вещества при $p, T = \text{const}$ ($Q_p = \Delta H$) или при $V, T = \text{const}$ ($Q_V = \Delta U$) в стандартни условия.
Стандартни условия	$p = 0.101 \text{ MPa} = 1 \text{ atm}$; $T = 25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$
Стандартни вещества \Rightarrow химичните елементи	Стандартната енталпия на всеки елемент при стандартни условия е равна на нула.

26

Приложение на Закона на Хес

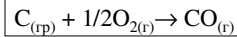
1. Пресмятане на топлинния ефект на химични реакции чрез стандартните топлини на образуване на изходните вещества и продуктите на реакцията.



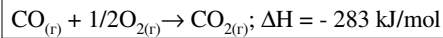
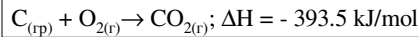
$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{f, \text{прод.}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{изх. в-ва}}^0 = (c\Delta H_{f,C}^0 + d\Delta H_{f,D}^0) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0)$$

2. Пресмятане на топлинния ефект на химичен процес, чието осъществяване е трудно или невъзможно, чрез включването му като етап от друг процес, топлината на който, както и топлините на останалите етапи, са известни.

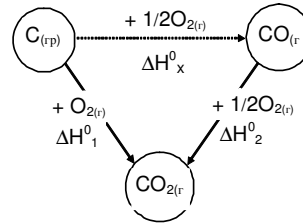
Практически неосъществима



Реакции с известен топлинен ефект



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_x^0 \quad \Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ/mol}$$



Температурна зависимост на топлините на физикохимичните процеси. Закон на Кирхоф.

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \Rightarrow \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \Delta C_p = \sum C_{p, \text{прод}} - \sum C_{p, \text{изх}}$$

За тесен температурен интервал с приближение ΔC_p – независимо от T

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

За широк температурен интервал

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

$$\Delta a = \sum (v_i a_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i a_i)_{\text{изх}}$$

$$\Delta b = \sum (v_i b_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i b_i)_{\text{изх}}$$

$$\Delta c = \sum (v_i c_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i c_i)_{\text{изх}}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3)$$

28