

Министерство образования Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В.Плеханова
(технический университет)

И.И.ИВАНОВ, П.Н.ДЕВЯТКИН

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Сборник задач

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2004

УДК 541.123 (075.80)
ББК 24.5
И20

Изучение раздела общей и физической химии «Химическая термодинамика» имеет важное значение для студентов и магистрантов металлургических, экологических и геологических специальностей. Настоящий сборник может быть также полезен аспирантам специальности «Металлургия черных, цветных и редких металлов». Эти обстоятельства предопределили содержание сборника и набор задач для самостоятельного решения.

Значительная часть сборника посвящена рассмотрению термодинамических аспектов различных систем и процессов, что помогает приучить студентов к исследованию реальных систем.

Авторы выражают глубокую признательность заведующему кафедрой общей и физической химии, доктору химических наук, профессору Д.Э.Чирксту за весьма ценные замечания при рецензировании и редактировании рукописи.

Научный редактор проф. *Д.Э.Чиркст*

Рецензенты: кафедра общей, неорганической и физической химии Санкт-Петербургского государственного университета кино и телевидения; доцент *С.С.Потёмин* (Санкт-Петербургский государственный университет).

Иванов И.И.

И20. Физическая химия. Химическая термодинамика: Сборник задач / И.И.Иванов, П.Н.Девяткин. Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). СПб, 2004. 66 с.

ISBN 5-94211-167-7

УДК 541.123 (075.80)
ББК 24.5

ISBN 5-94211-167-7

© Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В.Плеханова, 2004 г.

1. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Термодинамика – наука, изучающая закономерности процессов, сопровождающихся взаимным превращением различных видов энергии. Термодинамический метод широко используется при исследовании самых разнообразных систем, в том числе геологических, металлургических, обогатительных и др. Этот метод позволяет определить количественные соотношения при превращении различных видов энергии, установить возможность протекания данного процесса и его глубину, т.е. равновесное состояние, до которого он может протекать в данных условиях.

Простейшей термодинамической системой является идеальный газ, представляющий собой совокупность бесконечно большого числа исчезающе малых частиц (т.е. материальных точек), находящихся в непрерывном беспорядочном движении и не взаимодействующих между собой. По физическим свойствам им подобны разбавленные растворы и газы при малых давлениях и высоких температурах.

Параметрами идеальных газов является давление P , объем V и температура T , а объединяет эти параметры уравнение состояния (уравнение Менделеева – Клапейрона)

$$PV = nRT = (m/M)RT, \quad (1.1)$$

где n – число молей; m – масса; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

В разных системах единиц значения этой постоянной различны: $R = 8,314$ Дж/(моль·К), $R = 1,987$ кал/(моль·К), $R = 0,082$ атм·л/(моль·К).

Свойства идеального газа коллигативны, т.е. зависят только от числа частиц, а не от их особенностей. Поэтому уравнение со-

стояния справедливо для любой совокупности частиц. Это может быть совокупность молекул различных газов с числом молей $n_1, n_2, n_3 \dots$ и парциальными давлениями $P_1, P_2, P_3 \dots$. Тогда общее давление по закону Дальтона

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i.$$

Уравнение состояния для любого газа имеет вид

$$P_i V = n_i R T, \quad (1.2)$$

а для всей совокупности газов:

$$P V = \sum n_i R T. \quad (1.3)$$

Из уравнений (1.2) и (1.3) следует, что парциальное давление газа пропорционально его молярной доле:

$$P_i = P n_i / \sum n_i. \quad (1.4)$$

Для систем, образованных в результате изменения числа частиц (процессов диссоциации или ассоциации) от исходного числа молей (n_0) до конечного ($\sum n_i$), относительное изменение числа частиц в системе

$$i = \sum n_i / n_0.$$

Тогда уравнение состояния принимает вид:

$$P V = i n_0 R T. \quad (1.5)$$

Измерив параметры системы P, V, T и зная n_0 , можно вычислить

$$i = P V / (n_0 R T). \quad (1.6)$$

По найденному значению i судят о характере процесса:

- если $i > 1$, произошла диссоциация;
- если $i < 1$, произошла ассоциация;
- при $i = 1$, число частиц в системе не изменилось.

Коэффициент i можно вычислить и иным путем. При диссоциации или ассоциации масса системы m остается неизменной, меняется только молярная масса от $M_{исх}$ до $M_{кон}$. Следовательно, меняется число молей от $n_0 = m / M_{исх}$ до $\sum n_i = m / M_{кон} = m / M_{эксп}$ соответственно

$$i = \sum n_i / n_0 = M_{\text{исх}} / M_{\text{кон}} = M_{\text{исх}} / M_{\text{экср}},$$

где $M_{\text{экср}}$ – молярная масса, полученная в результате процесса диссоциации.

По значению i можно вычислить степень диссоциации или ассоциации соответственно

$$\alpha = (i - 1)/(z - 1); \quad \beta = (1 - i)z'/(z' - 1), \quad (1.7)$$

где z – число частиц, образующихся при диссоциации одной частицы; z' – число частиц, объединяющихся при ассоциации в одну частицу.

Уравнение состояния идеального газа может быть использовано для определения различных свойств реальных систем, подобных идеальным газам.

Размерности исходных и конечных параметров, например при использовании уравнения Менделеева – Клапейрона, принимать следующие: $R = [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = [\text{Н} \cdot \text{м}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$; $T = [\text{К}]$; $P = [\text{Н}/\text{м}^2]$; $V = [\text{м}^3]$; $n = [\text{моль}]$.

Пример 1.1. Определить, какой объем углекислого газа можно получить при обжиге 1 кг кальцита чистотой 90 % при температуре 600 °С и давлении 1 атм. Считать, что диссоциации CO_2 в этих условиях практически не происходит.

Решение. По уравнению состояния идеального газа (1.1) следует

$$V = mRT/(PM). \quad (1.8)$$

При обжиге кальцита происходит реакция



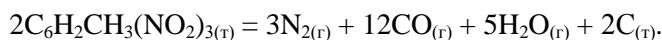
При протекании реакции до конца, число молей углекислого газа равно числу молей разложившегося CaCO_3

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaCO}_3}/M_{\text{CaCO}_3}.$$

Молярная масса кальцита $M_{\text{CaCO}_3} = 100,0$ г/моль, тогда согласно уравнению (1.8) получим

$$V_{\text{CO}_2} = 900 \cdot 8,31 \cdot 873 / 100,0 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 0,644 \text{ м}^3.$$

Пример 1.2. Баллон емкостью 10^{-3} м^3 выдерживает давление 20,26 МПа. Какое наименьшее количество тротила необходимо для взрыва сосуда, если температура взрыва $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ и разложение тротила протекает по реакции



Решение. При взрыве тротила из каждой его молекулы получается 10 молекул газообразных веществ и остается одна молекула твердого углерода. Рассматривая эту реакцию как реакцию диссоциации, следует считать $z = 10$. Молярная масса тротила $M = 227 \text{ г/моль}$. Из уравнений (1.1), (1.5) и (1.7) получим массу тротила

$$m = PVM/zRT = 200 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 227 / 10 \cdot 8,31 \cdot 2773 = 19,96 \text{ г}.$$

Пример 1.3. При нагревании пары воды диссоциируют по уравнению $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. При температуре $2227 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 101,3 кПа 1 л равновесной фазы имеет массу 0,080 г. Вычислить степень термической диссоциации воды в этих условиях и парциальное давление всех газообразных веществ.

Решение. При диссоциации суммарная масса веществ остается неизменной. Следовательно, исходное число молей можно вычислить, разделив массу равновесной фазы на молярную массу воды. По уравнению (1.6) найдем

$$i = PVM/mRT = 1 \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} / 0,085 \cdot 8,31 \cdot 2500 = 1,033.$$

Степень диссоциации H_2O

$$\alpha = (i - 1)/(z - 1) = (1,033 - 1)/(1,5 - 1) = 0,033/0,5 = 0,066.$$

Чтобы по уравнению (1.4) рассчитать равновесное парциальное давление газов, нужно знать равновесное число молей для составляющих реакции диссоциации и общее число молей:

$$n_{\text{H}_2} = n_0\alpha; \quad n_{\text{O}_2} = 0,5n_0\alpha; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = n_0(1 - \alpha); \quad \sum n_i = n_0(1 + 0,5\alpha).$$

Теперь вычислим равновесное парциальное давление газов:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P(1 - \alpha)/(1 + 0,5\alpha) = 1,013 \cdot 10^5 (1 - 0,066)/(1 + 0,033) = 0,916 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_{\text{H}_2} = \alpha P / (1 + 0,5\alpha) = 0,066 \cdot 1,013 \cdot 10^5 / (1 + 0,033) = 0,065 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_{\text{O}_2} = \alpha P / 2(1 + 0,5\alpha) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,033 / 2(1 + 0,033) = 0,033 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Задача 1.1. В сосуде емкостью 50 м^3 содержится 140 кг CO и 20 кг H_2 при температуре 300 К . Выразить состав газа в массовых и объемных долях, определить общее давление в сосуде и парциальное давление каждого газа, плотность смеси газов при данных и нормальных условиях.

Задача 1.2. Газ дуговых анодных печей при температуре 1173 К и давлении 800 мм рт.ст. , состоящий (по объему) из 20% оксида углерода, 35% диоксида углерода, 15% паров воды и 30% азота, занимал объем $866,1 \text{ м}^3$. Найти массу газа.

Задача 1.3. Газ вертикальных конвертеров при нормальных условиях состоит из 70% диоксида серы, 20% азота и 10% кислорода (по объему). Какой объем займет этот же газ массой 299 кг при нагреве его до температуры 1473 К и сжатии его при давлении 1013 кПа .

Задача 1.4. Найти плотность атмосферного воздуха при температуре 373 К и давлении 500 кПа . Состав атмосферного воздуха (по объему) принять следующим: $19,5 \%$ кислорода, $79,5 \%$ азота и 1% аргона.

Задача 1.5. Найти объем, который займут $999,3 \text{ кг}$ атмосферного воздуха при температуре $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 600 мм рт.ст. Состав атмосферного воздуха (по объему) принять следующим: 18% кислорода, 78% азота, 3% диоксида углерода и 1% аргона.

Задача 1.6. При каком давлении 100 кг атмосферного воздуха займут объем 1 см^3 , если температура составляет 5000 К .

Задача 1.7. Баллон емкостью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ выдерживает максимальное давление $50,65 \text{ МПа}$. Какое наименьшее количество тротила может разорвать баллон, если температура при взрыве 3273 К и разложение протекает по реакции: $2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_{3(s)} = 3\text{H}_{2(g)} + 12\text{CO}_{(g)} + 5\text{H}_{2(g)} + 2\text{C}_{(s)}$.

Задача 1.8. При температуре 1218 К и давлении $101,3 \text{ кПа}$ сероводород частично диссоциирует по уравнению $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} = \text{S}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$. При равновесии в указанных условиях 1 м^3 газа имеет массу $0,316 \text{ кг}$. Вычислить концентрацию и парциальное давление каждого из газов.

Задача 1.9. В автоклаве находится газ при 273 К и давлении 344,42 кПа. После нагревания давление в автоклаве поднялось до 2,45 МПа. Определить конечную температуру газа.

Задача 1.10. Продукты сгорания имеют в начале дымохода температуру 1473 К, а в конце его 523 К. Определить, во сколько раз объем газов в начале дымохода больше, чем в конце, если давление не меняется.

Задача 1.11. Упругость паров воды при 303 и 288 К соответственно равна 2,93 и 1,65 кПа. Определить массу воды, конденсирующейся в виде тумана при охлаждении 1 м^3 воздуха, насыщенного водяным паром, от 303 до 288 К. Каков объем воздуха после охлаждения, если атмосферное давление 98,63 кПа.

Задача 1.12. Во сколько раз давление оксида углерода должно превышать давление углекислого газа, чтобы плотности этих газов при одинаковой температуре были равны.

Задача 1.13. Пузырек газа диаметром 0,01 м, находящийся у дна озера при температуре 278 К и давлении 304 кПа, поднимается на поверхность, где температура 298 К и давление 101,3 кПа. Каким будет диаметр пузырька (присутствием в пузырьке водяного пара пренебречь), когда он достигнет поверхности?

Задача 1.14. В сосуд емкостью $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, содержащий углекислый газ под давлением 30,4 кПа, введено $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ азота под давлением 97,25 кПа и $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода под давлением 67,87 кПа. Чему равно общее давление смеси газов?

Задача 1.15. Средняя концентрация межзвездного газа около 100 атомов водорода в $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ при температуре 100 К. Определить давление газа в космосе.

Задача 1.16. При температуре 290 К 0,432 кг гремучего газа занимает объем $0,72 \text{ м}^3$. Определить парциальное давление водорода и кислорода и общее давление в сосуде.

Задача 1.17. Газ находится под давлением 121,56 кПа при температуре 723 К. Его состав следующий, доли по объему: H_2 0,52; CO_2 0,30; N_2 0,15 и CO 0,03. Определить плотность газа при данных и нормальных условиях, а также состав газа в долях по массе и в молях на литр.

Задача 1.18. При какой температуре 0,034 кг аммиака, находящегося в сосуде объемом 0,002 м³ под общим давлением 50,65 МПа, диссоциирует на 90 % по уравнению $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$. Определить парциальное давление каждого газа.

Задача 1.19. При температуре 900 К и давлении 101,3 кПа SO_3 частично диссоциирует на SO_2 и O_2 . Плотность равновесного газа в этих условиях 0,940 кг/м³. Вычислить парциальное давление и концентрацию каждого газа.

Задача 1.20. Определить объем воздуха при нормальном давлении и температуре 290 К, необходимый для сгорания 30 кг углерода, если 1/3 массы углерода сгорает до CO_2 , а 2/3 до CO , и рассчитать массу и парциальное давление отходящих при горении газов.

Задача 1.21. В сосуде при 308 К и давлении 101,3 кПа находится 0,085 кг N_2O_4 . Вычислить объем и парциальное давление газов, если 27 % N_2O_4 при этих условиях диссоциируют с образованием NO_2 .

Задача 1.22. В сосуде емкостью $114,5 \cdot 10^4 \text{ м}^3$ при 373 К и общем давлении 95,93 кПа находится $17,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ N_2O_4 . Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$, состав газа в долях по массе и парциальное давление каждого газа.

Задача 1.23. Какой объем газов получится при взрыве 1 кг пироксилина по реакции



если температура взрыва 3033 К, а давление 101,3 кПа? Каково парциальное давление каждого газа?

Задача 1.24. При 1273 К пары брома в 4,8 раза тяжелее кислорода. Определить степень диссоциации молекул брома при данной температуре и молярные доли равновесных газов.

Задача 1.25. Пары воды при нагревании диссоциируют по уравнению $2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2\text{H}_2_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$. При температуре 2488 К и давлении 101,3 кПа равновесная газовая смесь объемом 0,001 м³ имеет массу $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$. Определить степень термической диссоциации воды в этих условиях и парциальные давления всех газов.

