

## Энталпия

Химические процессы протекают с выделением (экзотермические "-") или с поглощением (эндотермические "+") тепла. Количество выделенной или поглощенной теплоты наз. тепловым эффектом реакции, при  $P = \text{const}$  - изменением энталпии реакции.

Энталпия - характеристическая функция - изобарно-изоэнтропийный потенциал:

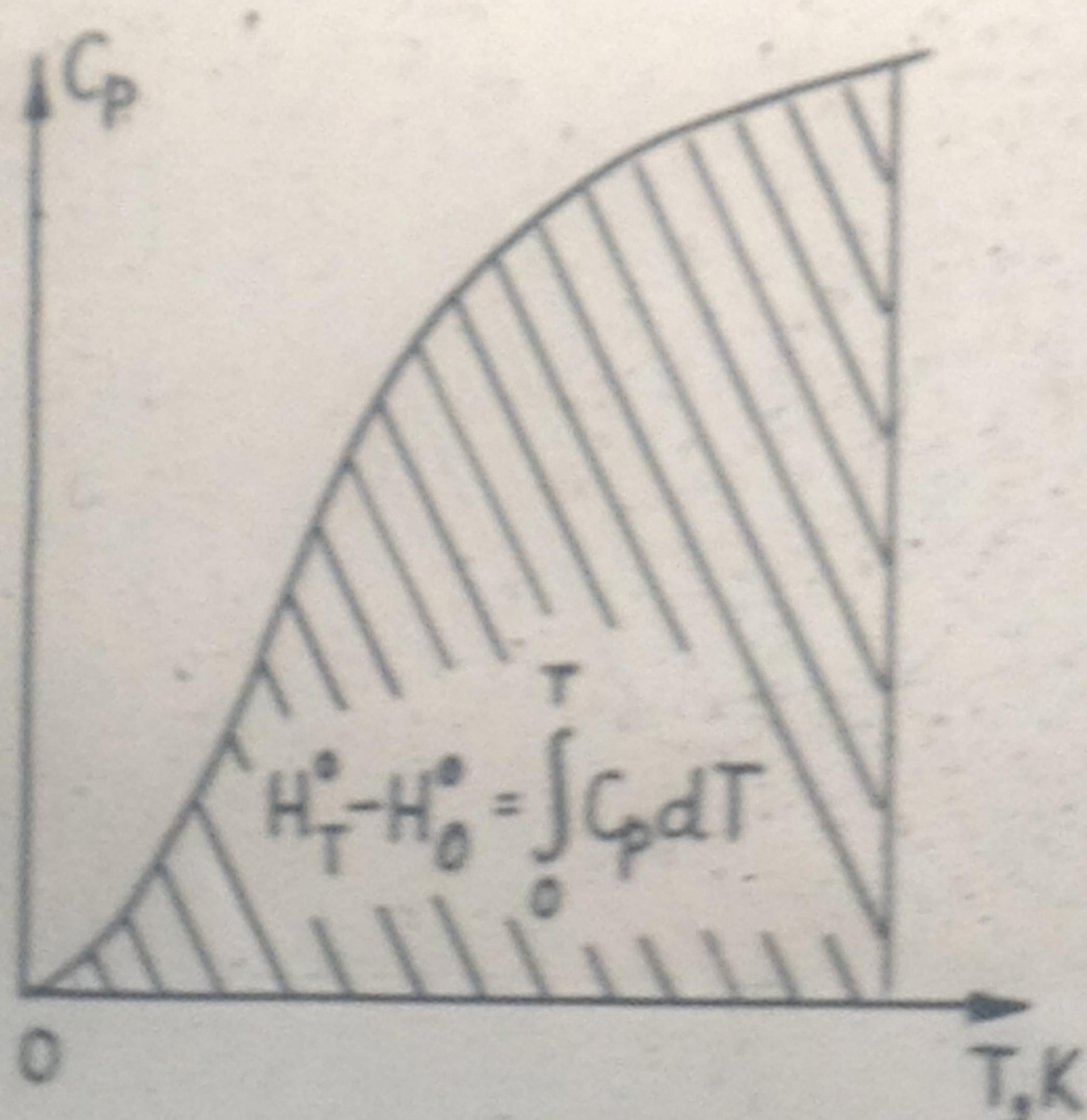
$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dm_i.$$

