

Дополнителен материјал за натпреварите по хемија  
за **средно училиште** во организација на СХТМ  
Материјал за **II категорија**

## Термохемија

Термохемијата е дел од физичката хемија кој се занимава со изучување на топлинските ефекти што ги придружуваат хемиските реакции и процесите. Таа во најголема мера се базира на законитостите кои се последица од првиот принцип на термодинамиката. Како резултат на тоа, термохемијата може да се смета како гранка на термодинамиката. Едни од клучните поими во термодинамиката се поимите систем и околина. На пример, реакциониот сад и неговата содржина образуваат *систем*, а хемиските реакции доведуваат до размена на енергија меѓу системот и *околината* (подразбирајќи под околина сè друго освен системот за кој станува збор).

Топлинските ефекти кои настануваат при еден процес или хемиска реакција се разгледуваат од аспект на системот од интерес и како резултат на тоа, кога системот оддава топлина, односно кога од него се одведува енергија во вид на топлина, велиме дека процесот е *еџоџермен*, а промената на количеството топлина ќе има негативна вредност. Од друга страна пак, кога системот апсорбира топлина од околината, процесот се нарекува *ендоџермен*. Тогаш кон системот се доведува енергија во вид на топлина, и според тоа, промената на количеството топлина ќе има позитивна вредност. Конвенцијата на означување е иста и за работата која се врши врз системот (позитивна вредност), како и работата која ја врши системот кон околината (негативна вредност).

При предавањето и примањето топлина од страна на системот, секогаш важи законот за запазување (конзервација) на енергијата.

## Стандардна состојба

Во хемијата важно е да се направи разлика помеѓу стандарда состојба, од една страна и стандардни услови, од друга страна. **Стандардната состојба** се однесува на некоја референтна состојба на супстанците, која се зема по договор. Таа состојба служи за споредба при настанување на определена промена која е предизвикана како резултат на изменување на условите. За да се избегнат забуните кои би настанале при изборот на референтната состојба, во хемијата се почитуваат препораките дадени од IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry – Интернационална унија за чиста и применета хемија). Така, според IUPAC, стандардната состојба се дефинира како состојба на чистата супстанца при стандарден притисок ( $p = p^\circ = 100\,000\text{ Pa} = 1\text{ bar}$ )<sup>1</sup>. За дефинирање на стандардната состојба, IUPAC не препорачува определена температура. Најчесто, термодинамичките параметри на супстанците се задаваат при температура од 25 °C (298,15 K), а поретко и на 0 °C (273,15 K) што е наведено во табелите или во самата ознака за стандарда состојба, како на пример:

---

<sup>1</sup>Сè до 1982 година IUPAC ја препорачувал вредноста за стандарден притисок од 101 325 Pa, односно 1 atm. Потоа, за стандарден притисок е препорачана вредноста од  $1,00000 \cdot 10^5$  Pa, односно 1,00000 bar.

$$\Delta_f H_{298\text{ K}}^{\circ}(\text{AlCl}_3) = -705,63 \text{ kJ/mol}$$

За означување на стандардните вредности на физичките параметри се користи симболот „ $\ominus^2$ “ или едноставно само „ $\circ$ “ како степен запишан веднаш до ознаката за физичката величина.

**Стандардните услови** се однесуваат на состојбата дефинирана преку стандардните вредности за температурата и притисокот. Според препораките на IUPAC овие вредности изнесуваат  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $273,15\text{ K}$ ) и  $10^5\text{ Pa}$  ( $1\text{ bar}$ ).

Постојат и т.н. **стандардни амбиентални услови** кои се дефинирани преку вредностите за температурата и притисокот кои изнесуваат  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $298,15\text{ K}$ ) и  $1,00000 \cdot 10^5\text{ Pa}$  ( $1,00000\text{ bar}$ ), соодветно, а се дефинирани од страна на IUPAC.

Честопати во литературата може да се сретнат и мерења и пресметки кои се правени при така наречените **нормални услови**. Овие услови се дефинирани од страна на NIST (National Institute of Standards and Technology – Национален институт за стандарди и технологија) и се однесуваат на температура од  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $293,15\text{ K}$ ) и притисок од  $101\,325\text{ Pa}$  ( $1\text{ atm}$ ).

