

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

МЕТОДИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

для дистанционной поддержки изучения дисциплины

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

для студентов специальности 1-48 01 03
«Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов»

Составитель к.х.н., доцент Е. В. Молоток

Новополоцк 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Правила составления таблиц и построения графиков	
Глава 1. Химическая термодинамика	
1.1. Первый закон термодинамики.....	
1.2. Термохимия	
1.3. Второй закон термодинамики.....	
1.4. Термодинамические потенциалы	
Глава 2. Фазовое равновесие	
2.1. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	
2.2. Растворы	
2.2.1. Основные понятия и определения	
2.2.2. Закон Рауля для растворов с летучим компонентом.....	
2.2.3. Законы Д. П. Коновалова.....	
2.2.4. Закон Рауля для растворов с нелетучим компонентом.....	
2.2.5. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов.....	
Глава 3. Общая характеристика обратимых реакций и состояния химического равновесия.....	
Глава 4. Кинетика химических реакций	

ПРАВИЛА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ, СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦ И ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

Перед тем как решать ту или иную задачу, необходимо внимательно изучить соответствующий теоретический раздел первой части УМК «Физическая химия», выделив необходимые для решения задачи законы и уравнения.

После этого нужно рассмотреть условие задачи, обратив особое внимание на постоянные параметры (давление, объем и т.д.). После этого составляется схема решения задачи, для чего нужно написать основную формулу, из которой можно найти требуемые в задаче параметры, а затем выяснить, каких величин недостает для использования этой формулы, и наметить путь их определения.

При подстановке каких-либо величин в формулы или уравнения проверьте соответствие их размерностей единой системе (системе СИ).

При необходимости расчета большого количества экспериментальных точек по единой формуле нужно для каждой точки приводить расчет, подставив данные в соответствующую формулу, а затем привести результат с обязательным указанием размерности.

При составлении таблицы в первом столбце обязательно указывают наименование измеряемой величины и единицу ее измерения. Если в таблицу нужно занести величину вида $x = a \cdot 10^n$, то в строчках ограничиваются лишь проставлением значащей цифры a , а вверху столбца записывают обозначение $x \cdot 10^{-n}$, меняя знак у показателя степени на обратный. Например, если коэффициент c' уравнения $C_p^o = f(T)$ для брома равен 126000 Дж/(моль·К) (прил. 1), то в строчку в столбце записывают число 1,26, а вверху столбца $c' \cdot 10^{-5}$. Таким же образом поступают и при обозначении подобных величин на осях координат графиков.

При исследовании какой-либо зависимости (например, давления насыщенного пара от температуры, электропроводности раствора от концентрации т. п.) результаты удобно выражать в виде графиков в прямоугольной системе координат. При этом если изучаемая величина будет функцией нескольких переменных, опыты проводят при сохранении постоянства всех переменных, кроме одного. На оси абсцисс графика откладывают значение варьируемого параметра, а на оси ординат – функции. Сначала по значениям координат наносят точки, затем через них или около них проводят кривую с помощью лекала, изогнутой линейки или от руки.

При построении кривых или прямых следует придерживаться следующих правил:

1. Кривая или прямая должна проводиться как можно ближе ко всем точкам.

2. Все точки являются равноценными (если одна, две точки из большого количества точек резко отклоняются от получаемой зависимости, они отбрасываются и не участвуют в расчетах).

Например, при построении графика зависимости коэффициента преломления от состава нельзя привязываться к точкам, соответствующим коэффициентам преломления чистых веществ, считая их наиболее достоверными.

3. Кривая или прямая должна проводиться так, чтобы сумма отклонений экспериментальных точек с обеих сторон прямой примерно была одинаковой.

4. Кривая должна быть плавной, а прямая должна быть непрерывной; резкие изменения хода кривой (изломы и площадки могут быть только при наличии фазовых переходов) (рис. 1).