При  $P$  и  $m_i = \text{const}$   $dH = TdS$ ,

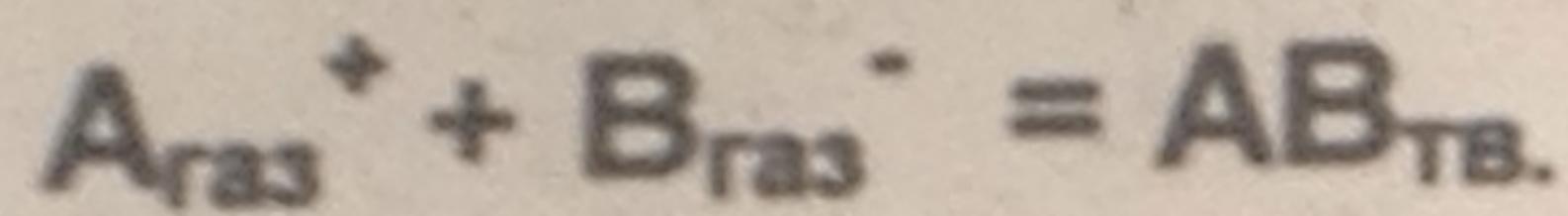
т.к.  $dS = C_p dT/T$ , то  $dH = C_p dT$ ,

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p dT, \text{ где } H_T^\circ \neq 0 \text{ (при } T=0 \text{ K).}$$

Величина  $H_T^\circ - H_0^\circ$  определяется графическим интегрированием:

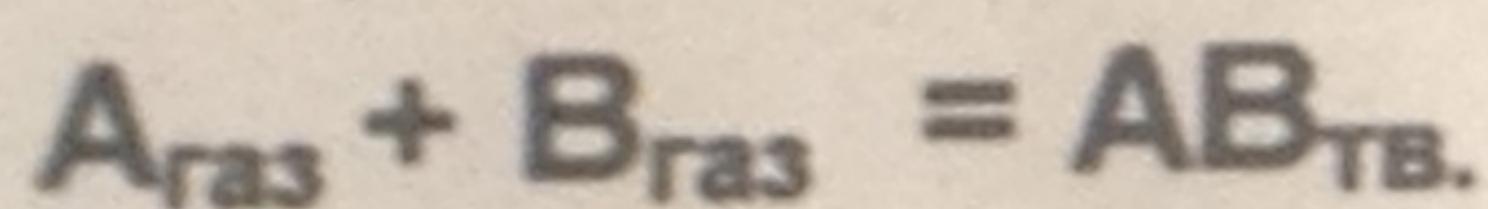


Энергию кристаллической решетки минерала принято определять, исходя из реакций разложения минерала или на разреженный ионный газ:



$$\Delta H_i^\circ = \Delta G_i^\circ = -U_0$$

( $U_0$  - энергия решетки в узком смысле), или на газ, состоящий из нейтральных атомов:



$$\Delta H_a^\circ = \Delta G_a^\circ = -E_0$$

( $E_0$  - энергия атомизации).

Энергетический эффект реакций можно отнести за счет химических связей в кристалле и отождествлять с энергией ионных и атомных кристаллических решеток при  $T=0$  К, т.к. в разреженном газе химические связи между ионами и нейтральными атомами пренебрежимо малы:

при  $T=0$  К  $\Delta H_0^\circ = \Delta G_0^\circ$ , т.к.  $T\Delta S_0^\circ = 0$ .