2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Термодинамика базируется на двух основных законах. Первый закон термодинамики выражается уравнениями

$$\Delta U = Q + W; \quad dU = \delta Q + \delta W. \quad (2.1)$$

Это означает, что теплота δQ и Q , полученная системой, расходуется на работу δW и W , совершаемую системой, и увеличение ее внутренней энергии dU и ΔU . Из этих трех энергетических величин только внутренняя энергия является функцией состояния системы и поэтому однозначно определяется параметрами системы: $\oint dU = 0$ и $U = \text{const}$.

Теплота и работа представляют собой формы передачи энергии и потому являются функциями процессов:

$$\delta W = 0; \quad W = \sum \delta W = 0; \quad \delta Q = 0; \quad Q = \sum \delta Q = 0.$$

Работа делится на совершаемую против внешних сил, т.е. работу расширения:

$$\delta W_{\text{рас}} = -PdV; \quad W_{\text{рас}} = -\int PdV,$$

и работу, не связанную с изменением объема и условно называемую «полезной»

$$W' = \sum \delta W',$$

которая может совершаться только при изменении состава системы.

Теплота зависит от теплоемкости системы C и температуры:

$$\delta Q = nC(T)dT; \quad Q = \sum \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} n C(T)dT.$$

Следует учитывать, что сама теплоемкость тоже зависит от температуры. Если $T > 298 \text{ K}$, эта зависимость выражается уравнением

$$C(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \quad (2.2)$$

где a, b, c, c' – коэффициенты, зависящие от природы и агрегатного состояния вещества.

Эти коэффициенты определены экспериментально и приведены в справочниках физико-химических величин. При использовании данных различных справочников результаты расчетов могут несколько отличаться.

Для приближенных расчетов обычно достаточно учитывать только первые слагаемые уравнения

$$C(T) = a + bT. \quad (2.3)$$

Для газообразных веществ различают теплоемкость при постоянном объеме (C_V) и постоянном давлении (C_P). Связь между этими величинами определяет уравнение Майера

$$C_P - C_V = R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Для идеальных газов теплоемкость при постоянном объеме постоянна и без учета энергии колебательного движения молекул (что справедливо при сравнительно невысоких температурах) определяется следующим образом:

- для одноатомных молекул $C_V = R \cdot 3/2$;
- для двухатомных и линейных многоатомных молекул $C_V = R \cdot 5/2$;
- для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $C_V = 3R$.

Соотношение между теплоемкостью при постоянном давлении и постоянном объеме называют показателем адиабаты $\gamma = C_P/C_V$, значение которого для идеального газа зависит только от числа атомов в молекуле газа.

Теплоемкость при постоянном давлении можно вычислить по формулам

$$C_P = \gamma R / (\gamma - 1); \quad C_V = R / (\gamma - 1),$$

где для одноатомных газов $\gamma = 5/3 = 1,67$; для двухатомных газов $\gamma = 7/5 = 1,40$; для трехатомных газов $\gamma = 9/7 = 1,30$.

Для веществ, находящихся в жидком и твердом состоянии, теплоемкости C_p и C_v близки по величине

Все приведенные значения справедливы только при использовании универсальной газовой постоянной выраженной в калориях на моль-кельвин.

Для твердых веществ, теплоемкость которых неизвестна, можно использовать правило Дюлонга и Пти, согласно которому молярная стандартная теплоемкость металлов постоянна и приблизительно равна 26,0 Дж/(моль·К). Для сложных неорганических веществ при тех же условиях молярная стандартная теплоемкость равна сумме молярных стандартных теплоемкостей простых веществ, их составляющих (правило аддитивности Неймана и Коппа). Эти правила корректны для веществ с молярной массой более 40 г/моль. Теплоемкость неметаллов значительно меньше (табл.2.1). Для органических веществ выделяются атомно-групповые составляющие, теплоемкость которых определяется экспериментально. Общая теплоемкость веществ определяется как сумма групповых (табл.2.2).

Таблица 2.1

Теплоемкость некоторых атомных веществ и соединений при постоянном давлении и стандартной температуре

Элемент	M , г/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/(моль·К)	Соединение	$C_{p,298}^0$, Дж/(моль·К)
C	12,0	7,5	ZnS	48,1
H	1,0	9,6	PbS	50,4
Si	28,1	15,9	PbSO ₄	109,4
O	16,0	16,7	BaSO ₄	117,8
S	32,1	22,6	Bi ₂ O ₃	116,9
Zn	65,4	26,4		
Pb	207,2	27,7		
Ba	137,4	27,8		

Таблица 2.2

Теплоемкость некоторых атомно-групповых составляющих органических веществ

Атомные группы	$C_{P, 298}^0$, Дж/(моль·К)	Атомные группы	$C_{P, 298}^0$, Дж/(моль·К)
-CH ₂ -	26,4	-C ₆ H ₅	127,6
-CH ₃	41,3	-O-	35,5
-C=O	79,9	-C=O	60,75
ОН		O-	
-NH ₂	63,6	-O-N	46,02
-NO ₂	64,0	-C=O	61,5
-S-	44,3		

Для систем, не совершающих полезной работы ($W' = 0$), первый закон термодинамики принимает вид

$$dU = \delta Q + PdV,$$

при $V = \text{const}$ $\delta Q_V = dU$ и $Q_V = \Delta U$; при $P = \text{const}$ $\delta Q_P = d(U + PV)$.

Сумма $U + PV = H$ называется энтальпией. Энтальпия, подобно внутренней энергии, является функцией состояния системы и определяется ее параметрами:

$$\delta Q_P = dH; \quad Q_P = \Delta H.$$

Пример 2.1. Пользуясь правилами аддитивности и данными табл.2.1 и 2.2, вычислить теплоемкость галенита (PbS), барита (BaSO₄) и уксусной кислоты (CH₃COOH). Сопоставить данные с экспериментальными значениями.

Решение. Теплоемкость галенита равна сумме теплоемкостей свинца и серы: $C_1 = 27,7 + 22,6 = 50,3$ Дж/(моль·К). Экспериментальное значение $C_{P, 298}^0 = 50,4$ Дж/(моль·К).

Теплоемкость барита равна сумме теплоемкостей бария, серы и кислорода: $C_2 = 27,8 + 22,6 + 4 \cdot 16,7 = 117,2$ Дж/(моль·К). Экспериментальное значение $C_{P, 298}^0 = 117,8$ Дж/(моль·К).

Теплоемкость уксусной кислоты (CH_3COOH) равна сумме теплоемкостей атомных составляющих $-\text{CH}_3$ и $-\text{C}=\text{O}$: $C_3 = 41,3 + 79,9 = 121,2$ Дж/(моль·К). Экспериментальное значение $C_{P,298}^0 = 123,4$ Дж/(моль·К). Таким образом, расчетные данные близки к экспериментальным.

Задача 2.1. Кислород объемом $0,5 \text{ м}^3$ находится при температуре 300 К и давлении $98,6 \text{ кПа}$. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объем 3 м^3 . Определить совершенную при этом работу, полученную теплоту и изменение внутренней энергии. Считать, что при этих условиях кислород подчиняется уравнению состояния идеального газа.

Задача 2.2. Некоторое количество аргона изотермически сжимается от $0,01$ до $0,001 \text{ м}^3$. Начальное давление аргона $101,3 \text{ кПа}$ и температура 300 К . Определить массу аргона, конечное давление, количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии.

Задача 2.3. Некоторое количество гелия при 573 К и давлении $2,026 \text{ МПа}$ занимает объем $0,01 \text{ м}^3$. Определить, какими станут объем и температура газа, если давление адиабатически уменьшить до $1,013 \text{ Па}$. Найти также массу гелия, количество теплоты, совершенную работу и изменение внутренней энергии.

Задача 2.4. При температуре 453 К водород массой $0,004 \text{ кг}$ занимает объем $0,003 \text{ м}^3$. При изотермическом расширении газ занимает объем $0,032 \text{ м}^3$. Определить начальное и конечное давление газа, количество теплоты, изменение внутренней энергии и совершенную работу.

Задача 2.5. Некоторое количество водяного пара при 293 К и давлении $20,26 \text{ кПа}$ занимает объем 2 м^3 . Определить температуру пара, если его давление изохорически увеличивается в 5 раз, а также количество теплоты и изменение внутренней энергии.

Задача 2.6. При давлении $101,3 \text{ кПа}$ и температуре 1796 К некоторое количество оксида углерода (II) занимает объем $0,1 \text{ м}^3$. После изобарического сжатия газа его объем уменьшился в 5 раз. Определить массу газа, конечную температуру, совершенную работу, изменение внутренней энергии и количество теплоты.

Задача 2.7. Работа изобарического расширения двух молей некоторого двухатомного идеального газа $8,079$ кДж. Определить количество теплоты, которое нужно подвести к системе. Каково изменение внутренней энергии системы, если ее начальная температура 300 К, а объем $0,002$ м³.

Задача 2.8. Некоторое количество хлора при 298 К и давлении $101,3$ кПа занимает объем 20 м³. При адиабатическом сжатии давление хлора поднялось до $8,1 \cdot 10^5$ Па. Определить конечные объем и температуру газа, его массу, а также количество теплоты, работу и изменение внутренней энергии.

Задача 2.9. Изохорически нагревали $0,043$ кг паров натрия от температуры 500 К и давления $101,3$ кПа. Определить конечную температуру паров и их давление, если к системе было подведено $10,46$ кДж теплоты.

Задача 2.10. Некоторое количество неона, расширяясь изобарически в 10 раз, занимает объем $0,1$ м³. Определить массу вещества, конечную температуру, совершенную работу, количество подведенной теплоты и изменение внутренней энергии, если давление в системе $101,3$ кПа, а начальная температура 298 К.

Задача 2.11. При давлении 153 кПа $0,05$ кг водорода занимают объем 1 м³. Определить начальную и конечную температуру водорода, если давление без изменения объема уменьшилось до $51,0$ кПа. Вычислить также работу, количество подведенной теплоты и изменение внутренней энергии.

Задача 2.12. Один моль кислорода расширяется изобарически от $0,3$ до $1,2$ м³ при давлении $101,3$ кПа. Определить изменение температуры, совершенную работу, изменение внутренней энергии и количество подведенной теплоты.

Задача 2.13. Некоторое количество паров галлия (галлий в парах находится в двухатомном состоянии) изобарически нагревается от 298 до 1273 К. Исходный объем системы $0,1$ м³. Определить конечный объем системы, массу галлия, работу, изменение внутренней энергии, количество подведенной теплоты при давлении $101,3$ кПа.

Задача 2.14. При температуре 400 К и давлении $51,0$ кПа некоторое количество оксида азота (I) занимает объем $0,005$ м³. При адиабатическом сжатии объем газа уменьшился в 10 раз. Опреде-

лить массу газа, конечные температуру и давление, изменение внутренней энергии, работу и количество теплоты процесса.

Задача 2.15. Определить, какое количество теплоты нужно подвести к 5 моль некоторого идеального двухатомного газа, чтобы нагреть его изохорически от 298 до 500 К. Как изменится давление и внутренняя энергия в системе, если исходное давление 101,3 кПа?

Задача 2.16. При температуре 300 К и давлении 81 кПа некоторое количество водорода занимает объем 44,8 м³. Сжимаясь изотермически, газ занимает объем 4,48 м³. Определить массу водорода, конечное давление, изменение внутренней энергии, совершенную работу, количество подведенной к системе теплоты.

Задача 2.17. Некоторое количество азота адиабатически сжимается от 0,01 до 0,001 м³. Начальные температура и давление составляют 300 К и 101,3 кПа. Определить массу газа, конечное давление и температуру, а также изменение внутренней энергии, работу, количество подведенной теплоты.

Задача 2.18. Определить количество теплоты, поглощенной кислородом массой 0,05 кг в процессе изотермического расширения при 288 К, если начальное давление 101,3 кПа, а газ расширяется до объема 0,1 м³. Найти начальный объем газа, конечное давление и работу.

Задача 2.19. Газ, расширяясь от 0,01 до 0,016 м³, при постоянном давлении 101,3 кПа поглощает 514 Дж теплоты. Определить изменение внутренней энергии и совершенную работу.

Задача 2.20. Определить работу, изменение внутренней энергии и теплоту при нагревании 1 кг углекислого газа на 200 К при постоянном давлении.

3. ЗАКОНЫ ГЕССА И КИРХГОФА. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При отсутствии полезной работы в изохорическом или изобарическом процессах теплота, подводимая к системе, расходуется только на увеличение соответственно внутренней энергии или энтальпии и поэтому является функцией состояния системы. Это об-

щее положение, вытекающее из первого закона термодинамики, было установлено экспериментально Г.И.Гессом и носит название закона Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется лишь видом и состоянием исходных и конечных веществ, в ней участвующих.

Тепловым эффектом называется количество выделенной или поглощенной теплоты при следующих условиях:

- система совершает только работу расширения,
- объем или давление остаются постоянными,
- температура исходных и конечных веществ одинакова;
- реакция протекает практически до конца.

Первый закон термодинамики широко применяется для различных систем и процессов, его выражения для предельных процессов в системах, подобных идеальному газу, приведены в табл.3.1.

Таблица 3.1

Выражения энергетических величин и первого закона термодинамики для предельных процессов идеального газа

Процесс	Соотношение параметров (постоянное)	ΔU	Q	W	Первый закон термодинамики
Изохорный ($V = \text{const}$)	P/T	$nC_V(T_2-T_1)$	$nC_V(T_2-T_1)$	0	$Q = \Delta U$
Изобарный ($P = \text{const}$)	V/T	$nC_V(T_2-T_1)$	$nC_P(T_2-T_1)$	$nR(T_2-T_1)$	$\Delta U = Q + W$
Изотермический ($T = \text{const}$)	PV	0	$nRT \cdot \ln(P_1/P_2);$ $nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$	$nRT \cdot \ln(P_1/P_2);$ $nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$	$Q = -W$
Адиабатический ($Q = 0$)	$P^\gamma V$ $TV^{\gamma-1}$ $T^\gamma P^{1-\gamma}$	$nC_V(T_2-T_1);$ $-[(1/\gamma-1) \times$ $\times (P_2 V_2 - P_1 V_1)]$	0	$-nC_V(T_2-T_1);$ $-[(1/\gamma-1) \times$ $\times (P_2 V_2 - P_1 V_1)]$	$W = \Delta U$

Закон Гесса широко применяется для вычисления тепловых эффектов химических реакций. Тепловой эффект может быть вычислен различными методами: алгебраическим суммированием тер-

мохимических уравнений реакций, графическим методом, а также по энтальпиям образования и сгорания. Особенно широко применяются два последних метода.

Энтальпией образования называют изменение энтальпии (тепловой эффект при $P = \text{const}$) при образовании одного моля данного вещества из простых веществ в устойчивых состояниях. Энтальпии образования простых веществ равны нулю.

Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования конечных веществ за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν в уравнении реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_{\text{кон}} (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}}. \quad (3.1)$$

Для различных веществ при стандартных условиях ($P = 101,3 \text{ кПа}$; $T = 298 \text{ К}$) энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ в килоджоулях на моль приводятся в справочниках физико-химических величин.

Для реальных систем закон Гесса используют при вычислении общего количества теплоты, необходимого для нагревания (или выделяющегося при охлаждении) любой системы от T_1 до T_2 при $P = \text{const}$, где $T_1 \geq 298 \text{ К}$:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (3.2)$$

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается уравнением (2.2), интегрирование обычно ведут от 298 К до T :

$$Q_p = n \int_{298}^T (a + bT + cT^2 + c'T^{-2}) dT.$$

После интегрирования получим

$$Q_p = \Delta H = n[a(T - 298) + b/2(T^2 - 298^2) + c/3(T^3 - 298^3) + c'(1/298 - 1/T)].$$

Данные, необходимые для расчетов, приводятся в справочниках термодинамических величин. При приближенных расчетах можно пользоваться стандартными величинами теплоемкости (см. табл.2.1 и 2.2).

Энтальпией сгорания называют изменение энтальпии (тепловой эффект при $P = \text{const}$) при окислении одного моля данного вещества с образованием высших окислов и обозначают $\Delta_c H_{298}^0$. Энтальпии сгорания этих окислов равны нулю. Для различных органических веществ значения энтальпии сгорания в стандартных условиях приведены в справочниках.

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных и конечных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_{\text{нач}} (\Delta_c H_{298}^0)_{\text{исх}} - \sum \nu_{\text{кон}} (\Delta_c H_{298}^0)_{\text{кон}}. \quad (3.3)$$

Указанный метод применяется, главным образом, для вычисления тепловых эффектов реакций с участием органических веществ.

Тепловой эффект чаще вычисляется при постоянном давлении (необходимые для расчета данные приводятся в справочниках). Связь между значениями теплового эффекта при постоянных давлении и объеме выражается уравнением

$$Q_p = \Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V = Q_v + P\Delta V,$$

где $P\Delta V = W_{\text{расш}} = \Delta n RT$; Δn – изменение числа молей газообразных веществ, $\Delta n = \sum n_{\text{кон}} - \sum n_{\text{исх}}$.

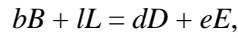
При расчетах Δn (число молей жидких и твердых веществ) обычно не учитывается, так как объем последних много меньше объема газов.

Тепловой эффект процесса зависит от температуры. Эта зависимость определяется законом Кирхгофа, который формулируется следующим образом: частная производная от теплового эффекта реакции по температуре равна разности теплоемкости системы в конечном и исходном состояниях.

Для процессов, протекающих при постоянном давлении, этот закон выражается уравнением

$$\partial Q_p / \partial T = \partial(\Delta_r H) / \partial T = \frac{d\Delta_r H}{dT} = \sum(nC_p)_{\text{кон}} - \sum(nC_p)_{\text{исх}} = \Delta_r C_p. \quad (3.4)$$

Закон Кирхгофа справедлив для любых процессов при $W' = 0$, т.е. $W = W_{\text{расш}}$. Например, пусть протекает реакция



причем все реагирующие вещества являются газообразными. Тогда согласно закону Кирхгофа (3.4)

$$\Delta_r C_p = (dC_{p,D} + eC_{p,E}) - (bC_{p,B} + lC_{p,L}).$$

Учитывая, что при $T > 298$ теплоемкость выражается уравнением (2.2), для указанной реакции получим

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^{-2} + \Delta_r c'T^{-2},$$

где

$$\Delta_r a = \sum(na)_{\text{кон}} - \sum(na)_{\text{исх}}; \quad \Delta_r b = \sum(nb)_{\text{кон}} - \sum(nb)_{\text{исх}};$$

$$\Delta_r c = \sum(nc)_{\text{кон}} - \sum(nc)_{\text{исх}}; \quad \Delta_r c' = \sum(nc')_{\text{кон}} - \sum(nc')_{\text{исх}}.$$

Приняв для приближенных расчетов

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT,$$

запишем

$$Q_p = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT) dT.$$

Проинтегрировав это выражение от 298 К до T , найдем

$$Q_p = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(T - 298) - (T^2 - 298^2)\Delta_r b/2.$$

Для еще более приближенных расчетов принимают теплоемкость постоянной и равной средней или стандартной теплоемкости. С повышением температуры тепловой эффект может как возрастать, так и уменьшаться. Если в исследуемом интервале температур от 298 К до T происходят фазовые превращения, необходимо учесть тепловые эффекты этих превращений. Например, пусть превращение происходит при $298 < T_{tr} < T$ и сопровождается тепловым эффектом $\Delta_r H^0$ (с учетом числа молей), тогда

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{tr}} \Delta_r C'_p(T) dT + \Delta_r H^0 + \int_{T_{tr}}^T \Delta_r C''_p(T) dT.$$

Пример 3.1. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 10 кг галенита (PbS) от 25 до 1000 °С. Молярная теплоемкость галенита $C_p = 46,74 + 9,20 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К).

Решение. Для вычисления теплоты используем уравнение Кирхгофа (3.4), после интегрирования которого получим

$$Q_p = m/M [a(T_2 - T_1) + (T_2^2 - T_1^2) b/2].$$

Молярная масса галенита $M = 239,26$ г/моль. Тогда

$$Q_p = 10^4 / 239,26 [46,74(12,73 - 298) + (12,73^2 - 298^2) 9,20 \times \\ \times 10^{-3} / 2] = 2199217 \text{ Дж} = 2,20 \text{ МДж}.$$

Пример 3.2. Вычислить количество теплоты, выделившейся при охлаждении 1 кг свинца от 1000 до 298 К при постоянном давлении. Температура плавления (кристаллизации) свинца 601 К. Теплоемкость жидкого свинца $C'_p = 32,49 - 3,09 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), твердого свинца $C''_p = 24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), энтальпия плавления равна $\Delta_r H = 4,77$ кДж/моль.

Решение. Весь процесс охлаждения свинца можно разделить на три стадии:

- охлаждение жидкого свинца от 1000 до 601 К (тепловой эффект стадии Q'_p);
- кристаллизация свинца при постоянной температуре (601 К) (Q''_p);
- охлаждение твердого свинца от 601 до 298 К (Q'''_p).

$$\text{Общий тепловой эффект } Q_p = Q'_p + Q''_p + Q'''_p.$$

Для первой и последней стадии используем уравнение (3.2), для второй – $Q_p = n \Delta_r H$. Молярная масса свинца $M = 207,2$ г/моль, число молей $n = m/M = 1000/207,2 = 4,83$. Тогда

$$Q'_p = 4,83[32,49(601 - 1000) - (601^2 - 1000^2)3,09 \cdot 10^{-3}/2] \cdot 10^{-3} =$$

$$= -57,85 \text{ кДж};$$

$$Q''_p = -4,83 \cdot 4,77 = -23,04 \text{ кДж};$$

$$Q'''_p = 4,83[24,23(298 - 601) + (298^2 - 601^2)8,71 \cdot 10^{-3}/2] \cdot 10^{-3} =$$

$$= -41,19 \text{ кДж};$$

$$Q_p = -57,85 - 23,04 - 41,19 = -122,08 \text{ кДж}.$$

Пример 3.3. Вычислить количество теплоты, выделяющейся при обжиге 1 т сфалерита (ZnS) при постоянных давлении и температуре (727 °С), если процесс протекает по реакции $\text{ZnS}_{(т)} + 1,5\text{O}_{2(г)} = \text{ZnO}_{(т)} + \text{SO}_{2(г)}$. Расчеты произвести с различной точностью и сравнить их результаты.

Решение. Данные, необходимые для расчетов, удобнее представить в виде таблицы (табл.3.2). Молярная масса ZnS $M = 97,44 \text{ г/моль}$. Число молей ZnS $n = m/M = 10^6/97,44 = 1,03 \cdot 10^4 \text{ моль}$.

Таблица 3.2

Исходные данные для расчетов

Вещество	ZnS _(т)	O _{2(г)}	ZnO _(т)	SO _{2(г)}
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-205,18	0	-348,11	-296,90
a , Дж/(моль·К)	49,25	31,46	48,99	46,19
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К ²)	5,27	3,39	5,10	7,87
C_{298}^0 , Дж/(моль·К)	45,36	29,37	40,25	39,87

1. Расчет теплового эффекта по закону Гесса. В стандартных условиях (без учета теплоемкостей) согласно уравнению (3.1)

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{ZnO, т}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_2, г) - \Delta_f H_{298}^0(\text{ZnS, т}) - 1,5\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2, г) =$$

$$= 348,11 - 296,90 + 205,18 - 0 = -439,83 \text{ кДж}.$$

Тогда количество теплоты на 1 т ZnS:

$$(\Delta_r H_{298}^0)' = 1,03 \cdot 10^4 (-439,83) = -453,02 \cdot 10^4 \text{ кДж.}$$

2. Расчет теплового эффекта с учетом стандартной теплоемкости ($C_p = \text{const}$). В соответствии с законом Гесса

$$\Delta_r C_{p,298} = \sum(nC_{p,298})_{\text{кон}} - \sum(nC_{p,298})_{\text{исх}};$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,298} &= (C_{p(\text{ZnO}, T)} + C_{p(\text{SO}_2, T)}) - (C_{p(\text{ZnS}, T)} + 1,5C_{p(\text{O}_2, T)}) = \\ &= -9,30 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_{p,298}(1000 - 298) = -446,41 \text{ кДж.}$$

3. Расчет теплового эффекта по закону Кирхгофа. С учетом зависимости теплоемкости от температуры (3.4) в соответствии с уравнениями (2.3) и (3.5) запишем

$$C_p = a + bT \text{ и } \Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT;$$

$$\Delta_r = \sum(na)_{\text{кон}} - \sum(na)_{\text{исх}} = -1,26 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К};$$

$$\Delta_r b = \sum(nb)_{\text{кон}} - \sum(nb)_{\text{исх}} = 2,62 \cdot 10^{-6} \text{ кДж/К}^2;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1000}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - 1,26 \cdot 10^{-3}(1000 - 298) + \\ &+ [(1000^2 - 298^2)2,62 \cdot 10^{-6}/2] = -439,83 - 0,88 + 1,19 = -439,52 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

На 1 моль ZnS тепловой эффект в зависимости от условий расчета 1, 2 и 3 составил соответственно: $-439,83$; $-446,41$ и $-439,52$ кДж. Итак, для рассматриваемой реакции все результаты близки (разница менее 1 %). Это означает, что при значительных тепловых эффектах допустимо упрощение расчетов.

Пример 3.4. Вычислить тепловой эффект реакции растворения меди в серной кислоте при температуре 298 К, используя стандартную теплоту образования гидратированных ионов*.

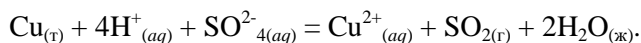
* Гидратированными называют ионы, образующиеся из простых веществ. В этом случае все электролиты считают полностью диссоциированными, их ионы обозначают $M^+_{(aq)}$ или $A^-_{(aq)}$, а ион водорода $H^+_{(aq)}$. Теплоту образования ионов водорода (гидроксония) условно принимают равной нулю.

Решение. Реакция растворения меди в серной кислоте протекает по уравнению



Теплота образования всех веществ указана в справочных таблицах. Вычисление произведем по закону Гесса (3.1).

В ионной форме после приведения подобных членов получим уравнение



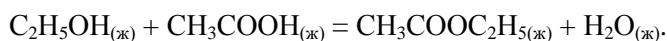
Необходимые справочные данные:

Вещество или ион	$\text{Cu}_{(т)}$	$\text{H}^+_{(aq)}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$\text{SO}_{2(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль	0	0	-909,26	66,94	-296,90	-285,23

Тепловой эффект процесса рассчитан по уравнению (3.1):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= (\Delta_f H_{298}^0(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_{2(г)}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - (\Delta_f H_{298}^0(\text{Cu}_{(т)}) + \\ &+ 4\Delta_f H_{298}^0(\text{H}^+_{(aq)}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}) = 66,94 - 296,90 - 2 \cdot 285,23 + \\ &+ 909,26 = 107,64 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 3.5. Вычислить, используя теплоту сгорания, для стандартных условий тепловой эффект реакции



Решение. Запишем справочные данные:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(ж)}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(ж)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль	-1366,9	-873,8	-2254,2	0

Согласно уравнению (3.3) для органических веществ

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum(n\Delta_c H_{298}^0)_{\text{исх}} - \sum(n\Delta_c H_{298}^0)_{\text{кон}} = \\ &= (-1366,9 - 873,8) - (-2254,2) = 13,5 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Расчет показал, что тепловые эффекты сгорания значительно превышают тепловой эффект реакции, а это может привести к ошибке в расчете последнего, поэтому нужно быть внимательными к исходным данным.

Задача 3.1. Определить тепловой эффект реакции каталитического окисления аммиака, происходящей при 1273 К по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Задача 3.2. Определить количество теплоты, которое можно получить при обжиге 100 кг пирита. Обжиг протекает при температуре 1400 К по реакции $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$.

Задача 3.3. Разложение нитрата аммония при 1300 К протекает по реакции $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{NO} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Определить тепловой эффект реакции в указанных условиях.

Задача 3.4. Черный порох сгорает при температуре 1773 К по реакции $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{N}_2$. Сколько теплоты выделится при сгорании в этих условиях 200 г пороха?

Задача 3.5. Сфалерит обжигают при 1000 К в печах кипящего слоя по реакции $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$. Сколько сфалерита нужно взять для получения 1000 кг оксида цинка? Вычислить количество теплоты, выделяющейся в этих условиях при обжиге 100 кг сфалерита.

Задача 3.6. Железный купорос, получаемый в больших количествах в производстве титана и при снятии окислы, может быть использован для получения сернистого ангидрида и железноокисдных пигментов по реакции $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$. Определить тепловой эффект процесса, протекающего при 1200 К, если требуется получить 104 т Fe_2O_3 .

Задача 3.7. Аллотермическое получение кальция протекает при 1500 К по реакции $6\text{CaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ca} + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Определить тепловой эффект процесса при получении 10 кг кальция.

Задача 3.8. Теплота растворения безводного сульфата магния и гептагидрата сульфата магния соответственно 84,94 и 16,11 кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации 10 кг сульфата магния.

Задача 3.9. При шахтной плавке окисленных никелевых руд частично протекает сульфидирование по реакции $\text{FeO} + 3\text{CO} +$

+ SO₂ = FeS + 3CO₂. Рассчитать теплоту реакции при 1000 К, если получено 100 кг сульфида железа (II).

Задача 3.10. Силикат железа можно получить при 973 К по реакции $2\text{FeS}_2 + 5\text{O}_2 + \text{SiO}_2 = 4\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$. Определить тепловой эффект реакции в указанных условиях.

Задача 3.11. Пары серы, взаимодействуя при 1000 К с водяным паром, образуют сероводород и сернистый ангидрид по реакции $4\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 3\text{S}_{2(g)} = 4\text{H}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$. Найти тепловой эффект этого процесса.

