

в формулу (13) или (14), выразив ее тоже в килограмметрах ( $R = 0,848 \text{ кГм}$ ); если  $R$  выражено в калориях или в эргах, то соответственно и  $A_t$  будет выражено в калориях или эргах.

Согласно закону Джоуля внутренняя энергия идеального газа не изменяется при изотермическом расширении или сжатии газа. Это означает, что *вся сообщаемая газу при изотермическом расширении теплота идет на производство работы; вся работа, затрачиваемая на изотермическое сжатие газа, отдается газом в форме тепла*; для идеального газа при  $t = \text{const}$

$$Q_t = A_t. \quad (15)$$

Следовательно, приведенные выше формулы могут в равной мере служить как для расчета производимой газом изотермической работы, так и для расчета теплоты  $Q_t$ , потребной для изотермического расширения газа, иначе говоря, «скрытой теплоты» изотермического расширения.

## § 80. Термохимические уравнения

Применим первое начало термодинамики к химическим процессам. Химические процессы обычно сопровождаются либо выделением тепла, либо поглощением тепла. Те процессы, при которых система выделяет тепло, называют *экзотермическими*<sup>1)</sup>, а те, при которых система поглощает подводимое извне тепло, называют *эндотермическими*<sup>2)</sup>.

В зависимости от условий, при которых происходит химическая реакция, наряду с выделением или поглощением тепла система может в одних случаях производить работу, в других случаях может оказаться, что для поддержания химического процесса требуется затрата работы. Значительную работу система способна произвести в тех случаях, когда образуются газообразные продукты реакции. Примером может служить взрыв пороха. Многие реакции могут быть «электрифицированы» посредством гальванических элементов; химические процессы, протекающие в гальваническом элементе, сопровождаются производством работы, идущей на образование электрического тока. Обратный пример представляют собой реакции, протекающие при электролизе; здесь химический процесс требует затраты работы.

В термохимии *убыль внутренней энергии системы называют условно тепловым эффектом реакции*. В действительности убыль внутренней энергии может быть отдана частично в форме тепла, частично в форме работы. Какая именно часть убыли внутренней энергии будет отдана в форме тепла и какая в форме работы, это

<sup>1)</sup> От греческого слова *εξ* — в н е.

<sup>2)</sup> От греческого слова *ενδω* — в н у т р ь.

в значительной мере зависит от тех условий, в которые поставлена химическая система. Надо помнить, что величина, которую в термодинамике принято называть тепловым эффектом реакции, соединяет в себе обе эти части: и теплоту, отдаваемую системой, и работу, производимую системой (измеренную, понятно, в тех же единицах, что и теплота; обычно — в калориях).

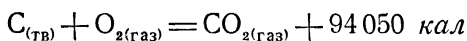
Мы обозначали  $U$  внутреннюю энергию символом  $\Delta U$ :

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

Величина, противоположная по знаку, будет представлять собой убыль внутренней энергии, следовательно, тепловой эффект реакции есть  $-\Delta U$ . Термохимические уравнения принято писать по следующей схеме: слева ставят внутреннюю энергию исходных веществ  $U_1$ , справа — внутреннюю энергию продуктов реакции  $U_2$  и тепловой эффект реакции ( $-\Delta U$ ):

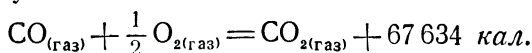
$$U_1 = U_2 + (-\Delta U). \quad (16)$$

Внутреннюю энергию 1 моля какого-либо вещества при той температуре и том давлении, для которого написано термохимическое уравнение, принято выражать химической формулой вещества. Так, например,  $O_2$  в термохимических уравнениях означает внутреннюю энергию 32 г кислорода,  $CO_2$  означает внутреннюю энергию 44 г углекислоты и т. д. (Нередко термохимические уравнения пишут не для грамм-молекул, а для килограмм-молекул; в этом случае  $O_2$  будет означать внутреннюю энергию 32 кг кислорода.) Например, уравнение



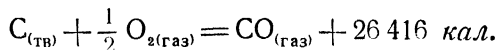
означает, что когда в процессе горения 1 г-атом (12 г) твердого углерода соединяется с 1 молекул газообразного кислорода (32 г), то получается 1 моль (44 г) углекислоты и выделяются в форме тепла и работы 94 050 кал.

Во многих случаях посредством термохимических уравнений вычисляют тепловой эффект таких реакций, для которых непосредственное измерение теплового эффекта опытным путем почему-либо является невозможным. Например, опытным путем нельзя определить теплоту сгорания твердого углерода в окись углерода  $CO$ , потому что при горении углерода всегда образуется некоторое количество углекислоты  $CO_2$ , но измерена теплота сгорания окиси углерода в углекислоту:



Нетрудно видеть, что если это уравнение вычесть из написанного выше уравнения, то получается как раз искомая теплота сгорания

углерода в окись углерода:



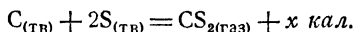
Для реакций, протекающих при неизменности объема, тепловой эффект  $Q_v$ , в точности равен убыли внутренней энергии. Для реакций, протекающих при неизменности давления, тепловой эффект  $Q_p$  равен убыли так называемого «теплосодержания»<sup>1)</sup>.

Поскольку изменение внутренней энергии (так же как и «теплосодержания») определяется конечным и начальным состояниями системы и не зависит от промежуточных стадий процесса, то очевидно, что и *тепловой эффект реакции не зависит от того, на какие промежуточные стадии разделена реакция*. Этот основной закон термохимии был установлен петербургским академиком Гессом в 1840 г. за несколько лет до того, как Роберт Майер и Гельмгольц сформулировали закон сохранения энергии.

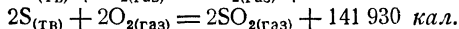
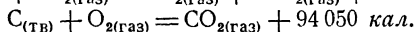
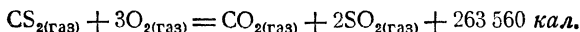
В термохимии чаще всего поступают следующим образом: о п ы т ы м п у т е м определяют *теплоты сгорания различных элементов и их соединений*. Теплоту сгорания соединения вычитают из суммы теплот сгорания элементов, из которых состоит это соединение; таким образом находят *тепловой эффект образования этого соединения из элементов*<sup>2)</sup>.

1) Теплосодержанием называют величину  $U + pv$ .

2) Например, допустим, нас интересует тепловой эффект образования сернистого углерода из твердого углерода и серы:



Чтобы определить  $x$ , берем из термохимических опытных определений теплоты сгорания: 1 моля сернистого углерода, 1 г-атома твердого углерода и 2 г-атомов твердой серы:



Вычитая первое уравнение из суммы двух последующих, или, иначе говоря, вычитая теплоту сгорания сернистого углерода из суммы теплот сгорания  $C$  и  $2S$ , находим искомый тепловой эффект реакции соединения углерода и серы:



Мы видим, что эта реакция эндотермическая: тепловой эффект ее отрицателен.