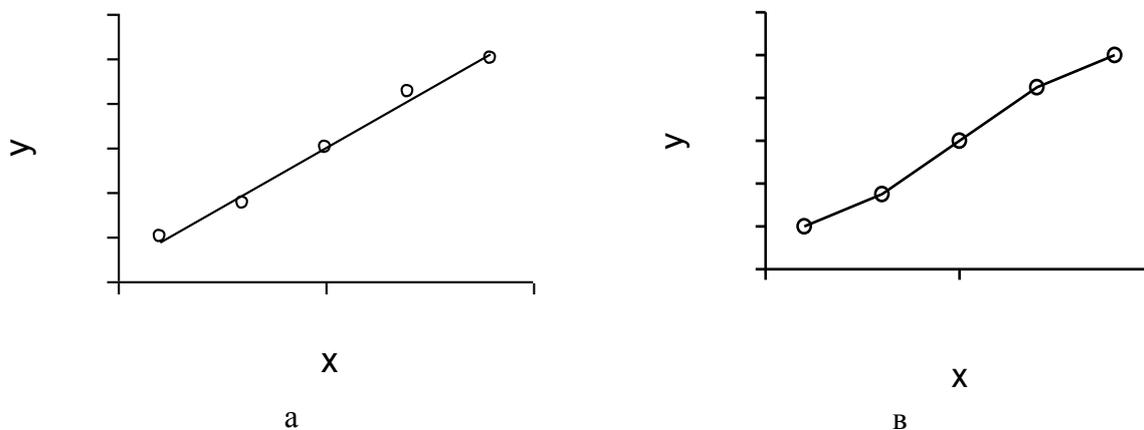


Рис. 1. Проведение прямой линии: а – правильно; в – неправильно

При построении графиков необходимо учитывать точность экспериментальных и расчетных данных. Это достигается рациональным выбором масштаба, размеров графика и способов нанесения на него числовых значений исследуемых величин. Числовое значение функции, отвечающее данному значению аргумента, часто обозначают на графике кружком. Диаметр этого кружка должен соответствовать значению систематической погрешности функции.

Если на графике имеются несколько кривых, их точки должны обозначаться разными символами.

Принятые в науке обозначения
экспериментальных точек

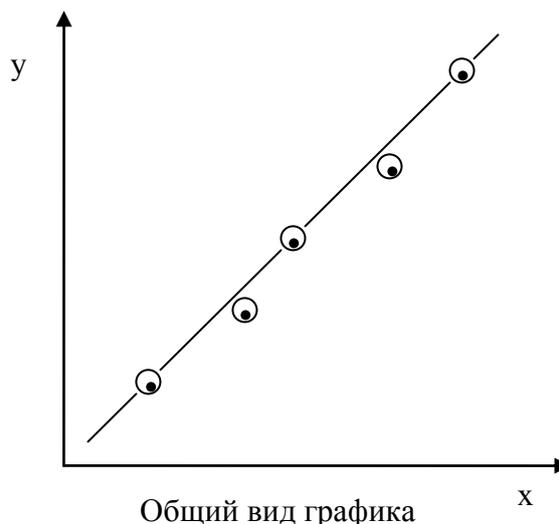


График строят на миллиметровой бумаге. Необходимо более полно использовать площади графика. В связи с этим точка пересечения оси абсцисс и оси ординат может иметь любые координаты (не обязательно $x = 0$, $y = 0$). Масштабы по осям могут быть различными, но при их выборе надо стремиться к тому, чтобы площадь рисунка по форме не слишком отличалась от квадрата. В то же время для облегчения отсчетов необходимо, чтобы 1 см на бумаге соответствовал значащим цифрам числа, откладываемого на осях: 1, 2 или 5. Само же число может быть сколь угодно большим или малым, например, 1 см может соответствовать $5 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и т. д.