	$p$	$T$
1 <b>Стандардна состојба</b>	<b>1,00000 bar</b>	
2 Стандардни услови	1,00000 bar	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $273,15\text{ K}$ )
3 Стандардни амбиентални услови	1,00000 bar	$25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $298,15\text{ K}$ )
4 Нормални услови	101 325 Pa ( $1\text{ atm}$ )	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $293,15\text{ K}$ )

Во дадените проблеми и задачи, ќе бидат разгледувани случаи кои се однесуваат на **стандардната состојба** на супстанците при соодветно зададената температура (најчесто  $298,15\text{ K}$ ) и при тоа ќе бидат користени само препораките од IUPAC.

### Топлински капацитети

Доколку две тела (означени како A и B), изработени од идентичен материјал и загреани на различни температури,  $T_A$  и  $T_B$ , се доведат во меѓусебен контакт преку дијатермички ѕид<sup>3</sup> (Слика 1), а потоа се изолираат од околината со адијабатски ѕид<sup>4</sup>, по извесно време нивната температура ќе се изедначи. Така, рамнотежната (што би претставувала и крајна) температура која ќе ја имаат двете тела, ќе има вредност помеѓу нивните почетни вредности на температурите. Ако масите на двете тела се означат како  $m(A)$  и  $m(B)$ , тогаш рамнотежната температура може да се пресмета преку Тејлоровата (Brook Taylor, 1685–1731) формула:

$$T = \frac{m(A)T(A) + m(B)T(B)}{m(A) + m(B)},$$

од каде што следува:

<sup>2</sup> Овој симбол се нарекува Плимсол (Plimsoll).

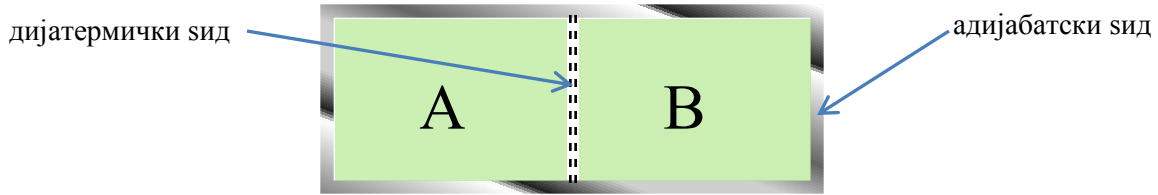
<sup>3</sup> Дијатермичкиот ѕид овозможува размена само на енергија во вид на топлина, но не и на супстанца.

<sup>4</sup> Не дозволува размена ни на енергија, ни на супстанца.

$$m(A) [T - T(A)] = m(B) [T(B) - T]$$

или со преуредување:

$$m(B) [T - T(B)] = -m(A) [T - T(A)]$$



Слика 1. Телата „А“ и „В“ (со температура  $T_A$  и  $T_B$ , соодветно) доведени во меѓусебен контакт преку дијатермички ѕид, изолирани од околината со адијабатски ѕид.

Оваа формулација важи единствено кога двете разгледувани тела се направени од *исти материјал*. Доколку тие се изградени од различни материјали, во изразот е потребно да се внесе и величина која би го карактеризирала својството на материјалот да акумулира топлина, односно неговата способност да складира енергија во вид на топлина:

$$m(B) c_s(B) [T - T(B)] = -m(A) c_s(A) [T - T(A)]$$

Оваа величина е наречена *специфичен топлински капацитет*. Во овој израз, производот од разликата на температурите, масата на системот и специфичниот топлински капацитет, ја дава разменетата топлина која е примена од страна на системот со пониска почетна температура, а е предадена од системот со повисока почетна температура. Разменетото количество топлина се означува со „ $q$ “ и во овој случај е еднакво на:

$$q(A) = m(A) c_s(A) [T - T(A)] \quad \text{и} \quad q(B) = m(B) c_s(B) [T - T(B)],$$

а, поради тоа што  $T > T(A)$  и  $T < T(B)$ , следува дека  $q(A) > 0$  и  $q(B) < 0$ , така што количеството топлина кое е примено од страна на телото А се смета за позитивно, а количеството топлина кое е предадено од телото В се смета за негативно.