Задача 3.12. При окислительном обжиге халькопирита получается оксид меди по реакции $4\text{CuFeS}_2 + 13\text{O}_2 = 4\text{CuO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$. Определить, сколько теплоты выделится в результате обжига 100 кг этого сульфида при 1000 К.

Задача 3.13. Оксид железа (III) обладает хорошо выраженными окислительными свойствами в соответствии с реакцией $10\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS} = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$. Определить тепловой эффект реакции при температуре 873 К.

Задача 3.14. Никелевый концентрат обжигают в печах кипящего слоя при 1073 К по реакции $2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{O}_2 = 6\text{NiO} + 4\text{SO}_2$. Определить, какое количество теплоты в этих условиях выделится при обжиге 100 кг концентрата.

Задача 3.15. Металлический магний можно получить натриетермическим восстановлением по реакции $\text{MgCl}_2 + 2\text{Na} = \text{Mg} + 2\text{NaCl}$. Определить тепловой эффект реакции при 1200 К.

Задача 3.16. Определить, сколько теплоты выделится при 898 К в реакции $\text{PbSO}_4 + 4\text{CO} = \text{PbS} + 4\text{CO}_2$, если на ее осуществление израсходован 1 м³ СО.

Задача 3.17. В металлургии свинца горновая плавка протекает по реакции $2\text{PbO} + \text{PbS} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ при 1100 К. Определить тепловой эффект процесса при получении 1000 кг свинца.

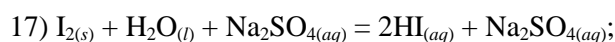
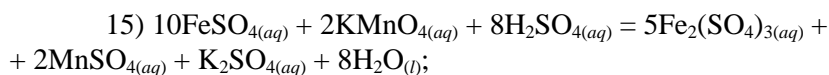
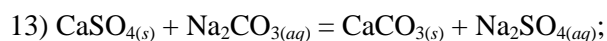
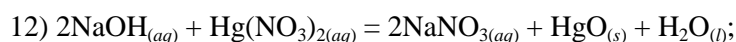
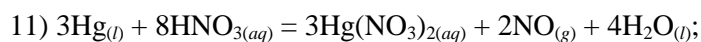
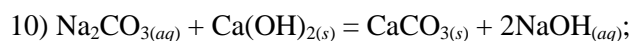
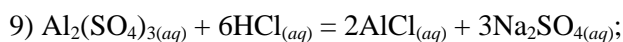
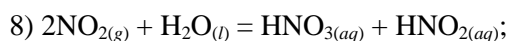
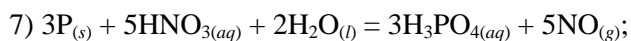
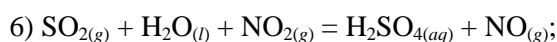
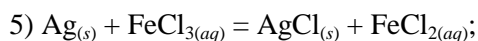
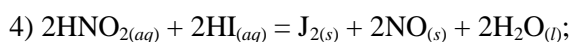
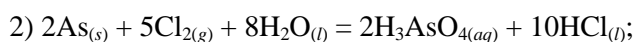
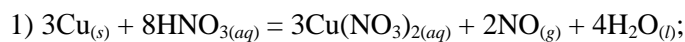
Задача 3.18. Определить тепловой эффект процесса переработки 10 т Fe₃O₄ по реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$, протекающей при температуре 873 К.

Задача 3.19. Металлический кальций можно получить в результате процесса $3\text{CaO} + \text{Si} = 2\text{Ca} + \text{CaSiO}_3$. Определить тепловой

эффект процесса, если его температура 1300 К и получено 400 г кальция.

Задача 3.20. Определить тепловой эффект получения 1000 кг муллита при 1800 К по реакции $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

Задача 3.21. Вычислить тепловые эффекты следующих химических реакций в растворах при температуре 298 К по стандартным энтальпиям образования химических соединений и ионов.



- 19) $2\text{NO}_{2(g)} + 2\text{NaOH}_{(aq)} = \text{NaNO}_{3(aq)} + \text{NaNO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
 20) $\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{HCl}_{(aq)} = \text{MnCl}_{2(aq)} + \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
 21) $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + 4\text{HNO}_{3(aq)} = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(aq)} + \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
 22) $2\text{Li}_{(s)} + \text{CuSO}_4(aq) = \text{Li}_2\text{SO}_4(aq) + \text{Cu}_{(s)}$;
 23) $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{AgNO}_3(aq) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$;
 24) $2\text{NaOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) = \text{Na}_2\text{SO}_4(aq) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$;
 25) $\text{NaOH}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Задачей второго закона термодинамики является определение условий, в которых возможно протекание самопроизвольных процессов, и условий, при которых наступает равновесие. Формулировки второго закона различны. Одна из возможных формулировок следующая: все процессы в природе переводят систему из состояния менее вероятного в более вероятное (Л.Больцман).

В качестве меры вероятности принята функция, называемая энтропией S . Энтропия – функция состояния системы, приращение которой определяется выражением

$$\underset{\text{равн}}{dS} \geq \underset{\text{самопр}}{\delta Q/T} . \quad (4.1)$$

Величина $\delta Q/T$, называется приведенным теплом и является рассеянной теплотой, поэтому и энтропия характеризует рассеянность теплоты (единица величины – джоуль, деленный на моль-кельвин). В изолированной системе ($Q = 0$) приращение энтропии при равновесии равно приведенной теплоте, а в самопроизвольных процессах энтропия больше приведенной теплоты.

Интегрируя выражение (4.1), получим

$$S_2 - S_1 \geq \int_{\text{равн}}^{\text{самопр}} \delta Q / T.$$

В изолированной системе энтропия самопроизвольно возрастает и при равновесии достигает максимальной величины. Энтропия является функцией состояния системы и однозначно определяется ее параметрами. Однако в отличие от внутренней энергии и энтальпии абсолютное значение энтропии может быть вычислено при условии, что энтропия твердого тела, имеющего правильную структуру, при абсолютном нуле равна нулю (квантовый постулат Планка):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0; \quad S_T = \int C(T) dT / T.$$

Значения стандартной молярной энтропии

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} c(T) dT / T$$

приводятся в справочниках физико-химических величин.

Энтропию при других условиях вычисляют различными способами:

- Для систем, подобных идеальным газам

$$\Delta S = nC_V \ln T_2 / T_1 + nR \ln V_2 / V_1;$$

$$\Delta S = nC_P \ln T_2 / T_1 + nR \ln P_1 / P_2;$$

$$\Delta S = nC_V \ln (V_2 / V_1)^\gamma P_2 / P_1.$$

- Для любых систем неизменного состава при повышении температуры

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT / T.$$

Ограничившись зависимостью $C_P = a + bT + cT^2$, получим при $T_2 > 298 \text{ К}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n[a \ln(T_2/T_1) + b(T_2 - T_1) + (T_2^2 - T_1^2)c/2].$$

• Для фазовых превращений (изменения агрегатного состояния и полиморфные превращения) при постоянных давлении и температуре и при тепловом эффекте процессов $\Delta_r H^0$ (в джоулях на моль)

$$\Delta S = (1/T_{tr})[\delta Q = n\Delta_r H^0/T_{tr}. \quad (4.2)$$

Все эти процессы протекают обратимо при неизменных давлении и температуре.

• Для химических реакций в стандартных условиях

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum(n S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n S_{298}^0)_{\text{исх}}.$$

Если температура отлична от нормальной, необходимо учесть теплоемкость всех реагирующих веществ, принимая

$$\Delta_r C = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2.$$

Тогда

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln(T/298) + \Delta_r b(T - 298) + (T^2 - 298^2)\Delta_r c/2.$$

• Для сложных процессов, в которых одновременно меняется несколько параметров, процесс расчленяется на несколько простых. Общее изменение энтропии считают равным сумме изменений энтропий простых процессов.

Использование энтропии как признака возможности протекания самопроизвольных процессов и наличия равновесия ограничено изолированными системами. Это побудило к поискам иных функций, более удобных для применения. С этой целью выведены уравнения, объединяющие первый и второй законы термодинамики.

По первому закону термодинамики [см. уравнение (2.1)]

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV + \delta W'.$$

По второму закону термодинамики [см. уравнение (4.1)]

$$dS \geq \delta Q/T \text{ или } \delta Q \leq TdS.$$

Объединив оба закона, получаем

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W'; \quad (4.3)$$

$$\delta W' \leq TdS - PdV - dU. \quad (4.4)$$

Знак равенства во всех случаях соответствует наличию равновесия, т.е. протеканию только обратимых процессов, знак неравенства протеканию самопроизвольных процессов. Эти уравнения позволяют ввести две новые термодинамические функции состояния системы.

Задача 4.1. Стандартная энтропия твердого свинца равна 64,81 Дж/(моль·К). Вычислить энтропию жидкого свинца при 773 К. Температура плавления свинца 601 К, изменение энтальпии при плавлении 4,77 кДж/моль. Теплоемкость твердого и жидкого свинца соответственно $24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3}T$ и $32,49 - 3,09 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К).

Задача 4.2. Теплоемкость углекислого газа $9,044 \cdot 10^{-3}T + 44,14$ Дж/(моль·К). Вычислить изменение энтропии при нагревании 5 моль этого газа в закрытом сосуде от 298 до 873 К и абсолютную энтропию в конечном состоянии, если стандартная энтропия 213,66 Дж/(моль·К).

Задача 4.3. Вычислить изменение энтропии 10 моль азота при обратимом адиабатическом сжатии, если при 298 К исходное давление 101,3 кПа. Рассчитать конечную температуру при давлении 1013 кПа. Газ считать идеальным.

Задача 4.4. Один моль идеального газа, занимающего объем 0,01 м³, подвергается изобарическому расширению. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 41,84 Дж/К?

Задача 4.5. Стандартная энтропия воды 69,95 Дж/(моль·К). Рассчитать энтропию водяного пара при 473 К и давлении 1013 кПа, если изменение энтальпии при испарении воды 41,09 кДж/моль, теплоемкость жидкой воды $39,02 + 76,64 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К), теплоемкость пара $30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К).

Задача 4.6. Найти изменение энтропии при смешении 0,1 м³ кислорода с 0,4 м³ азота, взятых при давлении 101,3 кПа и температуре 300 К (температуру считать постоянной).

Задача 4.7. В баллоне находится 50 кг кислорода под давлением 20,26 МПа и температуре 298 К. Вычислить изменение энтропии кислорода при выходе газа в атмосферу при давлении 101,3 кПа и температуре 283 К. Газ считать идеальным.

Задача 4.8. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров мышьяка от 1273 до 298 К при давлении 101,3 кПа. При

температуре 895 К изменение энтальпии сублимации мышьяка 288,7 кДж/моль. Теплоемкость паров и твердого мышьяка соответственно $21,9 + 9,29 \cdot 10^{-3}T$ и $20,58 + 2,51 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К).

Задача 4.9. Вычислить изменение энтропии при нагревании 10 кг алюминия от 298 до 1273 К при давлении 101,3 кПа. Теплоемкость твердого и жидкого алюминия соответственно $20,67 + 12,38 \cdot 10^{-3}T$ и 31,75 Дж/(моль·К), температура плавления 932 К, изменение энтальпии при плавлении 10,46 кДж/моль.

Задача 4.10. Вычислить энтропию 10 моль оксида углерода (II) при температуре 473 К и давлении 50,65 МПа, если стандартная энтропия газа 197,55 Дж/(моль·К), а средняя теплоемкость при постоянном давлении 29,14 Дж/(моль·К).

Задача 4.11. Найти общее изменение энтропии при переходе 100 кг водяного пара, взятого при 573 К и 303,9 кПа, в лед при температуре 243 К и давлении 101,3 кПа. Изменение энтальпии испарения воды 41,09 кДж/моль, изменение энтальпии плавления 6,02 кДж/моль, теплоемкость пара $30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К), теплоемкость жидкости и льда соответственно 75,3 и 33,9 Дж/(моль·К).

Задача 4.12. Водород объемом 0,05 м нагревается от 273 до 373 К, при возрастании давления от 101,3 до 506,5 кПа. Найти изменение внутренней энергии и энтропии, считая газ идеальным.

Задача 4.13. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии 80,3 Дж/(моль·К) в процессе изотермического расширения 2 моль идеального газа, занимающего объем 0,042 м³.

Задача 4.14. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 1 кг паров кадмия от 1200 до 298 К при нормальном атмосферном давлении. Температуры плавления и кипения кадмия соответственно 594 и 1038 К. Изменение энтальпии плавления 6,4 кДж/моль, испарения 100 кДж/моль. Теплоемкость твердого кадмия $22,22 + 12,3 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К), жидкого и газообразного соответственно 29,7 и 20,79 Дж/(моль·К).

Задача 4.15. В сосуд, содержащий 1 кг воды, при 253 К погружена железная пластинка массой 0,01 кг, нагретая до 473 К. Чему равно изменение энтропии, если теплоемкость железа 25,5 Дж/(моль·К), а воды 27,86 Дж/(моль·К).

Задача 4.16. Определить изменение энтропии в процессе сжигания 1 моль метана. Исходная температура 298 К, температура кипения 111,8 К. Молярная энтальпия испарения метана 8,178 кДж/моль, молярная теплоемкость 35,71 Дж/(моль·К).

Задача 4.17. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 моль твердого брома от температуры плавления 265,7 К до 373 К. Молярная энтальпия плавления брома 9,44 кДж/моль, молярная энтальпия испарения 29,5 кДж/моль, температура кипения соответствует 332 К, молярная теплоемкость жидкости и пара соответственно 75,69 и $37,32 + 0,5 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К).

Задача 4.18. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при температуре 353 К с 10 кг воды при температуре 290 К, если теплоемкость воды считать постоянной и равной 75,3 Дж/(моль·К).

Задача 4.19. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 12 кг кислорода от 290 до 233 К с повышением давления от 101,3 до 607,8 кПа, если молярная теплоемкость кислорода $31,46 + 3,89 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К).

Задача 4.20. Вычислить изменение энтропии при изотермическом сжатии ($T = 352$ К) паров бензола от давления 40,5 кПа до 101,3 кПа с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до 333 К, если молярная энтропия испарения равна 30,88 кДж/моль, а теплоемкость 140,4 Дж/(моль·К). Пары бензола считать идеальным газом.

5. ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА. ЭНЕРГИЯ ГИББСА. УРАВНЕНИЕ ГЕЛЬМГОЛЬЦА – ГИББСА

Из уравнения (4.4) при постоянных объеме и температуре следует

$$\delta W' \leq TdS - dU; \quad \delta W' \leq -d(U - TS)$$

или

$$\delta W' \leq -dA, \tag{5.1}$$

где $A = U - TS$.

Полученная функция называется изохорно-изотермическим потенциалом, или энергией Гельмгольца, или свободной энергией.