С помощью графика можно найти значения функции и аргумента, которые непосредственно опытом не определялись. Для этого достаточно любую точку на кривой спроектировать на оси координат. Если значение аргумента находится внутри изученного интервала, то операцию нахождения функции при данном промежуточном значении аргумента называют графической интерполяцией. Если же значение аргумента находится за пределами изученного интервала, определение функции проводят путем продолжения кривой за пределы интервала. Такая операция называется графической экстраполяцией. При выполнении графической экстраполяции предполагают, что как внутри исследованного интервала значений аргумента, так и за его пределами наблюдается одна и та же функциональная зависимость.

Типичная погрешность в построении графиков – нанесение экспериментальных значений величин на оси координат. Это затрудняет проведение интерполяции и экстраполяции. Для быстрого и точного выполнения указанных операций необходимо на оси координат нанести равномер-

ные шкалы с ценой деления, соответствующей округленному значению чисел с учетом изложенных выше правил выбора масштабов. Рекомендации, связанные с построением графиков и выбором масштабов, иллюстрирует рис. 2

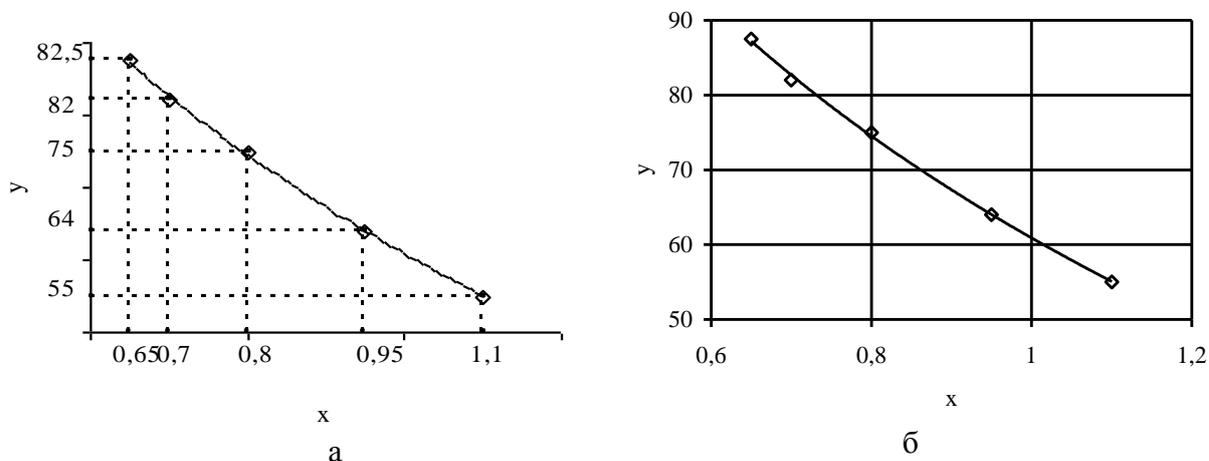


Рис. 2. Построение графиков: а – неправильно; б – правильно

Расчеты, проводимые с помощью графиков

При математической обработке экспериментальных данных в физической химии широко используются графические методы расчетов. С их помощью можно решать разнообразные задачи. Важное место среди них занимает проверка применимости уравнений и вычисление констант, входящих в эти уравнения. Наиболее распространенный способ решения этой задачи состоит в преобразовании уравнения к линейному виду с последующей проверкой соблюдения линейной зависимости. Например, для слабого электролита, диссоциирующего в растворе по схеме



связь между опытными значениями эквивалентной электропроводности λ и концентрации раствора C выражается следующим уравнением:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_o^2 \cdot (1 - \lambda/\lambda_o)} \quad (1)$$

где $K_{\text{дисс}}$ – константа диссоциации и λ_o – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении – величины постоянные.