Во изразите погоре, производот од масата и специфичниот топлински капацитет, може да се замени со друга вредност која претставува топлински капацитет на телото и се означува како „ $C$ “:

$$C = c_s m$$

така што, запишано во општ облик, за дадено тело:

$$q = m c_s (T_2 - T_1) = C \Delta T$$

Знајќи дека количеството топлина  $q$  се мери во џули (J), единиците мерки за топлинскиот капацитет и за специфичниот топлински капацитет, соодветно, ќе бидат:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad \text{и} \quad c_s = \frac{C}{m} \left[ \frac{\text{J/K}}{\text{kg}} = \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \right]$$

Топлинскиот капацитет претставува количество топлина кое е потребно за да се зголеми температурата на системот за еден келвин. Треба да се помни дека промените на температурата од еден келвин и еден Целзиусов степен се идентични промени. Следствено претходните физички величини може алтернативно да се изразат и преку единиците на Целзиусовата скала.

Освен топлинскиот капацитет и специфичниот топлински капацитет, може да се дефинира и моларен топлински капацитет:

$$C_m = \frac{C}{n} \left[ \frac{\text{J K}^{-1}}{\text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$$

Определувањето на топлинскиот капацитет обично се врши на два начина: при константен притисок или при константен волумен. Како резултат на тоа, и величините кои се дефинираат се наречени топлински капацитет при константен притисок,  $C_p$ , и топлински капацитет при константен волумен,  $C_V$ , соодветно. За мерење на топлинскиот капацитет при константен притисок, се користат садови наречени калориметри, додека за определување на топлинскиот капацитет при константен волумен, се користат садови наречени калориметриски бомби. Соодветно од величините  $C_V$  и  $C_p$ , може да се изведат величините:

- Моларен топлински капацитет при константен притисок:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

- Моларен топлински капацитет при константен волумен:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

- Специфичен топлински капацитет при константен притисок:

$$c_{p,s} = \frac{C_p}{m}$$

- Специфичен топлински капацитет при константен волумен:

$$c_{V,s} = \frac{C_V}{m}$$

### Забелешки:

1. Доколку не е нагласено поинаку во задачата, се смета дека процесите се одвиваат при константен притисок, односно при обични лабораториски услови. При одвивањето на процесите, притисокот останува ист, односно во овој случај тој е еднаков на притисокот во лабораторијата во која се изведува експериментот. Така на пример, кога ќе се зборува за специфичен топлински капацитет, ќе се мисли на специфичен топлински капацитет при константен притисок.
2. Натаму, ќе се смета дека топлинските капацитети се константни и не се функција од температурата, што за најголемиот број разгледувани примери во наведените

температурни интервали е точно (при мал опсег на температурни промени, како и температури кои не се многу високи).

3. Символот што ќе се користи за означување на температурата во Целзиусовата скала е „ $t$ “, додека пак, за означување на апсолутната (термодинамичката) температура е  $T$ .

### Пример 1:

Да се пресмета колкаво количество топлина е потребно за да се загреат 100 g вода од 20 °C на 80 °C, ако се знае дека специфичниот топлински капацитет на водата е 4,184 J/(g °C).

#### Решение:

$$m = 100 \text{ g}$$

$$t_1 = 20 \text{ °C}$$

$$t_2 = 80 \text{ °C}$$

$$c_s(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ J/(g °C)}$$

$$q = ?$$

Со комбинирањето на равенките, кои беа наведени погоре:

$$C = c_s \cdot m \text{ и } C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t},$$

може да се изведе израз за пресметување на количеството топлина:

$$\frac{q}{\Delta t} = c_s \cdot m$$

$$q = c_s \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = c_s \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

Со замена на бројните вредности, се добива:

$$q = 4,184 \text{ J/(g °C)} \cdot 100 \text{ g} \cdot (80 \text{ °C} - 20 \text{ °C})$$

$$q = 25\,104 \text{ J} = 25,104 \text{ kJ}$$

За загревање на 100 g вода од 20 °C на 80 °C, потребни се приближно 24,1 kJ топлина.

### Пример 2:

Колкав е специфичниот топлински капацитет на бензенот, ако за загревање на 10,3 g бензен од 23 °C на 30 °C се трошат 120,4 J топлина? Да се пресмета и моларниот топлински капацитет на бензенот.