Убыль энергии Гельмгольца может быть превращена в полезную работу. На этом основании ее называют свободной энергией. Таким образом, внутренняя энергии состоит из двух частей: свободной энергии $U = A + TS$, которая может быть превращена в полезную работу A , и связанной энергии TS , которая может быть превращена только в тепло.

Энергия Гельмгольца является функцией состояния системы и имеет размерность энергии. Для систем, не совершающих полезной работы (систем постоянного состава) при $\delta W' = 0$, используя уравнения (4.4) и (5.1) при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получим $\Delta A \leq 0$, т.е. $A_{\text{кон}} \leq A_{\text{исх}}$. При постоянных объеме и температуре энергия Гельмгольца может служить признаком равновесия процессов или их самопроизвольности: при равновесии она постоянна и минимальна по величине, ее убыль указывает на самопроизвольный процесс.

Полный дифференциал функции A

$$dA = dU - TdS - SdT,$$

при $\delta W' = 0$ $dA \leq -(SdT + PdV)$.

Используя выражения для частных производных и учитывая, что A является функцией объема и температуры, получим

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV.$$

Таким образом, частные производные по объему и температуре соответственно

$$(\partial A / \partial T)_V = -S; \quad (\partial A / \partial V)_T = -P,$$

т.е. энергия Гельмгольца убывает с ростом объема и температуры.

Для обратимых процессов (т.е. при равновесии) имеем

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T(\partial A / \partial T)_V. \quad (5.2)$$

Или, так как $W'_{\text{max}} = -\Delta A$, имеем

$$W'_{\text{max}} = -\Delta U - T(\partial W'_{\text{max}} / \partial T)_V. \quad (5.3)$$

Уравнения (5.2) и (5.3) называются уравнениями Гельмгольца – Гиббса и указывают на то, что внутренняя энергия не может быть полностью превращена в полезную работу.

Из уравнения (4.3) следует, что при постоянных давлении и температуре

$$\begin{aligned}dW' &\leq TdS - PdV - dU; \\dW' &\leq -d(U + PV - TS), \delta W \leq -dG; \\G &= U + PV - TS = H - TS = A + PV,\end{aligned}$$

где G называется изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса, или свободной энтальпией.

Для систем, не совершающих полезной работы (системы постоянного состава $\delta W' = 0$) имеем

$$dG \leq VdP - SdT. \quad (5.4)$$

Следовательно, энергия Гиббса является функцией давления и температуры: $G = f(P, T)$ и $\delta W' \leq -dG$.

Убыль энергии Гиббса может быть превращена в полезную работу, поэтому энергия Гиббса может быть названа свободной энтальпией.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы

$$dG \leq -SdT + VdP - \delta W' \quad (5.5)$$

и имеет размерность энергии.

При постоянных давлении и температуре $W' = 0$ и $dG \leq 0$, т.е. в этом случае энергия Гиббса может служить признаком самопроизвольного процесса или наличия равновесия. Самопроизвольно происходят только процессы, ведущие к ее уменьшению, при равновесии она постоянна и минимальна по величине.

При $\delta W' = 0$ $dG \leq -SdT + VdP$. Используя частные производные, получим

$$dG = (\partial G / \partial T)_P dT + (\partial G / \partial P)_T dP.$$

Тогда

$$(\partial G / \partial T)_P = -S; \quad (\partial G / \partial P)_T = V.$$

Следовательно, для обратимых процессов при неизменных давлении и температуре

$$\Delta G = \Delta H + T(d\Delta G/dT)_P. \quad (5.6)$$

Или, учитывая, что $W'_{\max} = -dG$, можно записать

$$W'_{\max} = -\Delta H + T(dW'/dT)_P. \quad (5.7)$$

Выражения (5.6) и (5.7) также называются уравнениями Гельмгольца – Гиббса. Они показывают, что с ростом давления энергия Гиббса растет, а с ростом температуры уменьшается, причем энергия Гиббса полностью не может быть превращена в полезную работу.

Величины ΔA и ΔG имеют смысл максимальной работы химической реакции, проводимой изотермически и обратимо (например, в электрохимическом элементе).

Величины ΔU и ΔH имеют смысл тепловых эффектов любых процессов (в том числе и химических реакций), когда они осуществляются предельно необратимо.

Уравнения Гельмгольца – Гиббса применяются для вычисления различных термодинамических величин (например, тепловых эффектов химических реакций по экспериментальным значениям ЭДС электрохимических элементов, энтропии и др.).

Итак, первый и второй законы термодинамики позволяют ввести пять функций состояния системы, которые могут быть использованы для определения возможности протекания самопроизвольных процессов или установления наличия равновесия, а именно: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, энтропия, причем первые четыре убывают, а последняя возрастает. При равновесии все пять функций постоянны.

Каждая из этих пяти функций может быть использована только при определенных условиях. Например, систем постоянного состава и потому не совершающих полезной работы, функции и условия эти следующие:

- энтропия – при постоянных объеме и внутренней энергии (изолированные системы);

- внутренняя энергия – при постоянных энтропии и объеме;
- энтальпия – при постоянных энтропии и давлении;
- энергия Гельмгольца – при постоянных объеме и температуре;
- энергия Гиббса – при постоянных давлении и температуре.

Все самопроизвольно убывающие функции называются термодинамическими потенциалами и среди них наиболее широко используется энергия Гиббса.

Задача 5.1. Вычислить теплоту, работу и изменения термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG для сублимации 1 кг нафталина ($C_{10}H_8$) при температуре 491 К и давлении 101,3 кПа. Молярная теплота возгонки нафталина 53,56 кДж/моль.

Задача 5.2. Некоторое количество гелия нагревается в закрытом сосуде объемом $0,1 \text{ м}^3$. Исходное давление газа 101,3 кПа и температура газа 298 К. Конечная температура 2273 К. Определить массу газа, его конечное давление, изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG , а также теплоту и работу в этом процессе, если молярная теплоемкость гелия $20,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а стандартная энтропия $126,06 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Задача 5.3. Удельная теплота плавления льда при 273 К составляет $337,72 \text{ кДж}/\text{кг}$, удельная теплоемкость воды $4,18 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Найти ΔG , ΔH и ΔS для процесса превращения 1 моль переохлажденной до 268 К воды в лед, если удельная теплоемкость льда $2,01 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Энтропия льда $39,33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ при 273 К.

Задача 5.4. При давлении 101,3 кПа 1 кг ксенона изобарически нагревается от 298 до 3000 К. Определить начальный и конечный объемы газа, а также величины W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG этого процесса, если средняя теплоемкость ксенона $20,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а стандартная энтропия $169,58 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Задача 5.5. Глет (PbO) массой 1 кг при нормальном давлении возгоняется при температуре 1853 К. Найти величины W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG в этом процессе, если молярная теплота возгонки $25,94 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Задача 5.6. Сублимируется 3,64 кг паров йода при температуре 456 К и давлении 101,3 кПа. Определить величины W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG в этом процессе, если молярная теплота сублимации йода $62,26 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Задача 5.7. Реакция диссоциации углекислого газа $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ протекает при температуре около 2000 К. Определить величины W , Q , $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r A$ и $\Delta_r G$ процесса.

Задача 5.8. При температуре 1000 К протекает реакция $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_{2(g)} + 4\text{CO}_2$. Определить W , Q , $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r A$ и $\Delta_r G$ для этого процесса.

Задача 5.9. Некоторое количество аммиака изобарически сжимается под давлением 101,3 кПа. Объем его уменьшается от 0,1 м³ в 5 раз. Начальная температура аммиака 2980 К, теплоемкость $21,38 + 25,1 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), стандартная энтропия 196,34 Дж/(моль·К). Определить массу аммиака, теплоту, работу, а также изменение всех термодинамических функций в этом процессе.

Задача 5.10. При температуре 373 К и давлении 101,3 кПа конденсируется 0,18 кг водяного пара. Молярная теплота испарения 40,52 кДж/моль. Определить W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG в этом процессе.

Задача 5.11. При температуре 493 К и давлении 101,3 кПа возгоняется 1 моль трихлорида сурьмы. Найти W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG , если молярная теплота возгонки 43,51 кДж/моль.

Задача 5.12. Карбонат кальция при температуре 1000 К диссоциирует по реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Определить W , Q , $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r A$ и $\Delta_r G$ для этого процесса.

Задача 5.13. Изохорически нагревается 10 моль угарного газа от 298 до 500 К. Начальное давление газа 101,3 кПа, теплоемкость $28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), стандартная энтропия 197,9 Дж/(моль·К). Определить объем газа, его конечное давление, количество подведенной теплоты, а также изменение всех термодинамических функций в ходе этого процесса.

Задача 5.14. Определить массу воды, которая, испаряясь, при 373 К и давлении 101,3 кПа образует 17 м³ пара. Найти также W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG для этого процесса, если молярная теплота парообразования 40,58 кДж/моль.

Задача 5.15. Карбонат магния при температуре 600 К диссоциирует по реакции $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$. Найти $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r A$ и $\Delta_r G$ для процесса при указанных условиях.

Задача 5.16. При температуре 300 К изотермически расширяется некоторое количество кислорода, в результате чего его объем увеличивается с 0,01 до 0,05 м³. Определить конечное давление газа, если начальное 20,26 кПа. Рассчитать W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG для этого процесса.

Задача 5.17. При давлении 101,3 кПа и температуре 320 К испаряется 100 кг тетракарбонила никеля. Молярная теплота парообразования 27,61 кДж/моль. Определить W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG для этого процесса.

Задача 5.18. Адиабатически сжимается некоторое количество азота от давления 101,3 до 810,4 кПа. Начальный объем газа 20 м³, температура 273 К. Определить конечные объем и температуру газа, а также W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG .

Задача 5.19. Определить величины ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG , а также конечные объем и давление при адиабатическом расширении до 101,3 кПа кислорода объемом 0,001 м³, взятого при 298 К и давлении 506 кПа. Молярная теплоемкость кислорода 20,63 Дж/(моль·К), стандартная молярная энтропия 206 Дж/(моль·К).

6. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА – КЛАПЕЙРОНА. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для систем неизменного состава законы термодинамики позволяют установить зависимость между температурой и давлением. Процессы, протекающие в таких системах, характеризуются неизменностью давления и температуры. К таким процессам относятся фазовые превращения (изменения агрегатных состояний и полиморфные превращения).

Признаком обратимого процесса в таких условиях является постоянство энергии Гиббса $G_{\text{исх}} = G_{\text{кон}}$ при $dG = 0$. Согласно уравнению (5.4) при $W' = 0$

$$dG = VdP - SdT;$$

$$G_{\text{исх}} = V_{\text{исх}} dP - S_{\text{исх}} dT; \quad G_{\text{кон}} = V_{\text{кон}} dP - S_{\text{кон}} dT;$$

$$(S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}}) dT = (V_{\text{кон}} - V_{\text{исх}}) dP.$$

По уравнению (4.2) $\Delta S = \Delta_{tr} S = \Delta_{tr} H / T_{tr}$. После преобразования получим

$$\Delta_{tr} H = T_{tr} (V_{\text{кон}} - V_{\text{исх}}) dP / dT. \quad (6.1)$$

Это уравнение называется уравнением Клаузиуса – Клапейрона. При $\Delta_{tr} H > 0$ знак производной зависит только от соотношения молярных объемов системы. При $V_{\text{кон}} > V_{\text{исх}}$, что справедливо для процессов возгонки, испарения и для большинства случаев процессов плавления, с ростом давления температура процесса возрастает, при $V_{\text{исх}} > V_{\text{кон}}$ с ростом давления температура процесса понижается. Это справедливо для плавления некоторых веществ (вода, висмут, чугун). Для многих систем значение производной dP/dT неизвестно. В этом случае для приближенных вычислений можно принять следующие допущения:

- Производную dP/dT возможно заменить отношением конечных приращений $dP/dT = \Delta P / \Delta T = (P_2 - P_1) / (T_2 - T_1)$ и считать тепловой эффект процесса не зависящим от температуры, т.е. $\Delta_{tr} H = \text{const}$. Зная $\Delta P = (P_2 - P_1)$ и T_1 , можно вычислить

$$T_2 = T_1 + \Delta P T_1 (V_{\text{кон}} - V_{\text{исх}}) / \Delta_{tr} H.$$

Разумеется, все данные должны относиться к определенной массе вещества. Такой метод расчета применим для любого процесса фазовых превращений.

- Для процессов, в которых конечным состоянием является газообразное (испарение, возгонка), можно проинтегрировать уравнение, приняв дополнительное допущение в виде $V_{\text{кон}} \gg V_{\text{исх}}$ и поэтому $V_{\text{исх}}$ можно пренебречь. Если газ подобен идеальному, то для $n = 1$ $V_{\text{кон}} = RT/P$. Проинтегрировав уравнение $\Delta_{tr} H = (RT^2/P)(dP/dT)$, окончательно получим

$$\ln P_2 / P_1 = \Delta_{tr} H (T_2 - T_1) / (RT_1 T_2)$$

или

$$\lg P_2 / P_1 = \Delta_{tr} H (T_2 - T_1) / 2,3 RT_1 T_2 = \Delta_{tr} H (T_2 - T_1) / (19,148 T_1 T_2).$$

Это интегральное уравнение справедливо только для процессов испарения и возгонки.

Для систем, состав которых может изменяться в результате протекающих химических реакций, свойства зависят не только от внешних факторов, но и от состава. Рассмотрим эту зависимость на примере энергии Гиббса G , наиболее часто используемой при расчетах.

Приращение энергии Гиббса в общем случае определяется уравнением (5.5):

$$dG \leq +VdP - SdT - dW'.$$

Пусть система состоит из нескольких веществ ($n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$). Энергия Гиббса зависит от величин $P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, что можно выразить как сумму частных производных:

$$dG = (\partial G / \partial P)_{n,T} dP + (\partial G / \partial T)_{P,n} dT + (\partial G / \partial n_1)_{P,T,n_j} dn_1 + \\ + (\partial G / \partial n_2)_{P,T,n_j} dn_2,$$

где n_j – постоянное число молей всех веществ, кроме данного, $n_j \neq n_i$. Тогда

$$(\partial G / \partial P)_{T,n} = V; \quad (\partial G / \partial T)_{P,n} = -S.$$

Если обозначить частные производные по числу молей данного вещества μ , можно записать

$$(\partial G / \partial n_1)_{T,P,n_j} = \mu_1; \quad (\partial G / \partial n_2)_{T,P,n_j} = \mu_2.$$

Эти величины называются химическими потенциалами, причем они относятся к одному молю данного вещества. Общая величина химических потенциалов при постоянных температуре и давлении равна сумме их парциальных величин.