Умножая обе части уравнения (1) на λ_o^2 и разделив единицу на правую и левую части уравнения, получим

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_o} + \frac{1}{\lambda_o^2 \cdot K_{дис}} \cdot \lambda \cdot c \quad (2)$$

Полученное выражение (2) является уравнением прямой

$$y = a + b \cdot x, \quad (3)$$

в котором $y = 1/\lambda$, $a = 1/\lambda_o$, $b = 1/(\lambda_o^2 \cdot K_{дис})$, $x = \lambda \cdot c$. Если точки, нанесенные на график в координатах $1/\lambda - (\lambda \cdot c)$, будут располагаться вблизи прямой линии (рис. 3), то можно сделать заключение, что уравнение (1) оправдывается и изучаемый электролит диссоциирует по вышеприведенной схеме. Постоянные уравнения (1) λ_o и $K_{дис}$ легко вычислить, определив отрезок a , отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $\text{tg} \alpha = b$.

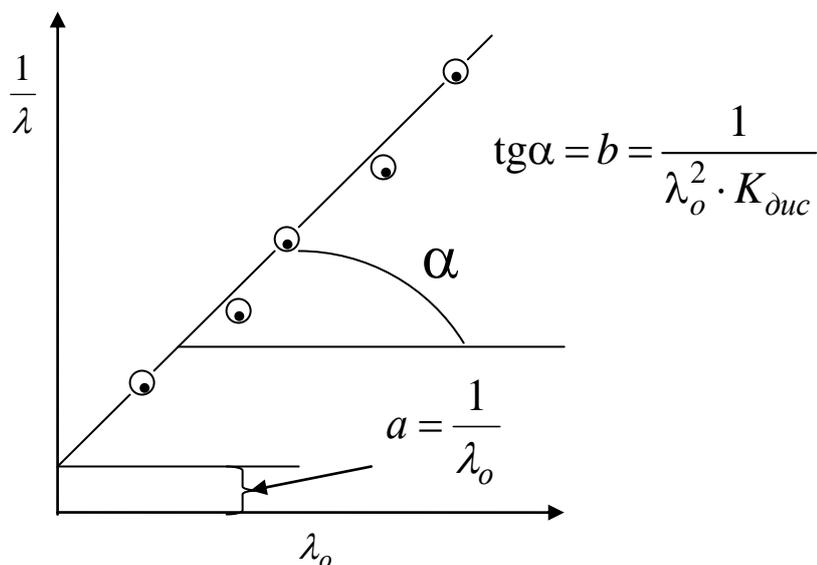


Рис. 3. График функции $\frac{1}{\lambda} - (\lambda \cdot c)$

Многие физико-химические закономерности выражаются экспоненциальной зависимостью

$$u = A \cdot e^{-B/v}, \quad (4)$$

которая приводится к линейному виду путем логарифмирования

$$\lg u = \lg A - \frac{B}{2,3} \cdot \frac{1}{v} \quad \text{или} \quad \ln u = \ln A - B \cdot \frac{1}{v} \quad (5)$$

Уравнение (5) будет тождественно уравнению (3), если принять, что $\lg u = y$ и $\frac{1}{v} = x$. Если построить график в координатах $\lg u - \frac{1}{v}$, то отрезок, отсекаемый на оси ординат, даст величину $\lg A$, а тангенс угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс выразится величиной $\left(-\frac{B}{2,3}\right)$. Следует отметить, что определение константы a уравнения (3) непосредственно из графика возможно лишь в том случае, когда начало координат расположено в точках $x = 0$ и $y = 0$. Во всех остальных случаях определение постоянной a осуществляется следующим образом. На отрезке прямой, описываемой уравнением (3), выбирают две точки (x_1, y_1) и (x_2, y_2) , расположенные как можно дальше друг от друга, и для них решают систему уравнений

$$y_1 = a + b \cdot x_1, \quad y_2 = a + b \cdot x_2,$$

откуда

$$a = \frac{y_1 \cdot x_2 - y_2 \cdot x_1}{x_2 - x_1}, \quad b = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (6)$$

При нахождении углового коэффициента b следует всегда пользоваться формулой (6). Причем, естественно, значения x и y необходимо выражать в единицах измерения исследуемых физико-химических величин.