Но при  $T>0$  К энергия кристаллической решетки не равна энталпии и определяется величиной  $\Delta G$ :

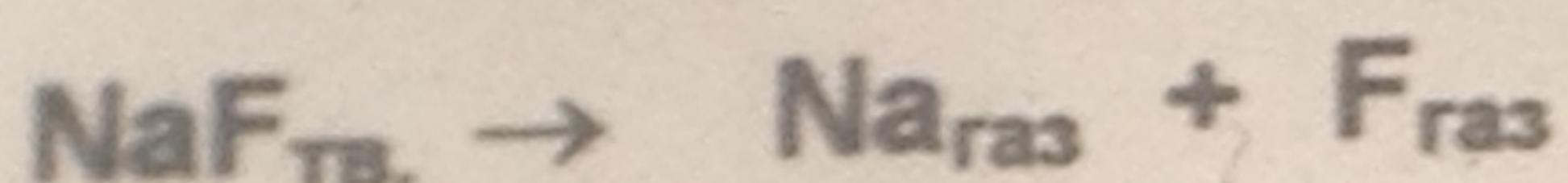
$$\Delta G_i = -U_T \quad \text{и} \quad \Delta G_a = -E_T.$$

С повышением температуры от 0 К энергия и соответствующая прочность кристаллических решеток понижается.

- 21 -

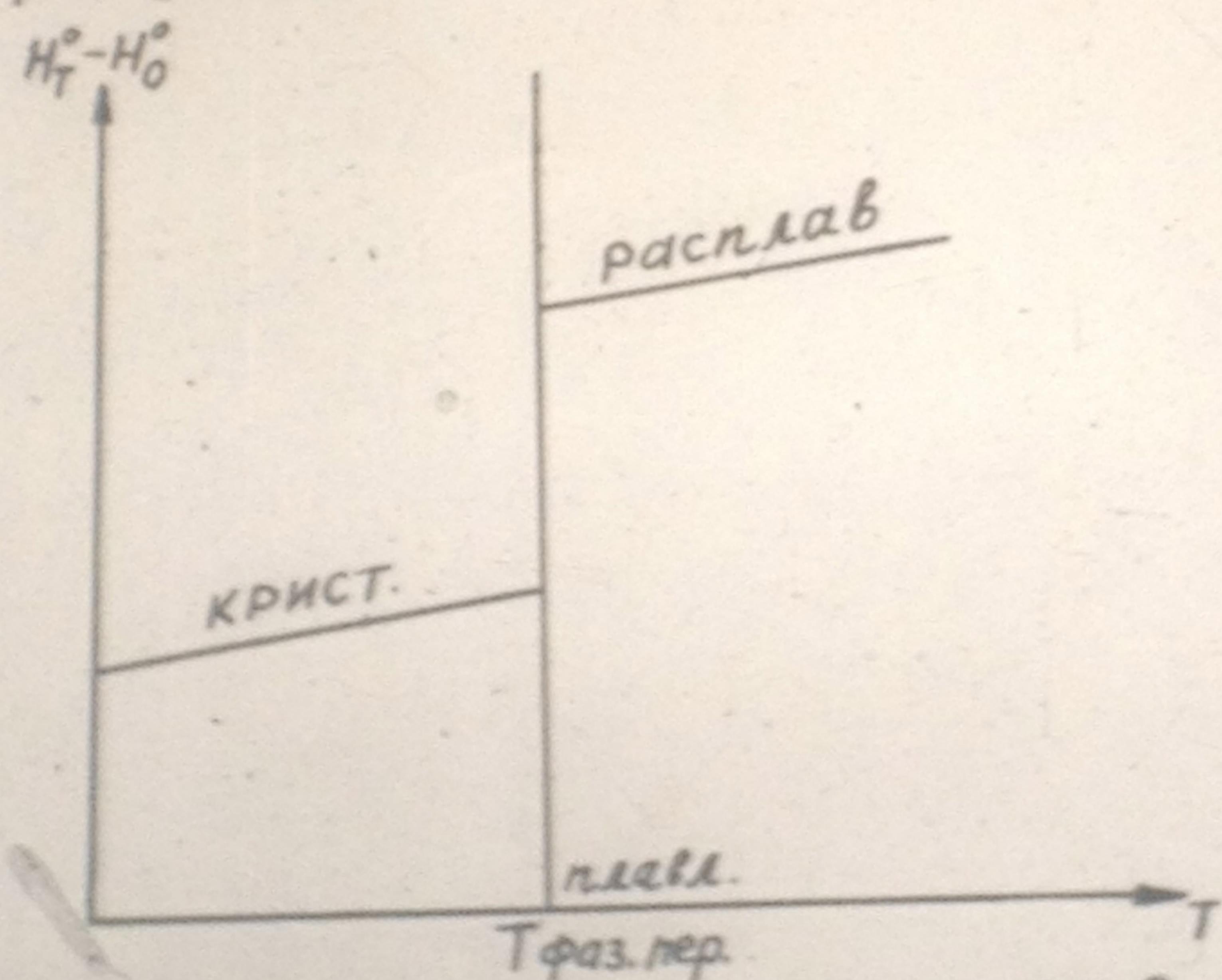
Полная упорядоченность структур при  $T=0$  К отвечает максимальной прочности кристаллических решеток.