#### Решение:

$$m = 10,3 \text{ g}$$

$$t_1 = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$q = 120,4 \text{ J}$$

$$c_s = ?$$

$$C_m = ?$$

$$c_s = \frac{C}{m}, \quad C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{m \Delta t} = \frac{q}{m \cdot (t_2 - t_1)}$$

$$c_s = \frac{120,4 \text{ J}}{10,3 \text{ g} \cdot (30 \text{ }^\circ\text{C} - 23 \text{ }^\circ\text{C})}$$

$$c_s = 1,67 \text{ J/(g }^\circ\text{C)}$$

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{q}{\Delta t \cdot \frac{m}{M}} = \frac{q M}{\Delta t m}$$

$$C_m = \frac{120,4 \text{ J} \cdot 78 \text{ g mol}^{-1}}{7 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 10,3 \text{ g}}$$

$$C_m = 130,25 \text{ J/(mol }^\circ\text{C)}$$

Специфичниот топлински капацитет на бензенот е  $1,67 \text{ J/(g }^\circ\text{C)}$ , а моларниот топлински капацитет е  $130,25 \text{ J/(mol }^\circ\text{C)}$ .

### Пример 3:

Во маслените бањи, парафинот може да се користи како ефикасен медиум за загревање. До која температура ќе се загрее парафинското масло во маслената бања, ако се доведе топлина од  $70 \text{ kJ}$ . Температурата во лабораторијата (и на маслото пред загревањето) била  $19,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , а специфичниот топлински капацитет на парафинот изнесува  $2,13 \text{ kJ/(kgK)}$ . При тоа, во бањата биле ставени  $1,5 \text{ L}$  парафинско масло со густина од  $800 \text{ kg/m}^3$ .

### Решение:

$$q = 70 \text{ kJ}$$

$$t_1 = 19,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$c_s = 2,13 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} = 2,13 \text{ kJ/(kg }^\circ\text{C)}$$

$$V = 1,5 \text{ L} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rho = 800 \text{ kg/m}^3$$

$$t_2 = ?$$

$$c_s = \frac{C}{m}, \quad C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{m \Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{\rho \cdot V \cdot (t_2 - t_1)}$$

$$t_2 - t_1 = \frac{q}{\rho \cdot V \cdot c_s}$$

$$t_2 = t_1 + \frac{q}{\rho \cdot V \cdot c_s}$$

Со замена на бројните вредности во последниот израз, се добива:

$$t_2 = 19,6 \text{ }^\circ\text{C} + \frac{70 \text{ kJ}}{800 \text{ kg/m}^3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 2,13 \text{ kJ/(kg }^\circ\text{C)}}$$

$$t_2 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$$

По доведување на топлина од 70 kJ, температурата на маслото во бањата ќе биде 47 °C.

### Внатрешна енергија и енталпија

Делот од вкупната енергија на системот која не е ни кинетичка ни потенцијалната енергија на системот во целина, се нарекува *внатрешна енергија*. Внатрешната енергија на системите е во врска со движењето на градбените единки, како и со заемодејствата меѓу нив. Така, во неа имаат удел кинетичките енергии на translација, ротација и вибрација на молекулите во случај на флуиди, кинетичката и потенцијалната енергија на осцилирањето на атомите во рамките на молекулите или јонските групи, кинетичките енергии на движење на градбените единки во рамките на делови од атомите, потенцијалните енергии на заемодејство итн. Оттука станува јасно дека (освен во исклучително едноставни случаи, како во случај на моделот на идеален гас) не може да се определи вредноста на внатрешната енергија. Она што всушност се определува е промената на внатрешната енергија при промена на условите во кои се наоѓа системот. Внатрешната енергија се означува со латинската буква „ $U$ “ и како и другите видови енергија, единицата мерка е џул (J).

Во случај на т.н. *хидростатички систем* (систем во кој единствената можна работа што може да се изврши е работата која се врши за сметка на промената на волуменот), промената на внатрешната енергија може да се запише како збир од количеството топлина и извршената работа (за конвенцијата во однос на знаците беше напишано погоре):

$$\Delta U = q + \Delta W$$

Извршената работа може да се запише со изразот:

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

од каде што:

$$\Delta U = q - p\Delta V$$

За процесите кои се одвиваат при константен волумен, почетната и крајната вредност на волуменот се еднакви, така што промената на волуменот е нула, односно  $\Delta V = 0$ , од каде што промената на внатрешната енергија (се работи, како што рековме, за хидростатички систем) едноставно може да се запише како:

$$\Delta U = q, \text{ при } V = \text{const.}$$

Или покомпактно:

$$\Delta U = q_V$$

Ако се замени ова равенство во изразот за топлинскиот капацитет при константен волумен, ќе се добие изразот:

$$C_V = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q_V}{\Delta T}$$

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

За процесите кои се одвиваат при константен притисок, во изразот за внатрешната енергија величината  $p$  може да „влезе“ под знакот  $\Delta$  како резултат на тоа што притисокот има константна вредност, па се добива:

$$\Delta U = q - \Delta(pV)$$

$$\Delta U + \Delta(pV) = q, \text{ при } p = \text{const.}$$

$$\Delta(U + pV) = q, \text{ при } p = \text{const.}$$

Вредноста  $U + pV$  под знакот  $\Delta$  претставува *енџалпија* на системот и се бележи со ознаката  $H$ :

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = q, \text{ при } p = \text{const.}$$

или покомпактно:

$$\Delta H = q_p$$

Врз основа на ова равенство, изразот за топлинскиот капацитет при константен притисок, го добива обликот:

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Енталпијата е адитивна величина, па така, може да се запише изразот:



$$H = \sum_i H_i$$

што во превод значи дека енталпијата на системот е збир од енталпиите на неговите одделни делови.

Знаејќи дека моларните величини се добиваат ако соодветната величина се подели со количеството супстанца, за моларната енталпија може да се запише:

$$H_{m,i} = H_i/n_i, \text{ од каде: } H_i = H_{m,i}n_i$$

$$H = \sum_i H_{m,i} \cdot n_i$$

Соодветно,

$$\Delta H = \sum_i H_{m,i} \cdot \Delta n_i$$

Ако промената на количеството супстанца се претстави преку досегот на реакцијата:  $\Delta \xi = \Delta n_i/\nu_i$ , а  $\Delta n_i = \Delta \xi \nu_i$ , каде што  $\nu_i$  се однесува на соодветните стехиометриски коефициенти, следува:

$$\Delta H = \sum_i H_{m,i} \cdot \Delta \xi \cdot \nu_i$$

$\Delta \xi$  како величина која е константна за дадена реакција, може „да излезе“ пред знакот за сумирање:

$$\Delta H = \Delta \xi \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

Величината:

$$\frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \Delta_r H$$

се нарекува реакциона енталпија.

$$\Delta_r H = \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

Во случај кога се работи при стандарден притисок ( $p = p^\ominus = 1,00000 \text{ bar}$ ), реакционата енталпија се нарекува стандардна реакциона енталпија и се означува како:

$$\Delta_r H^\ominus = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

По договор, земено е дека вредноста на стандардната моларна енталпија  $\Delta H_m^\ominus$  на простите супстанци во нивната стандардна состојба при стандарден притисок е еднаква на нула, при било која вредност за температурата. Така, во случај кога стандардната моларна

енталпија на простите супстанции е нула, стандардната моларна енталпија на соединенијата при нивно образување од простите супстанции, станува еднаква на стандардната енталпија на образување (формирање) само во случај кога стехиометрискиот коефициент на продуктот е еднаков на единица.

На пример, при образување вода од водород и кислород според хемиската равенка:



изразот за определување на стандардната реакциона енталпија може да се запише како:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{m,i}^\ominus$$

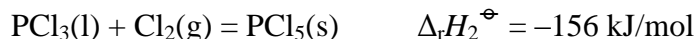
$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus = \Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_m^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\Delta H_m^\ominus(\text{O}_2)$$

Како резултат на тоа што  $\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2) = 0$  и  $\Delta H_m^\ominus(\text{O}_2) = 0$ , следува дека:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O})$$

### Пример 1:

Да се пресмета стандардната енталпија на образување на  $\text{PCl}_5$ , врз основа на дадените термохемиски равенки:



$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) = ?$$

$$\Delta_r H_1^\ominus = 4 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3) - 6 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\ominus(\text{P}_4)$$

$$\Delta_r H_1^\ominus = 4 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3) = \Delta_r H_1^\ominus / 4$$

$$\Delta_r H_2^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) - \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_r H_2^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) - \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) = \Delta_r H_2^\ominus + \Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) = \Delta_r H_2^\ominus + \Delta_r H_1^\ominus / 4$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) = -156 \text{ kJ/mol} + \frac{-1148 \text{ kJ/mol}}{4}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{PCl}_5) = -443 \text{ kJ/mol}$$

Стандардната енталпија на образување на фосфор(V) хлорид изнесува  $-443 \text{ kJ/mol}$ .