Проводя преобразование к линейному виду, следует иметь в виду, что оно уместно лишь в том случае, когда уравнение содержит не более двух констант. В общем случае константы уравнений могут быть найдены аналитическими методами. Например, подставим в выражение (1) сначала экспериментальные значения λ_1, c_1 , затем λ_2, c_2 . Получим систему из двух уравнений, решив которую, вычислим постоянные $K_{дис}$ и λ_o . Если формула содержит три константы, составляют и решают систему из трех уравнений, взяв три пары значений функции и аргумента, и т. д.

ГЛАВА 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Первый закон термодинамики

Первое начало термодинамики – это частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающимся выделением или поглощением теплоты.

Теплота, сообщенная системе, идет на приращение внутренней энергии и совершение системой работы.

Математическое выражение первого начала термодинамики для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями состояния системы, имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.1)$$

в интегральной форме

$$Q = \Delta U + A \quad (1.2)$$

В таблице 1 приведены выражения (1.3 – 1.10) для зависимости теплоты (Q), работы (A) и внутренней энергии (ΔU) идеального газа от параметров давления (p), объема (V) и температуры (T) системы в начальном (индекс 1) и конечном (индекс 2) состояниях системы для четырех основных процессов.

*При равновесном адиабатическом расширении работу, совершаемую газом можно выразить, воспользовавшись уравнениями состояния:

$$p \cdot V^\gamma = const \text{ или } p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma \quad (1.11)$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = const \text{ или } T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} \quad (1.12)$$

$$T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = const \text{ или } T_1^\gamma \cdot p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma \cdot p_2^{1-\gamma} \quad (1.13)$$

В этом случае

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \cdot V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 \cdot V_1^\gamma}{\gamma-1} \cdot (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \frac{R}{\gamma-1} \cdot (T_1 - T_2)$$

В формулах (1.11 – 1.13):

γ – адиабатический коэффициент, равный

$$\gamma = C_p / C_v ; \quad (1.14)$$

C_p и C_v – молярные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно, при этом

$$C_p - C_v = R \quad (1.15).$$

Таблица 1

Выражения для теплоты, работы и внутренней энергии для четырех основных процессов с идеальными газами

Вид процесса	Внутренняя энергия	Работа	Теплота
<i>Изохорный</i> (V=const)	$dQ = dU + pdV$ т.к. $V = \text{const}$, $dQ = dU \Rightarrow dU = nC_v dT$ $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$ (1.3)	$dA = pdV$ $A = 0$	$dQ = dU$ $dQ_v = nC_v dT \Rightarrow Q = nC_v(T_2 - T_1)$ (1.4)
<i>Изобарный</i> (p=const)	$dU = dQ - pdV = C_p dT - pdV$ т.к. $C_p - C_v = R$, то $dU = C_v dT + RdT - pdV$ $pV = RT \Rightarrow pdV + Vdp = RdT + TdR$ $Vdp = 0, TdR = 0 \Rightarrow pdV - RdT = 0$ $dU = nC_v dT$	$dA = pdV$ $A = p(V_2 - V_1)$ (1.5) т.к. $pV = nRT$ $A = nR(T_2 - T_1)$ (1.6)	$dQ_p = d(U_2 + pV_2) - d(U_1 + pV_1)$ $H = U + pV$ –энтальпия $\Rightarrow dQ_p = dH_2 - dH_1 = dH$ $dQ_p = nC_p dT$ $\Rightarrow Q = nC_p(T_2 - T_1)$ (1.7)
<i>Изотермический</i> (T=const)	$dU = 0$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0$ – закон Джоуля	$dA = pdV$, $p = nRT/V$ $A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$ т.е. $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ (1.8) или $A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$ (1.9)	$dQ = dA$
<i>Адиабатический</i> *	$dQ = dU + pdV$ $dU = pdV \Rightarrow dU = nC_v dT$	$dA = -dU$ – $A = -nC_v(T_2 - T_1)$ (1.10)	$Q = 0$

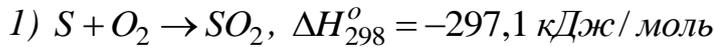
1.1 Термохимия

Закон Гесса

Тепловой эффект процесса не зависит от пути протекания процесса (от промежуточных стадий), а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы (при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$).