Показано, что реакцией атомизации типа:



полностью определяется величина  $U_0$  - энергия кристаллической решетки.

Величина  $H_T^\circ - H_0^\circ$  почти не зависит от температуры, хотя  $C_p$  возрастает.



Поэтому можно принять, что величина  $H_T^\circ - H_0^\circ$  определяет прочность химических связей, т.е. энергию кристаллической решетки. Энергия кристаллической решетки - важная характеристика минералов, однако связь ее с термической устойчивостью не является простой и однозначной.

## Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояния исходных веществ и продуктов реакции (формулировка закона).

Из закона вытекает:

- 1) Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ, т.е.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum v_i \Delta H_f(\text{прод.}) - \sum v_i \Delta H_f(\text{исх.})$$

- 2) Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот растворения (или сгорания), взятой с обратным знаком, т.е.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum v_i \Delta H_{\text{раств.}}(\text{исх.}) - \sum v_i \Delta H_{\text{раств.}}(\text{прод.})$$

- 3) Тепловой эффект реакции разложения равен, но противоположен по знаку тепловому эффекту реакции образования.

## Зависимость энталпии реакции от температуры (уравнение Кирхгоффа):

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum v_i C_{p,i} dT = \Delta H_T + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

В небольшом интервале температур можно считать, что при  $\Delta C_p = \text{const}$

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

В широком температурном интервале величина  $\Delta C_p$  является переменной, зависимости  $C_p(T)$  обычно выражены эмпирическими степенными рядами, например, Майера - Келли:  $C_p = a + bT - cT^2$ . Уравнение Кирхгоффа приобретает вид:

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

• В некоторых справочных изданиях приводятся значения приращений энталпий (теплосодержаний) минералов и неорганических веществ:  $H_T^\circ - H_{298.15}^\circ$ .

Т.к.  $H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = \int_{298.15}^T C_p dT,$