## Топлински капацитет при константен притисок и топлински капацитет при константен волумен

Топлинскиот капацитет при константен притисок и топлинскиот капацитет при константен волумен кај цврстите супстанции и кај течностите, имаат вредности кои се разликуваат незначително како резултат на тоа што при промена на температурата, нивниот волумен обично подлежи на занемарливо мали промени. За разлика од нив, кај гасовите постои значително поголема зависност меѓу температурата и волуменот. Како резултат на тоа, постои разлика и меѓу топлинските капацитети мерени при константен притисок и при константен волумен. За да се пресмета разликата меѓу  $C_p$  и  $C_V$ , кај идеалните гасови, се поаѓа од изразите кои беа запишани погоре:  $C_p = \Delta H/\Delta T$  и  $C_V = \Delta U/\Delta T$ .

Ако се постави разликата:

$$C_p - C_V = \frac{\Delta H}{\Delta T} - \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

и наместо  $\Delta H$ , се замени  $\Delta U + p \Delta V$

$$C_p - C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{p \Delta V}{\Delta T} - \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

се добива:

$$C_p - C_V = \frac{p \Delta V}{\Delta T}$$

Потоа, се запишува равенката за состојбата на идеален гас (Клапејроновата равенка) при константен притисок:

$$p \Delta V = nR \Delta T$$

од каде што се добива:

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{nR}{p}, \quad \text{при } p = \text{const.}$$

Овој израз се заменува во изразот за разликата меѓу топлинските капацитети:

$$C_p - C_V = p \cdot \frac{nR}{p}$$

$$C_p - C_V = nR$$

Ако овој израз, од двете страни се подели со вредноста за количеството супстанца, наместо топлинските капацитети при константен притисок и волумен, ќе фигурираат моларните топлински капацитети при константен притисок и волумен:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

Од тука се гледа дека  $C_{p,m} > C_{V,m}$ .

## Хесов закон

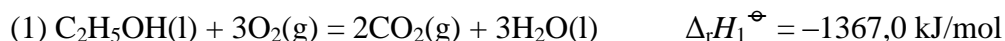
Не секое соединение може да се добие директно од елементите од кои е составено. Во некои случаи, и покрај тоа што таквиот начин на добивање е можно да се спроведе, сепак постојат определени пречки кои не дозволуваат експериментално да се определат и пресмета вредноста за топлинскиот ефект. Во таков случај, се пристапува кон посредно определување на вредноста за  $\Delta_r H^\ominus$  или за  $\Delta H$ . Можноста за ваквиот начин за пресметување се базира на примената на Хесовиот (Герман Иванович Хес, 1802–1850) закон, кој гласи:

**„При премин на системот од една состојба во друга, ослободеното или апсорбирано количество топлина нема да зависи од патот на реакцијата. Тоа ќе биде еднакво независно од тоа дали реакцијата се одвива во еден или во повеќе степени“**

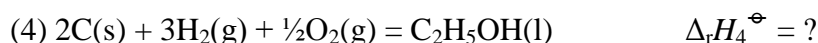
Согласно Хесовиот закон, со хемиските равенки може да се оперира на ист начин како со алгебарските. Тие (поточно стехиометриските коефициенти на реактантите и продуктите) може да се собираат, одземаат, множат или делат со константа или меѓусебно, сè со цел да се стигне до крајната равенка која ја претставува равенката на реакција на образување на бараното соединение. При тоа, сите операции кои се извршиле врз хемиските равенки, треба да се извршат и врз соодветните стандардни реакциони енталпии.

### Пример 1:

Врз основа на дадените термохемиски равенки:



да се пресмета стандардната реакциона енталпија на реакцијата дадена со равенката:



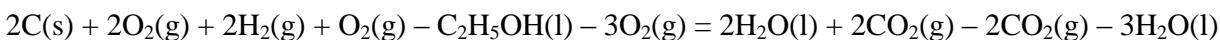
### Решение:

Пристапот за решавање на задачите од овој тип, може да биде различен, но сепак решението што ќе се добие, мора да биде исто. Еден од начините е да се утврди кои супстанции се реактанти и продукти за конечната равенка, па според тоа, тие да се лоцираат во појдовните равенки со чие комбинирање би се добила конечната. Во конкретната задача, од равенката на реакцијата под број 4, се гледа дека реактанти се јаглерод, кислород и водород кои ги има во втората и третата равенка. Затоа што стехиометрскиот коефициент пред јаглеродот е 2, добро би било втората равенка да се помножи со бројот 2 пред да се додаде на првата. Како резултат на тоа што етанолот се јавува како продукт во