Химический потенциал вводится в каждый термодинамический потенциал, но наиболее часто используются энергии Гиббса и Гельмгольца:

$$\partial G \leq V\partial P - S\partial T + \sum \mu_i \partial n_i = V\partial P - S\partial T - \delta W'; \\ \partial A \leq -P\partial V - S\partial T + \sum \mu_i \partial n_i = -P\partial V - S\partial T - \delta W'. \quad (6.2)$$

Химический потенциал равен увеличению термодинамического потенциала при добавлении к бесконечно большому количеству системы одного моля данного вещества, причем концентрация всех остальных веществ и внешние параметры (P и T или V и T) сохраняются постоянными. Из уравнений (6.2) следует, что

$$\sum \mu_i n_i = -\delta W',$$

т.е. полезная работа совершается только за счет убыли химических потенциалов, в результате изменения состава системы. Дополнительным признаком самопроизвольности процессов является уменьшение химических потенциалов. При равновесии они остаются неизменными, т.е. во всех фазах при равновесии химический потенциал данного вещества одинаков.

Для веществ, подобных идеальным газам, химический потенциал может быть вычислен при постоянной температуре для одного моля по уравнениям

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i; \quad \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln C_i, \quad (6.3)$$

где $\mu_i^{\circ} = \text{const}$ – стандартный химический потенциал; C_i – концентрация вещества. В формулах (6.3) P_i и C_i – величины относительные. В том случае, если за стандартное состояние приняты $P = 1$ атм и $C = 1$ моль/кг, то относительные значения равны абсолютным.

С увеличением давления и повышением концентрации химический потенциал возрастет.

Для реальных систем уравнения (6.3) справедливы при замене давления на летучесть и концентрации на активность.

При $T = \text{const}$ и $n = 1$ имеем

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i; \quad \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i.$$

Пример 6.1. Азот расширяется изобарически при давлении 740 мм рт.ст. от 0,5 до 5 м³. Исходная температура 27 °С. Вычислить количество полученной теплоты, совершенной работы, изменения внутренней энергии, энтальпии, энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца.

Решение. Количество полученной теплоты определяется по уравнению: $Q_P = nC_p(T_2 - T_1)$. Вычислим значения параметров, входящих в это уравнение:

- число молей

$$n = P_1 V_1 / RT_1 = 0,740 \cdot 13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,5 / (300 \cdot 8,31) = 19,78 \text{ моль};$$

- теплоемкость для двухатомных молекул

$$C_p = R\gamma / (\gamma - 1) = 8,31 \cdot 1,4 / (1,4 - 1) = 29,08 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

- конечная температура T_2 определяется из соотношения $V_2/V_1 = T_2/T_1 = 10$:

$$T_2 = 10T_1 = 10 \cdot 300 = 3000 \text{ К.}$$

Подставив полученные значения в уравнение, получим

$$Q = 19,78 \cdot 29,08 \cdot (-2700) = 1,55 \text{ МДж.}$$

Работа расширения

$$W = P(V_2 - V_1) = (5 - 0,5) \cdot 0,740 \cdot 13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81 = 4,44 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Изменения термодинамических функций следующие:

$$\Delta U = Q - W = (15,53 - 4,44) \cdot 10^5 = 11,09 \cdot 10^5 \text{ Дж};$$

$$\Delta H = Q = 15,53 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Пример 6.2. Определить работу, теплоту и изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG при адиабатическом сжатии CO_2 , занимающего объем 5 л при давлении 380 мм рт.ст. и температуре 127 °С, если объем его уменьшается в 10 раз. Абсолютная стандартная энтропия $S_{298}^0 = 213,66 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Решение. Число молей CO_2

$$n = P_1 V_1 / (RT_1) = 0,380 \cdot 13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 5 \cdot 10^{-3} / (8,31 \cdot 400) = 0,076 \text{ моль.}$$

Конечная температура при адиабатическом сжатии

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1},$$

при $\gamma = C_p/C_v = 1,3$ $T_2 = T_1 10^{-0,3} = 800 \text{ К.}$

Конечное давление

$$P_2 = P_1(V_1/V_2)^\gamma = 0,5 \cdot 10^{1,3} = 10 \text{ атм} = 1,013 \text{ МПа.}$$

Для адиабатического процесса энтропия постоянна, т.е. ее изменение $\Delta S = 0$, но в рассматриваемом примере исходная энтропия не равна стандартной и потому значение исходной энтропии нужно вычислить: $S = nS_{298}^0 + \Delta S$, где $\Delta S = \Delta S' + \Delta S''$. Вычислим слагаемые:

$$\Delta S' = nC_p \ln(T_1/T_0) + nR \ln(P_0/P_1) = 0,076 [36,01 \ln(400/298) + 8,31 \ln(1/0,5)] = 1,24 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S'' = nC_v \ln(T_2/T_1) = nR \ln(V_2/V_1);$$

$$C_v = C_p - R = 29,08 - 8,31 = 20,77 \text{ Дж/К.}$$

Тогда

$$\Delta S = 19,78 \cdot 20,77 \cdot 2,3 + 19,78 \cdot 8,3 \cdot 12,3 = 1322,97 \text{ Дж/К.}$$

Для вычисления ΔA и ΔG необходимо вычислить абсолютные значения энтропии. Стандартное значение энтропии по справочнику $S_{298}^0 = 191,5 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Так как исходное состояние системы отличается от нормальных условий, необходимо рассчитать абсолютное значение энтропии:

$$\begin{aligned} S_1 &= n[S_{298}^0 + C_v \ln(T_1/298) + R \ln(760/P_1)] = \\ &= 19,78 [191,5 + 20,77 \ln(300/298) + 8,31 \ln(760/740)] = \\ &= 3795,0 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Тогда

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 3795,0 + 1322,97 = 5117,97 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энергии Гельмгольца

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \\ &= 11,091 \cdot 10^5 - (3000 \cdot 5117,98 - 300 \cdot 3795,0) = -131,06 \cdot 10^5 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \\ = 15,53 \cdot 10^5 - (3000 \cdot 5117,97 - 300 \cdot 3795) = -126,6 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Энтропия системы в исходном состоянии

$$S = nS_{298}^0 + \Delta S = 0,076 \cdot 213,66 + 1,24 = 17,48 \text{ Дж/К.}$$

Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = 0,076 \cdot 27,7(800 - 400) = 842,1 \text{ Дж.}$$

Работа сжатия $W = -\Delta U = -842,1$ Дж; изменение энтальпии $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Так как

$$\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = 10 \cdot 0,5 - 0,5 \cdot 5 = \\ = 2,5 \text{ л} \cdot \text{атм} = 2,5 \cdot 8,31 / 0,082 = 253,4 \text{ Дж,}$$

то

$$\Delta H = 842,1 + 253,4 = 1095,5 \text{ Дж.}$$

Изменение энергии Гельмгольца

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - S(T_2 - T_1) = \\ = 842,1 - 17,48(800 - 400) = -6,15 \text{ кДж.}$$

Изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S(T_2 - T_1) = \\ = 1095,5 - 17,48(800 - 400) = -5,90 \text{ кДж.}$$

Пример 6.3. Вычислить молярную теплоту кипения карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и температуру кипения под нормальным давлением. Давление насыщенного пара $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при температурах 0 и 13 °С соответственно 129 и 224 мм рт.ст.

Решение. По уравнению Клаузиуса – Клапейрона (6.1)

$$\lg(P_2/P_1) = (T_2 - T_1)\Delta_{tr}H / 2,3RT_1T_2.$$

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta_{tr}H &= 19,138T_1T_2\lg(P_2/P_1)/(T_2 - T_1) = \\ &= 19,138 \cdot 273 \cdot 286 \cdot \lg(224/129)/(286 - 273) = \\ &= 27547 \text{ Дж/моль} \approx 27,6 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Пример 6.4. При какой температуре будет плавиться лед под давлением 100 атм, если его удельная теплота плавления при 0 °С и нормальном давлении 334,7 Дж/г, а удельные объемы воды и льда соответственно 1 и 1,091 см³/г?

Решение. Заменим в уравнении (6.1) производную dP/dT на приращение

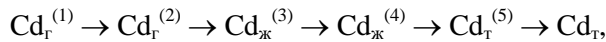
$$dP/dT \approx \Delta P/\Delta T = (P_2 - P_1)/(t_2 - t_1).$$

Тогда

$$\begin{aligned}t_2 &= t_1 + \Delta PT(V_{ж} - V_{тв})/\Delta_{tr}H = \\ &= 0 + (100 - 1) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot (1 - 1,091) \cdot 10^{-6}/334,7 = -0,74 \text{ }^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Пример 6.5. Вычислить изменение энтропии и энтальпии при охлаждении 1 кг паров кадмия от 1200 К до 25 °С при нормальном атмосферном давлении. Температура плавления кадмия 594 К, температура кипения 1038 К. Теплота плавления 6,40 кДж/моль, теплота испарения 100 кДж/моль. Теплоемкость твердого, жидкого и газообразного кадмия соответственно $22,2 + 12,3 \cdot 10^{-3}T$, 29,7 и 20,79 Дж/(моль·К).

Решение. Охлаждение кадмия от исходного до конечного состояния происходит последовательно по схеме



где верхний индекс соответствует номеру стадии:

- 1) охлаждение паров кадмия от 1200 К до температуры конденсации;
- 2) конденсация паров кадмия;
- 3) охлаждение жидкого кадмия от 1038 до 594 К;
- 4) кристаллизация кадмия;
- 5) охлаждение твердого кадмия до температуры 25 °С.

По условию

$$T_{\text{исх}} = 1200 \text{ К } (P = 1 \text{ атм}); \quad T_{\text{к}} = 1038 \text{ К}; \quad T_{\text{кр}} = 594 \text{ К};$$

$$T_{\text{кон}} = 298 \text{ К } (P = 1 \text{ атм}).$$

Вычислим изменение энтропии для каждой стадии: соответственно

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n \int_{1200}^{1038} C_{\text{г}} dT/T = (10/1,124) \int_{1200}^{1038} 20,79 dT/T = \\ &= 8,9 \cdot 20,79 \cdot 2,31 \lg(10,38/12) = -26,8 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta S_2 = -n\Delta_{\text{к}}H/T_{\text{к}} = -8,9 \cdot 100 \cdot 10^3 / 1038 = -857,4 \text{ Дж/К};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{1038}^{594} C_{\text{ж}} dT/T = 8,9 \int_{1038}^{594} 7,1 dT/T = \\ &= 8,9 \cdot 29,7 \cdot 2,31 \lg(594/1038) = -147,38 \text{ Дж/К}; \end{aligned}$$

$$\Delta S_4 = -n\Delta_{\text{кр}}H/T_{\text{кр}} = -8,9 \cdot 6,4 \cdot 10^3 / 594 = -95,89 \text{ Дж/К};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_5 &= n \int_{594}^{298} C_{\text{г}} dT/T = 8,9 \int_{594}^{298} (22,2 + 12,3 \cdot 10^{-3} T) dT/T = \\ &= 8,9 \cdot 22,2 \cdot 2,31 \lg(298/594) + 8,9 \cdot 12,3 \cdot 10^{-3} (298 - 594) = -169,52 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Общее изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = \\ &= -26,8 - 857,4 - 147,38 - 95,89 - 169,52 = -1296,99 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Вычислим изменение энтальпии для каждой стадии: соответственно

$$\Delta H_1 = n \int C_{\text{г}} dT = n C_{\text{г}} (T_{\text{к}} - T_{\text{исх}}) =$$

$$= (1000/112,4) \cdot 20,79 \cdot (1038 - 1200) = -29,96 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_2 = -n\Delta_{\text{к}}H = -8,9 \cdot 100 = -890 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_3 = n \int C_{\text{ж}} dT = n C_{\text{ж}} (594 - 1038) = -8,9 \cdot 29,7 \cdot 444 = -117,36 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_4 = -n\Delta_{\text{кр}}H = -8,9 \cdot 6,4 = -56,96 \text{ кДж};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_5 &= n \int_{594}^{298} C_{\text{т}} dT = n \int_{594}^{298} (22,4 + 12,3 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= 8,9 [22,4(298 - 594) + 12,3 \cdot 10^{-3} (298^2 - 594^2)/2] = -72,94 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Общее изменение энтальпии

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \\ &= -29,96 - 890 - 117,36 - 56,96 - 72,94 = 1167,22 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 6.6. Вычислить теплоту, работу и изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔA и ΔG для сублимации 1 кг нафталина (C_{10}H_8) при температуре 218 °С и давлении 1 атм. Теплота возгонки нафталина 53,56 кДж/моль.

Решение. При сублимации (температура и давление постоянны) в равновесии находятся две фазы: газообразный и твердый нафталин. Тепло, выделившееся при сублимации 1 кг паров нафталина,

$$Q = n\Delta_{\text{с}}H = 1000(-53,56)/128 = -418,4 \text{ кДж},$$

где $n = m/M$; $M = 128$ г/моль.

Работа сжатия

$$W = P(V_{\text{тв}} - V_{\text{г}}) = PV_{\text{г}} \simeq -nRT = -1000 \cdot 8,31 \cdot 491 \cdot 10^{-3} / 128 = -31,88 \text{ кДж}.$$

Изменение внутренней энергии, энтропии и энтальпии соответственно

$$\Delta U = Q - W = -418,4 - (-31,88) = -386,52 \text{ кДж};$$

$$\Delta S = n\Delta_s H/T = 7,8(-53,56)10^{-3}/491 = -0,85 \text{ кДж/К};$$

$$\Delta H = Q_p = -418,4 \text{ кДж}.$$

Изменение изохорно-изотермического потенциала

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - \Delta H = -386,52 + 418,4 = 31,88 \text{ кДж},$$

изменение изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = 0,$$

т.е. $\Delta G = \text{const}$, так как твердый и газообразный нафталин находится в равновесии ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Задача 6.1. Определить температуру плавления кадмия под давлением 10,13 МПа, если при атмосферном давлении он плавится при 593 К, удельная теплота его плавления 57,32 кДж/кг, плотность в жидком и твердом состояниях соответственно 7,99 и 8,37 т/м³.

Задача 6.2. Вычислить удельную теплоту испарения тетракарбонила никеля и температуру кипения при нормальном давлении. Упругость пара карбонила никеля при 273 и 286 К соответственно 17,19 и 29,8 кПа.

Задача 6.3. Определить температуру кипения воды под давлением 1013 кПа, если при нормальном давлении она кипит при 373 К, удельная теплота ее парообразования 2255,2 кДж/кг, а плотность жидкой воды 10³ кг/м³.

Задача 6.4. Температура плавления олова $T = 504,8 + 3,26 \cdot 10^{-5}(P - 101,3)$ кПа. Удельная теплота плавления 58,78 кДж/кг, плотность жидкого олова (при температуре плавления и давлении 101,3 кПа) 6,99 т/м³. Найти плотность твердого олова в этих условиях.

Задача 6.5. Давление паров титана при 2423 и 2723 К соответственно 133,3 и 1332,9 Па. Найти среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

Задача 6.6. При 851 и 944 К упругость паров теллура 445,7 и 1844,2 Па соответственно. Определить удельную теплоту плавления теллура, если теллур в парах двухатомен.

Задача 6.7. Определить, какому внешнему давлению будет отвечать температура кипения воды, равная 368 К. Нормальная температура ее кипения 373 К, а молярная теплота парообразования воды составляет 40,58 кДж/моль.