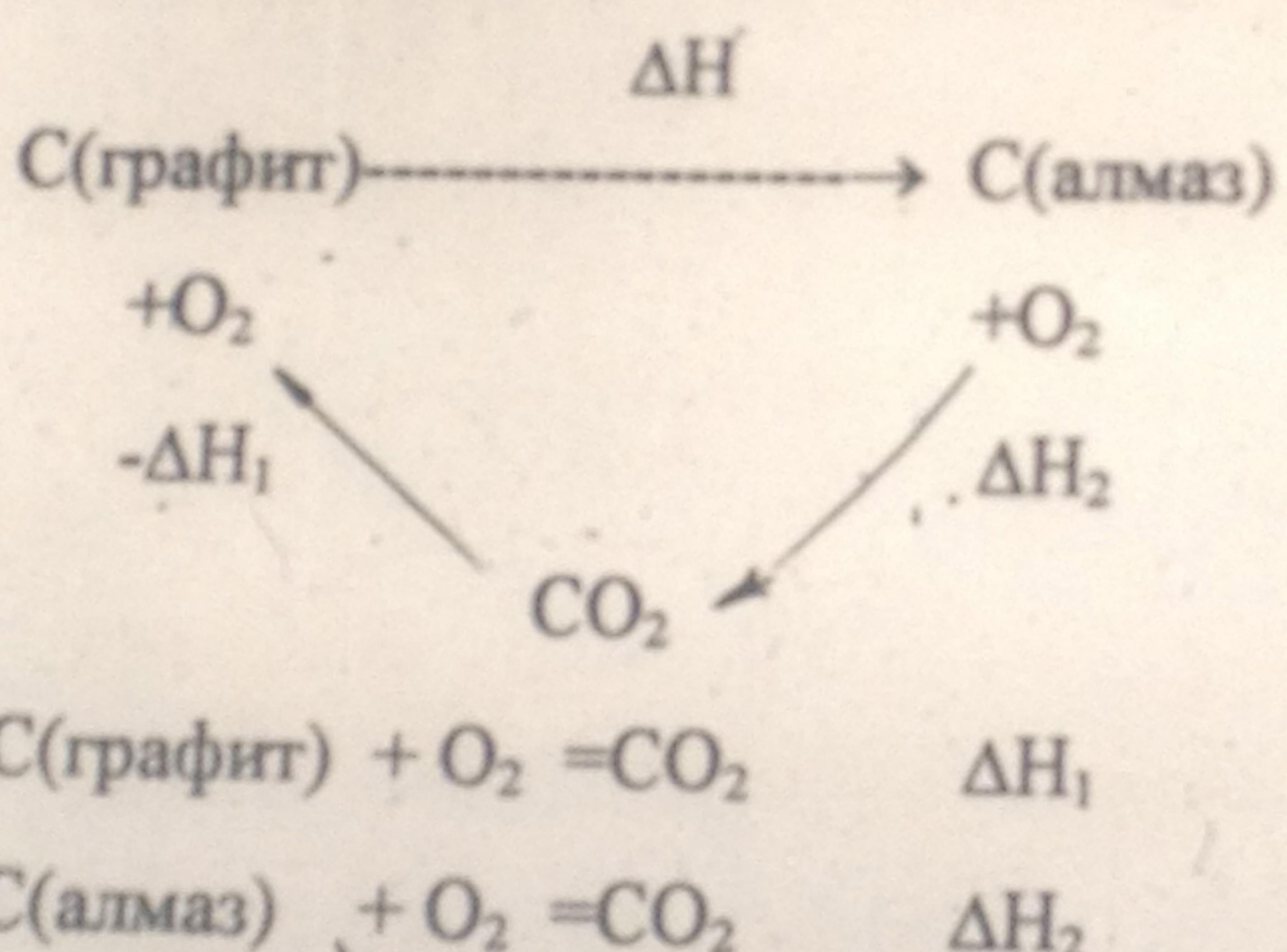
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \sum v_i (H_T^\circ - H_{298.15}^\circ)_i.$$

## Методы определения энталпий реакций

Экспериментальное определение энталпий реакций образования минералов, кристаллизации, полиморфных превращений, процессов упорядочения проводится следующими методами:

### 1) Метод сжигания

Пример: определение энталпии полиморфного превращения графит  $\rightarrow$  алмаз

