

величины являются *полными дифференциалами*, т. е. во всех без исключения случаях могут рассматриваться как бесконечно малые приращения функций состояния U, I, P, V, T, \dots Если забыть, что величины типа δQ и δA в общем случае не являются приращениями функций состояния и обращаться с ними как с полными дифференциалами, то можно прийти к грубым ошибкам. Один пример такого рода будет приведен в § 47.

§ 17. Закон Гесса

1. Применим уравнения (16.1) и (16.3) к химическим реакциям. В термохимии *тепловым эффектом реакции называется количество тепла, выделяющееся в этой реакции*. Тепловой эффект реакции называется также *теплотой образования*, если в результате реакции получается какое-либо определенное химическое соединение. Реакция называется *экзотермической*, если она сопровождается выделением тепла, и *эндотермической*, если она идет с поглощением тепла. В первом случае тепловой эффект считается положительным, во втором — отрицательным. Обозначая тепловой эффект реакции буквой W , можно написать $W = -Q$. Если реакция идет при постоянном объеме, то в силу уравнения (16.1)

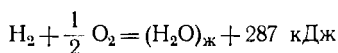
$$W_V = U_1 - U_2 = -\Delta U. \quad (17.1)$$

Индекс V указывает на постоянство объема системы во время реакции. Аналогично, при постоянном давлении из уравнения (16.3) получаем

$$W_P = I_1 - I_2 = -\Delta I. \quad (17.2)$$

Из уравнений (17.1) и (17.2) непосредственно следует, что *тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции*. Это положение было установлено эмпирически в 1840 году русским академиком Г. И. Гессом (1802—1850) еще до открытия первого начала термодинамики, следствием которого оно является. Оно называется *правилом или законом Гесса*. Ясно, что правило Гесса относится либо к реакциям, идущим при постоянном давлении, либо к реакциям при постоянном объеме.

2. Если начальные и конечные продукты реакции все находятся в твердом или жидком состояниях, то обе величины W_V и W_P практически не отличаются одна от другой. Это связано с тем, что объем системы практически остается неизменным, а потому работа, производимая системой против внешнего давления, пренебрежимо мала. Не так обстоит дело в тех случаях, когда среди исходных или конечных продуктов реакции встречаются газообразные. Тогда работа системы против внешних сил сравнима с изменением внутренней энергии во время реакции, и тепловые эффекты W_V и W_P становятся существенно разными. В этих случаях тепловой эффект обычно рассматривают при постоянном давлении. При заданной температуре тепловой эффект реакции W_P очень слабо зависит, а в случае идеальных газов совсем не зависит от величины внешнего давления (разумеется, поддерживаемого постоянным). Если тепловой эффект определен при 25°C и 760 мм рт. ст., то он называется *стандартным*. Значение теплового эффекта указывается в виде слагаемого в правой части уравнения соответствующей химической реакции. Так, уравнение



означает, что при сгорании одного моля газообразного водорода (при 25°C и 760 мм рт. ст.) с образованием одного моля жидкой воды выделяется 287 кДж

тепла. Химические символы H_2 , O_2 и H_2O в уравнениях такого типа указывают не только химический состав и количество соответствующих веществ, но и обозначают их энтальпии (или внутренние энергии, когда реакция идет при постоянном объеме). Предыдущее уравнение означает, например, что сумма энтальпий газообразных водорода и кислорода больше энтальпии образовавшейся жидкой воды на 287 килоджоулей. Для большей определенности принято заключать химический символ твердого вещества в квадратные, жидкого — в круглые и газообразного — в фигурные скобки. Так, $[H_2O]$, (H_2O) и $\{H_2O\}$ означают энтальпии соответственно моля льда, жидкой воды и водяного пара. В этих обозначениях предыдущее уравнение запишется так:

$$\{H_2\} + \frac{1}{2} \{O_2\} = (H_2O) + 287 \text{ кДж.}$$

3. С уравнениями такого типа можно обращаться как с обычными алгебраическими уравнениями. Они очень удобны при термохимических расчетах. Ввиду закона Гесса они позволяют, например, рассчитывать тепловые эффекты таких реакций, которые трудно или невозможно осуществить в чистом виде. Так, теплота образования газообразной окиси углерода из твердого углерода и кислорода не может быть непосредственно измерена по той простой причине, что углерод никогда не сгорает целиком в окись углерода, а всегда с образованием некоторого количества двуокиси. Для ее определения измеряют, во-первых, теплоту полного сгорания твердого углерода и получают

$$[C] + \{O_2\} = \{CO_2\} + 394 \text{ кДж.}$$

Во-вторых, измеряют теплоту сгорания окиси углерода в двуокись:

$$\{CO\} + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO_2\} + 283 \text{ кДж.}$$

Вычитая первое уравнение из второго, находим искомую теплоту образования окиси углерода:

$$[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO\} + 111 \text{ кДж.}$$

§ 18. Теплоемкость

1. *Теплоемкостью тела C называется отношение бесконечно малого количества тепла δQ , полученного телом, к соответствующему приращению dT его температуры:*

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (18.1)$$

Когда масса тела равна единице, теплоемкость называют *удельной* — ее мы будем обозначать малой буквой c . Более удобна *молярная теплоемкость*. Так называют теплоемкость одного моля вещества. Эту величину мы будем обозначать большой буквой C .

Приращение температуры dT не определяет еще полностью того бесконечно близкого состояния, в которое переходит система из заданного состояния. Рассмотрим, например, физически однородное тело, состояние которого полностью определяется двумя параметрами, в качестве которых можно взять объем и температуру. Пусть исходное состояние изображается точкой $M(V, T)$ (рис. 16). Проведем прямую RS , параллельную оси объемов и отстоящую