четвртата равенка, а е реактант во првата, добро би било оваа равенка (првата) да се одземе од останатите две. На тој начин се овозможува етанолот да има негативен предзнак како реактант, но кога ќе се префрли на десната страна, предзнакот ќе биде позитивен. Значи, она што треба да се направи на равенките е:

$$2 \cdot (2) + (3) - (1)$$

или



Откако ќе се извршат математичките операции собирање, одземање и множење на соодветните стехиометриски коефициенти, се добива:

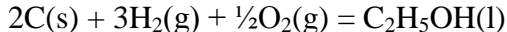


Како резултат на тоа што во конечната равенка не треба да фигурира водата, а треба да се појави  $\frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$ , третата равенка се дели со два и се додава на претходно добиената:

$$2 \cdot (2) + (3) - (1) + (3)/2$$



И конечно се добива:



а тоа е она што се бара. Значи, стандардната реакционна енталпија на оваа реакција може да се добие на следниов начин [според  $2 \cdot (2) + (3) - (1) + (3)/2$ ]:

$$\Delta_r H_4^\ominus = 2 \cdot \Delta_r H_2^\ominus + \Delta_r H_3^\ominus - \Delta_r H_1^\ominus + (\Delta_r H_3^\ominus)/2$$

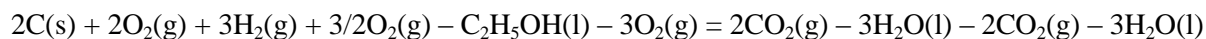
Односно со стандардните реакциони енталпии се постапува на ист начин како што се прави со самите равенки:

$$\Delta_r H_4^\ominus = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) - 571,7 \text{ kJ/mol} + 1367,0 \text{ kJ/mol} - (571,7 \text{ kJ/mol})/2$$

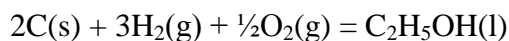
$$\Delta_r H_4^\ominus = -277,6 \text{ kJ/mol}$$

Задачата може да се реши (осмисли) и така што истовремено ќе се внимава, не само на идентификацијата на реактантите и продуктите туку и на нивните стехиометриски коефициенти. Согласно тоа, освен што треба да се соберат втората и третата равенка, тие треба соодветно да се помножат со 2 (заради стехиометрискиот коефициент пред јаглеродот) и со  $3/2$  (заради стехиометрискиот коефициент пред водородот), затоа што јаглеродот и водородот се јавуваат само во втората и третата равенка и нивното потекло во конечната равенка може да биде само од овие две равенки. На овој начин би се добило:

$$2 \cdot (2) + 3/2 \cdot (3) - (1)$$



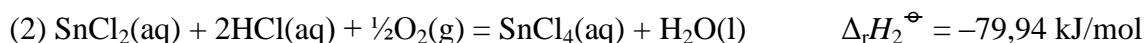
што директно води до решението:



Ако се постапи на ист начин со реакционите енталпии, ќе се добие иста вредност.

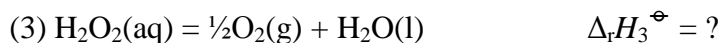
### Пример 2:

Да се определи стандардната реакциона енталпија за разложување на водород пероксид врз основа на термохемиските равенки:

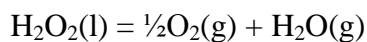
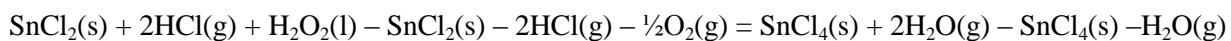


### Решение:

Прво треба да се постави равенката која треба да се добие. Разложувањето на водород пероксидот може да се прикаже со равенката:



Очигледно, наједноставно е од првата равенка да се одземе втората. На тој начин водород пероксидот ќе остане како реактант:



$$\Delta_r H_3^\ominus = \Delta_r H_1^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus$$

$$\Delta_r H_3^\ominus = -94,00 \text{ kJ/mol} - (-79,94 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H_3^\ominus = -14,06 \text{ kJ/mol}$$