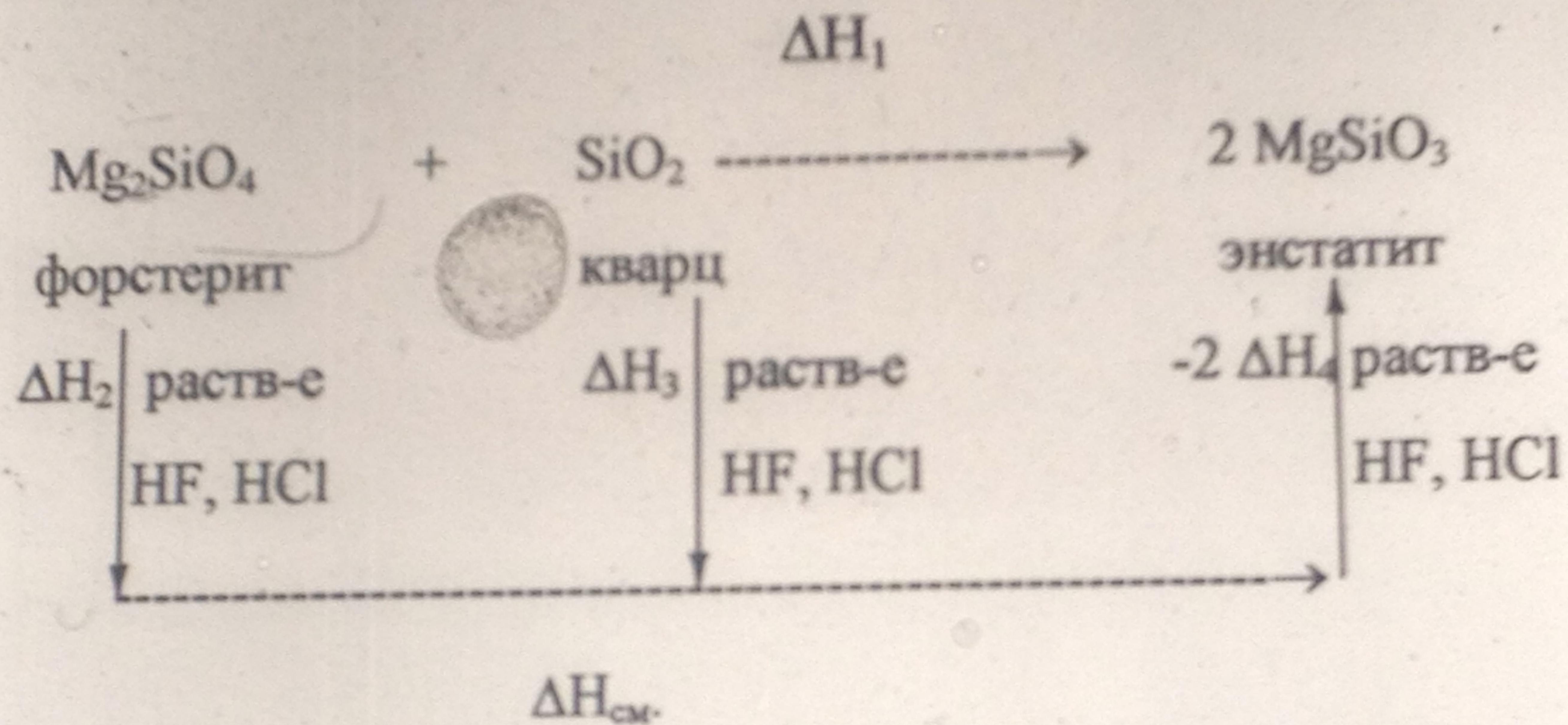


Согласно закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H + \Delta H_2 - \Delta H_1 &= 0 \\ \Delta H &= \Delta H_1 - \Delta H_2 \end{aligned}$$

## 2) Метод растворения

Пример: определение энталпии реакции:



$\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$  - энталпии растворения,  $\Delta H_1$  - энталпия образования энстатита из кварца и форстерита,  
 $\Delta H_{\text{см.}}$  - энталпия смешения, для бесконечно разбавленного раствора равная 0. Цикл замкнут:  $\sum_i \Delta H_i = 0$ ,

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - 2 \Delta H_4.$$

## 3) Расчетные методы определения энталпий образования:

1. Методы сравнительного расчета.
2. Расчет из данных Р-Т равновесий.