Задача 6.8. Найти температуру кипения цинка под давлением 26,26 кПа. Нормальная его температура кипения 1180 К, молярная теплота испарения 115,06 кДж/моль.

Задача 6.9. Определить плотность жидкого кадмия, если при температуре плавления 594 К молярная теплота его плавления 6,44 кДж/моль. Плотность твердого кадмия 8,37 т/м³. Принять, что $dT/dP = 0,0621$ К/МПа.

Задача 6.10. При температуре 302 К и нормальном давлении нитрат аммония претерпевает полиморфное превращение, удельная теплота которого 21 кДж/кг. Найти температуру этого полиморфного перехода под давлением 1013 кПа, если в твердом состоянии плотность исходного нитрата аммония 1,72 т/м³, а плотность его полиморфной модификации 1,66 т/м³.

Задача 6.11. Нормальная температура плавления олова 505 К. Плотность твердого олова 7,18 т/м³, удельная теплота плавления 59,41 кДж/кг, а $dT/dP = 0,326$ К/МПа. Найти температуру плавления олова при 10,13 МПа и плотность расплавленного олова.

Задача 6.12. При 343 К упругость паров этилового спирта 72,13 кПа, а при давлении 108,39 кПа он закипает при 353 К. Найти молярную теплоту испарения.

Задача 6.13. Найти удельную теплоту возгонки йода, если при давлении 26,64 и 93,20 кПа температуры возгонки 410 и 455 К соответственно.

Задача 6.14. Найти температуру плавления олова при давлениях 101,3 и 10,13 кПа и плотность твердого олова, если плотность жидкого олова 6,99 т/м³, удельная теплота плавления 58,78 кДж/кг, а температура плавления $T_{пл} = 504,8 + 3,26 \cdot 10^{-5}(P - 101,3)$ К. Здесь давление в килопаскалях.

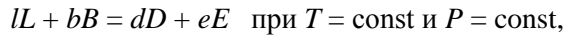
7. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Способность веществ вступать в химическое взаимодействие называется химическим сродством. Я. Вант-Гофф за меру сродства предложил принимать максимальную полезную работу. Сродством обладают вещества, при взаимодействии которых совершается полезная работа, и сродство тем больше, чем больше совершаемая полезная работа.

Реакции чаще всего совершаются в следующих условиях:

- $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, в этом случае $W'_{\text{max}} \leq -\Delta A$;
- $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, тогда $W'_{\text{max}} \leq -\Delta G$.

Таким образом, за меру сродства можно принимать убыль энергии Гиббса или энергии Гельмгольца. Сродство тем больше, чем больше убыль этих энергий. Пусть исследуется реакция



причем все вещества подобны идеальным газам. Тогда

$$\Delta_r G = \sum(n\mu)_{\text{кон}} - \sum(n\mu)_{\text{исх}}, \quad (7.1)$$

где $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ при $n = 1$.

Пусть исходные (неравновесные) парциальные давления равны P_D, P_E, P_L, P_B (в атмосферах), тогда, используя уравнение (7.1), получим

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= [(d\mu_D^0 + e\mu_E^0) - (l\mu_L^0 + b\mu_B^0)] + \\ &+ RT[(d \ln P_D + e \ln P_E) - (l \ln P_L + b \ln P_B)]. \end{aligned}$$

Введем обозначение:

$$(d\mu_D^0 + e\mu_E^0) - (l\mu_L^0 + b\mu_B^0) = \sum(n\mu^0)_{\text{кон}} - \sum(n\mu^0)_{\text{исх}} = \Delta_r G^0 = \text{const}.$$

Алгебраическая сумма логарифмов неравновесных парциальных давлений

$$\begin{aligned} [(d \ln P_D + e \ln P_E) - (l \ln P_L + b \ln P_B)] &= \sum(n \ln P)_{\text{кон}} - \sum(n \ln P)_{\text{исх}} = \\ &= \ln (P_D^d P_E^e / P_L^l P_B^b) = \sum(n_i \ln P_i) = \ln \Pi P_i^{n_i}. \end{aligned}$$

Полное химическое сродство определяется уравнением

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum (n_i \ln P_i) = \Delta_r G^0 + RT \ln \Pi P_i^{n_i}.$$

Величина $\Delta_r G^0 = \Delta_r G$ при условии $P_D = P_E = P_L = P_B = 1$ атм и называется стандартным (нормальным) сродством.

Аналогичные выражения для реакции, протекающей при постоянных объеме и температуре, имеют вид для $n_i = 1$

$$\mu_i^0 = \mu_i^0 + RT \ln C_i,$$

где $\mu_i^0 = \text{const}$,

$$\Delta_r A = \sum (n\mu)_{\text{кон}} - \sum (n\mu)_{\text{исх}}.$$

Пусть $[D]$, $[E]$, $[L]$, $[B]$ – исходные (неравновесные, текущие) концентрации реагирующих веществ (в молях на литр). Полное химическое сродство определяется уравнением

$$\Delta_r A = \Delta_r A^0 + RT \ln \Pi C_i^{n_i} = \Delta_r A^0 + RT \ln ([D]^d [E]^e / [L]^l [B]^b),$$

где $\ln \Pi C_i^{n_i} = \sum (n_i \ln C_i) = \ln \{ [D]^d [E]^e / [L]^l [B]^b \}$ – алгебраическая сумма логарифмов неравновесных концентраций.

Величина $\Delta_r A = \Delta_r A^0$ при $[D] = [E] = [L] = [B] = 1$ моль/л также называется стандартным сродством.

В общем случае ($\Delta_r G^0 \neq \Delta_r A^0$)

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r A^0 + RT \Delta n,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ, $\Delta n = \sum n_{\text{кон}} - \sum n_{\text{исх}}$.

Только при $\Delta n = 0$ $\Delta_r G^0 = \Delta_r A^0$. Уравнения, выражающие полное химическое сродство, называются изотермами химической реакции. При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ имеем

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \Pi P_i^{n_i}.$$

При $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$

$$\Delta_r A = \Delta_r A^0 + RT \ln \Pi C_i^{n_i}.$$

Таким образом, химическое сродство непостоянно и зависит от природы реагирующих веществ, их давления или концентрации и температуры. Стандартное сродство можно определить следующими способами:

1. Расчет по константе равновесия. При равновесии и постоянстве давления и температуры признаком равновесия является постоянство энергии Гиббса ($\Delta_r G = 0$). Пусть для реакции $lL + bB = dD + eE$ все реагирующие вещества подобны идеальным газам, а равновесные парциальные давления P_L, P_B, P_D, P_E . Тогда

$$\sum n_i \ln P_i = \ln (P_D^d P_E^e / P_L^l P_B^b) = \ln \Pi P_i^{n_i} = \ln K_p,$$

где K_p – константа равновесия.

Тогда изменение энергии Гиббса

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K_p = 0;$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p.$$

Аналогично можно показать, что

$$\Delta_r A^0 = -RT \ln K_c.$$

Изотермы химической реакции можно выразить уравнениями:

- при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Delta_r G = RT(\sum(n_i \ln P_i) - \ln K_p);$$

- при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Delta_r A = RT(\sum(n_i \ln C_i) - \ln K_c).$$

Таким образом, стандартное (нормальное) сродство можно вычислить, если известна константа равновесия при данной температуре.

2. Расчет по свободной энергии образования реагирующих веществ. Свободной энергией образования называется изменение энергии Гиббса (или Гельмгольца) при образовании данного вещества из простых веществ, находящихся в устойчивых состояниях. В справочниках эти данные приводятся для стандартных условий:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum(n \Delta_f G_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n \Delta_f G_{298}^0)_{\text{исх}}.$$

Для простых веществ в устойчивых состояниях $\Delta_f G_{298}^0 = 0$.

3. Расчет по энтальпии образования и энтропии реагирующих веществ, приводимых в справочниках. Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0.$$

В условиях, отличных от стандартных, энтальпия образования веществ

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT,$$

где $\Delta_r H_{298}^0 = \sum(n \Delta_f H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n \Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}}$.

Изменение энтропии

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT / T,$$

где $\Delta_r S_{298}^0 = \sum(n S_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n S_{298}^0)_{\text{исх}}$.

Стандартное сродство при любой температуре можно вычислить по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \Delta_r C_p dT / T,$$

все необходимые данные для которого приводятся в физико-химических справочниках.

Недостатком этого уравнения является громоздкость вычислений. Предпринимались различные попытки их упрощений. Наибольшее применение получил метод, предложенный М.И. Темкиным и Л.А. Шварцманом.

Для зависимости теплоемкости от температуры вида $c = a + bT + cT^2 + dT^3 + c'T^{-2}$ изменение $\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3 + \Delta_r c'T^{-2}$ и интегралы $\int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \Delta_r C_p dT / T$ заменяются

выражением

$$T_r(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r dM_3 + \Delta_r eM_4 + \dots),$$

где M_0, M_1, M_2, M_3 – функции, зависящие только от температуры,

$$M_0 = 298/T + \ln T/298 - 1;$$

$$M_i = T/i(i+1) + 298/(i+1)T - 298^i/i.$$

Значения функций M_0, M_1, M_2, M_3 приводятся в таблицах Темкина и Шварцмана. При их использовании для вычисления стандартного (нормального) сродства предлагается уравнение

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \dots).$$

Полное сродство

$$\Delta_r G_T = RT \ln \Pi P_i^{n_i} + \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \dots).$$

Таким образом, для вычисления энергии Гиббса и определения возможности протекания реакции необходимо знать стандартную теплоту образования всех реагирующих веществ, стандартную энтропию и зависимость теплоемкости всех реагирующих веществ от температуры. Эти данные для большинства веществ приводятся в справочниках, поэтому последний метод вычисления химического сродства применяется чаще других.

Всякая самопроизвольная реакция приводит к установлению равновесия, признаком которого является неизменность энергии Гиббса (при постоянных T и P) или энергии Гельмгольца (при постоянных V и T).

Основным законом, определяющим состояние равновесия является закон действующих масс (ЗДМ). В состоянии равновесия при постоянной температуре отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная, называемая константой равновесия.

Для математического выражения закона необходимо определить понятие действующей массы. Для систем, подобных идеальным газам, за действующую массу принимают равновесное парциальное давление, концентрацию или число молей. В зависимости от выбора действующей массы уравнение ЗДМ выражается по-разному.

Пусть уравнение гомогенной реакции имеет вид $bB + lL = dD + eE$. Если за действующую массу приняты равновесные молярные концентрации, то ЗДМ принимает вид

$$K_C = C_D^d C_E^e / C_B^b C_L^l = \prod C_i^{n_i} = \text{const} (T = \text{const}).$$

Для реальных систем концентрацию заменяют активностью. Разумеется, численные значения констант равновесия при этом изменятся.

Если за действующую массу приняты равновесные парциальные давления, то ЗДМ можно выразить уравнением

$$K_P = \prod P_i^{n_i} = P_D^d P_E^e / P_B^b P_L^l = \text{const} (T = \text{const}).$$

Для реальных систем давление заменяют летучестью.

Между константами равновесия существуют определенные соотношения.

Закон действующих масс был установлен экспериментально К.-М.Гульдбергом и П.Вааге и термодинамически обоснован Вант-Гоффом. Из уравнения стандартного химического сродства

$$\ln K_P = -\Delta_r G^0 / RT = \text{const} \text{ при } (T = \text{const})$$

определим

$$K_P = e^{-\Delta_r G^0 / RT} = \text{const} (T = \text{const}). \quad (7.2)$$

Вычисление константы гомогенного равновесия возможно следующими способами:

1. Расчет по термодинамическим данным. Используя термодинамические данные физико-химических справочников при $T = 298 \text{ K}$ можно получить значение константы равновесия при той же температуре по уравнению (7.2), где

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0 \text{ или } \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

2. Расчет по составу равновесной системы. Пусть в рассматриваемой гомогенной реакции все реагирующие вещества – газы, подобные идеальным. Общее давление $P = \text{const}$, температура $T = \text{const}$. Уравнение реакции в общем виде: $2L + B = 3D + E$. При расчете удобнее свести все данные в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Расчет K_p гомогенной реакции

Параметр реакции	Вещество			
	<i>L</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Вариант 1				
Исходное число молей	<i>l</i>	<i>b</i>	0	0
Равновесное число молей	<i>l</i> - 2 <i>x</i>	<i>b</i> - <i>x</i>	3 <i>x</i>	<i>x</i>
Общее равновесное число молей	$\Sigma n = l - 2x + b - x + 3x + x = l + b + x$			
Равновесное парциальное давление, атм	$\frac{(l-2x)P}{l+b+x}$	$\frac{(b-x)P}{l+b+x}$	$\frac{3xP}{l+b+x}$	$\frac{xP}{l+b+x}$
Вариант 2				
Исходное число молей	0	0	<i>d</i>	<i>e</i>
Равновесное число молей	2 <i>x</i>	<i>x</i>	<i>d</i> - 3 <i>x</i>	<i>e</i> - <i>x</i>
Общее равновесное число молей	$\Sigma n = 2x + x + d - 3x + e - x = d + e - x$			
Равновесное парциальное давление, атм	$\frac{2xP}{d+e-x}$	$\frac{xP}{d+e-x}$	$\frac{(d-3x)P}{d+e-x}$	$\frac{(e-x)P}{d+e-x}$
Вариант 3				
Исходное число молей	<i>l</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Равновесное число молей	<i>l</i> - 2 <i>x</i>	<i>b</i> - <i>x</i>	<i>d</i> + 3 <i>x</i>	<i>e</i> + <i>x</i>
Общее равновесное число молей	$\Sigma n = l - 2x + b - x + d + 3x + e + x = l + b + d + e + x$			
Равновесное парциальное давление, атм	$\frac{(l-2x)P}{l+b+d+e+x}$	$\frac{(b-x)P}{l+b+d+e+x}$	$\frac{(d+3x)P}{l+b+d+e+x}$	$\frac{(e+x)P}{l+b+d+e+x}$

Для вариантов 1, 2 и 3 соответственно

$$K_p = P_D^3 P_E / P_L^2 P_B = 27x^4 P / (l - 2x)^2 (b - x)(l + b + x);$$

$$K_p = P_D^3 P_E / P_L^2 P_B = (d - 3x)^3 (e - x) P / 4x^3 (d + e - x);$$

$$K_p = P_D^3 P_E / P_L^2 P_B = (d + 3x)^3 (e + x) P / (l - 2x)^2 (b - x)(l + b + e + x).$$

Расчетные формулы зависят от того, какие вещества были исходными и от соотношения между их количествами.

В том случае, если в реакции участвует одно вещество или получается одно вещество, ее можно рассматривать как реакцию диссоциации и за исходное принимать более сложное вещество. Рассмотрим, например, уравнение реакции: $D_2B = 2D + B$, где все вещества являются подобными идеальным газам. Запишем данные для расчета в виде:

Вещества	D_2B	D	B
Исходное число молей	n_0	0	0
Равновесное число молей		$\Sigma n = n_0(1 + 2\alpha)$	
Равновесное парциальное давление	$\frac{(1-\alpha)P}{1+2\alpha}$	$\frac{2\alpha P}{1+2\alpha}$	$\frac{\alpha P}{1+2\alpha}$

$$K_p = P_D^2 P_B / P_{D_2B} = 4\alpha^3 P^2 / (1 - \alpha)(1 + 2\alpha)^2.$$

Для вычисления константы равновесия достаточно знать степень диссоциации α и общее давление P .

Все приведенные уравнения можно использовать для определения количества прореагировавших веществ и состава равновесной системы, если известна константа равновесия.

3. Косвенный метод расчета. Реакцию рассматривают как совокупность реакций, константы равновесия которых известны.

Закон действующих масс применим к любым равновесиям, в том числе, к гетерогенным, т.е. к таким, в которых реагирующие вещества образуют различные фазы.

Наиболее простым являются моновариантные системы, в которых может изменяться концентрация и давление только одного

вещества. Для реакции $D_2B_{(r)} = 2D_{(r)} + B_{(r)}$ неравновесное (текущее) давление вещества B $P_B = \text{const} = K_p$.

Давление газа, отвечающее равновесию в моновариантной системе, называется давлением диссоциации (в прошлом использовалось понятие упругости диссоциации) исходного твердого вещества D_2B . Для данного вещества при постоянной температуре эта величина постоянная, т.е. система имеет одну степень свободы. Давление диссоциации характеризует устойчивость вещества: чем выше давление диссоциации, тем менее устойчиво вещество.

Нормальное сродство для реакции $D_2B = 2D + B$ определяется выражением

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln P_B,$$

полное химическое сродство

$$\Delta_r G_T = RT(\ln P_B - \ln K_p).$$

К числу моновариантных равновесий относятся процессы диссоциации карбонатов, оксидов, кристаллогидратов.

Для более сложных равновесий, в которых участвуют несколько веществ, в различных фазах при вычислении констант равновесия используют давления (или концентрации) только газов или растворенных веществ, т.е. веществ, у которых эти параметры могут изменяться.

Равновесие может сохраняться сколь угодно долго только при неизменности внешних условий. Влияние последних на состояние равновесия определяется принципом Ле Шателье – Брауна. Этот принцип можно сформулировать следующим образом: при изменении внешних условий равновесие нарушается, причем начинают преобладать процессы, стремящиеся уменьшить производимое изменение, т.е. восстановить равновесие (отсюда название – принцип инертности).

Рассмотрим влияние внешних условий на состояние равновесия на примере реакции $2H_{2(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(r)}$:

1. Введение одного из реагирующих веществ (например, O_2). Равновесие смещается вправо, что определяется постоянством константы равновесия $K_C = [H_2O]^2 / ([H_2]^2 [O_2]) = \text{const} (T = \text{const})$.

2. Изменение общего давления P . Пусть давление возрастет, тогда $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}) = \text{const}$ ($T = \text{const}$). Выразив равновесное число молей через исходное число молей и степень диссоциации, получим $K_p = 2(1 - \alpha)^2(1 + \alpha/2)/\alpha^3 P$, при $\alpha \ll 1$, $K_p \approx 2/(\alpha^3 P)$. Тогда $\alpha \approx [2/(K_p P)]^{1/3}$, т.е. при повышении общего давления степень диссоциации уменьшается и равновесие смещается в сторону образования H_2O .

3. Изменение температуры. Например, при подведении теплоты равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (образование H_2 и O_2 и разложение H_2O), т.е. константа равновесия уменьшается. Влияние температуры на константу равновесия определяется уравнением изобары реакции. По уравнению изотермы химической реакции имеем $\Delta_r G_T = RT[(\sum n_i \ln P_i) - \ln K_p]$. По уравнению Гельмгольца – Гиббса $\Delta_r G_T = \Delta_r H + Td(\Delta_r G)/dT$. После преобразований получим уравнение изобары

$$\Delta_r H = RT^2 d(\ln K_p)/dT \quad \text{или} \quad d \ln K_p / dT = \Delta_r H / (RT^2).$$

Следовательно, знак производной константы равновесия по температуре зависит от знака теплового эффекта. Для реакций экзотермических знак производной отрицателен, для эндотермических – положителен. Проведя интегрирование в пределах от T_1 до T_2 и допустив, что в рассматриваемом интервале температур тепловой эффект реакции постоянен, получим

$$\ln(K_p'' / K_p') = \Delta_r H(T_2 - T_1) / (RT_1 T_2).$$

Это уравнение называется интегральным приближенным уравнением изобары химической реакции ($P = \text{const}$). По аналогии при $V = \text{const}$ это уравнение является уравнением изохоры реакции:

$$d \ln K_C / dT = \Delta_r U / (RT^2).$$

В интегральной форме имеем: $\ln(K_C'' / K_C') = \Delta_r U(T_2 - T_1) / (RT_1 T_2)$.

Пример 7.1. Определить константу равновесия гомогенной реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ при 1260 К. Все вещества газы. $K_p = P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / (P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}})$.

Решение. Константы равновесия двух частных реакций $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ известны: соответственно

$$K'_P = P_{\text{CO}_2} / (P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{0,5}) = 7,35 \cdot 10^6;$$

$$K''_P = P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5} / P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,54 \cdot 10^{-7}.$$

После преобразования системы относительно парциального давления кислорода получим:

$$K_P = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} = K''_P K'_P,$$

при $T = 1260 \text{ K}$

$$K_P = 7,35 \cdot 10^6 \cdot 2,54 \cdot 10^{-7} = 1,86.$$

Пример 7.2. При давлении 1 атм и температуре $630 \text{ }^\circ\text{C}$ плотность газовой фазы $9,28 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Определить степень диссоциации SO_3 по уравнению $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ и константы диссоциации (K_P и K_C). Вычислить изменение энергии Гиббса.

Решение. Обозначим: α – степень диссоциации; V – объем реакционного пространства; m – масса SO_3 до диссоциации; n_0 – число молей SO_3 .

Из уравнения Менделеева – Клапейрона $PV = \sum n_i RT$, тогда

$$\sum n_i / n_0 = PV / RT n_0 = 1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 80 / 9,28 \cdot 10^2 \cdot 8,31 \cdot 903 = 1,165.$$

Приняв, что $V = 1 \text{ м}^3$, получим

$$\alpha = (\sum n_i / n_0 - 1) / (Z - 1) = 0,165 / (1,5 - 1) = 0,33.$$

Вычисление констант удобнее произвести по одной из ранее предложенных схем. В таком случае можно записать, что

$$\begin{aligned} K_C &= [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] / [\text{SO}_3]^2 = (\alpha n_0)^2 \alpha n_0 V^2 / V^2 2 n_0^0 (1 - \alpha)^2 = \\ &= \alpha^3 n_0 / 2V(1 - \alpha)^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_P &= P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} / P_{\text{SO}_3}^2 = P^2 \alpha^2 P \alpha (1 + \alpha/2)^2 / (1 + \alpha/2)^2 (2 + \alpha) P^2 (1 - \alpha)^2 = \\ &= P \alpha^3 / (2 + \alpha)(1 - \alpha)^2 = 1 \cdot 0,33^3 / (2 + 0,33)(1 - 0,33)^2 = 0,0344 \text{ атм}; \end{aligned}$$

$$K_C = K_P / (RT)^{\Delta n} = 0,0344 / (0,082 \cdot 903)^1 = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{кон}} - \sum n_{\text{исх}} = 2 + 1 - 2 = 1$.

Изменение энергии Гиббса

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -RT \ln K_P = -8,31 \cdot 903 \ln 0,0344 = 25,29 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 7.3. Константа равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{тв}} = 2\text{CO}$ при температуре 1000 К $K_P = 1,684$ атм. Некоторое количество CO_2 , занимающее объем 1 м³ (измеренный при 27 °С и давлении 1 атм), пропускается при 1000 °С через уголь. Какой объем будет занимать получившаяся при достижении равновесия газовая фаза, состоящая из CO и CO_2 , и каков ее процентный состав? Давление остается постоянным.

Решение. Число молей CO_2 определим по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$n_{\text{CO}_2} = PV/RT = 101,3 \cdot 10^3 \cdot 1,0 / 8,31 \cdot 300 = 40,7 \text{ моль.}$$

Расчет равновесных парциальных давлений газов выполним по форме:

Вещество	CO_2	CO
Исходное число молей	40,7	0
Равновесное число молей	$40,7 - x$	$2x$
Общее равновесное число молей	$\sum n = 40,7 - x + 2x = 40,7 + x$	
Равновесное парциальное давление	$P(40,7 - x) / (40,7 + x)$	$P2x / (40,7 + x)$

По закону действующих масс вычислим число молей CO_2 , прореагировавших с углем x . Так как $K_P = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} = 4Px^2 / (40,7^2 - x^2) = 1,684$ атм, то $x = 22,2$ моль. Следовательно, в равновесной газовой фазе содержится 44,4 моль CO и 18,5 моль CO_2 , всего 62,9 моль газов. Эта газовая фаза при 27 °С и 1 атм займет объем

$$V = \sum nRT/P = 62,9 \cdot 8,31 \cdot 300 / 101,3 \cdot 10^3 = 1,548 \text{ м}^3.$$

Содержание компонентов по объему

$$\gamma_{\text{CO}} = 44,4 \cdot 100 / 62,9 = 70,5 \text{ \%}; \quad \gamma_{\text{CO}_2} = 18,5 \cdot 100 / 62,9 = 29,5 \text{ \%}.$$

Пример 7.4. Определить направление реакции и изменение энергии Гиббса для процесса $\text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$. В качестве инертной добавки газовая фаза содержит азот. Реакция происходит при общем давлении 1 атм и температуре 1200 К.

Решение. Решение целесообразнее начинать с наиболее простых расчетов. Необходимые справочные данные следующие:

Вещество	$\text{FeO}_{(г)}$	$\text{CO}_{(г)}$	$\text{Fe}_{(г)}$	$\text{CO}_{2(г)}$
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-244,30	-137,15	0	394,37
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-264,85	-110,53	0	393,51
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	60,75	197,55	27,15	213,66
a , Дж/(моль·К)	50,80	28,41	17,24	44,14
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	8,61	4,1	24,77	9,04
c_{298} , Дж/(моль·К)	49,92	29,14	24,98	37,11

Вычислим для 1200 К $M_0 = 0,641$ Дж/(моль·К); $M_1 = 0,339 \cdot 10^3$ Дж/(моль·К).

Энергия Гиббса образования веществ в нормальных условиях

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \sum(n_i \Delta_f G_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n \Delta_f G_{298}^0)_{\text{исх}} = \\ &= \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}, г) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2, г) - \Delta_f G_{298}^0(\text{FeO}, г) - \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}, г) = \\ &= 0 - 394,37 + 244,3 + 137,15 = -12,92 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Отрицательное изменение энергии Гиббса указывает на то, что реакция протекает в прямом направлении. Однако состояние системы значительно отличается от нормального по температуре (1200 К, а не 298 К), поэтому необходимо провести более точный расчет.

Проведем расчет по энтальпиям образования и энтропиям. Для упрощения этих расчетов используется метод Темкина и Шварцмана:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1).$$

При условии, что температурная зависимость теплоемкости выражается уравнением $C_p = a + bT$ после подстановки численных значений можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum(n\Delta_f H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum(n\Delta_f H_{298}^0)_{\text{исх}} = \\ &= -393,51 - (-264,85 - 110,53) = -18,13 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (27,15 + 213,66) - (60,75 + 197,55) = -17,49 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r a = (17,24 + 44,14) - (50,80 + 28,41) = -17,83 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r b = [(24,77 + 9,04) - (8,61 + 4,1)]10^{-3} = 21,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= -18,13 + 1200(-17,49)10^{-3} - 1200[(-17,83)0,641 + \\ &+ 21,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,339 \cdot 10^3]10^{-3} = 7,99 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Положительный знак изменения энергии Гиббса свидетельствует о том, что при стандартных значениях парциальных давлений газов реакция протекает в обратном направлении.

Если принять теплоемкость веществ равной стандартным значениям $C_{p,298} = \text{const}$, то

$$\Delta_r C_{p,298} = (24,98 + 37,11) - (49,92 + 29,14) = -16,97 \text{ Дж/К};$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T\Delta_r C_{p,298} M_0 = \\ &= -18,13 - 1200(-17,49)10^{-3} - 1200(-6,97)10^3 \cdot 0,641 = 15,91 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 7.1. Выполнить расчет изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия по данным табл.2. Определить направление протекания процесса.

Таблица 7.2

Исходные данные для расчета

Вариант	Реакция	Температура T , К
1	$\text{FeS} + 2\text{Cu} = \text{Fe} + \text{Cu}_2\text{S}$	1200
2	$3\text{Ca} + \text{Si} = 2\text{Ca} + \text{CaSiO}_3$	1500
3	$\text{MnO}_2 + 2\text{C} = \text{Mn} + 2\text{CO}$	700
4	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$	900
5	$4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 3\text{S}_{2(\text{g})} = 4\text{H}_2\text{S} + 2\text{SO}_2$	1000
6	$\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_{4(\text{g})} + \text{O}_2$	1300
7	$\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{TiCl}_{4(\text{g})} + 2\text{CO}$	1300
8	$\text{ZnO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{ZnCl}_4 + 2\text{CO}$	1300
9	$\text{ZnO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_4 + \text{O}_2$	1300
10	$2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{O}_2 = 6\text{NiO} + 4\text{SO}_2$	1300
11	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{O}_2$	900
12	$4\text{NH}_{3(\text{g})} + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	800
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	900
14	$\text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + 2\text{O}_2$	1100
15	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g}2)} + 2\text{Cl}_2$	1000
16	$\text{NiS} + 2\text{NiO} = 3\text{Ni} + \text{SO}_2$	600
17	$\text{FeS} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	900
18	$\text{ZnO}_2 + 2\text{COCl}_2 = \text{ZnCl}_4 + 2\text{CO}$	1398
19	$\text{ZnCl}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{ZnO}_2 + 4\text{HCl}$	1100
20	$2\text{CuFeS}_2 + 6\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$	1100

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акоюн А.А. Химическая термодинамика. М.: Высшая школа, 1963.
2. Дибров И.А. Неорганическая химия. СПб: Изд. Лань, 2001.
3. Краснов К.С. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1982.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. СПб: Химия, 1993.
5. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В.Кудряшов, Г.С.Каретников. М.: Высшая школа, 1991.
6. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. М.: Высшая школа, 1988.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Идеальные газы.....	3
2. Первый закон термодинамики и его приложения.....	10
3. Законы Гесса и Кирхгофа. Тепловые эффекты химических реакций	16
4. Второй закон термодинамики и его приложения	28
5. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса. Уравнение Гельмгольца – Гиббса	33
6. Обратимые и необратимые процессы. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона. Химические потенциалы.....	39
7. Химические превращения.....	51
Рекомендательный библиографический список	65