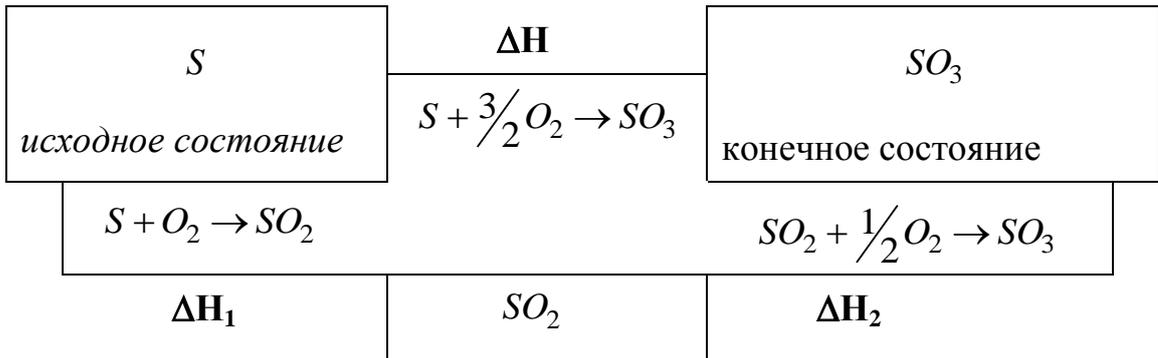
Пример 3

Вычислить стандартную теплоту образования SO_3 , если даны стандартные теплоты реакций:



Решение

Оксид серы (VI) SO_3 можно получить, используя различные процессы:



Исходя из закона Гесса можно записать, что $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Отсюда получаем $\Delta H^{\circ} = \Delta_f H_{SO_3}^{\circ} = -297,1 + (-96,2) = -393,3$ кДж.

Расчет теплового эффекта химических реакций

1. Расчет теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот образования (энтальпии образования) соединений (первое следствие из закона Гесса).

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r H = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f H_{298}^{\circ} \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f H_{298}^{\circ} \right)_{\text{исх}} \quad (1.25)$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ – **стандартная теплота образования вещества** – тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Пример 4

Рассчитать тепловой эффект реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$ при температуре 298 К.

Решение

Из справочника [1] берем данные, необходимые для решения задачи, и заносим в таблицу

Вещество	NO	O ₂	NO ₂
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	91,26	0	34,19

Тепловой эффект реакции при температуре 298 К рассчитаем по уравнению (1.25)

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{исх}}$$

Для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(2 \cdot \Delta_f H_{NO}^o + 1 \cdot \Delta_f H_{O_2}^o \right) - \left(2 \cdot \Delta_f H_{NO_2}^o \right);$$

$$\Delta_r H_{298}^o = (2 \cdot 91,26 - 1 \cdot 0) - 34,19 = 114,14 \text{ кДж}$$

2. Расчет теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот сгорания (энтальпии сгорания) соединений (*второе следствие из закона Гесса*).

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \left(\sum_1^i n_i \Delta_b H_{298}^o \right)_{\text{исх}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_b H_{298}^o \right)_{\text{прод}} \quad (1.26)$$

где $\Delta_b H_{298}^o$ – **стандартная теплота сгорания вещества** – тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до высших оксидов.

Пример 5

Рассчитать тепловой эффект реакции $C_2H_{6(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$, если известна теплота сгорания веществ при $T=298\text{ K}$ и давлении 101325 Па .

Решение

Из справочника [1] берем данные, необходимые для решения задачи, и заносим в таблицу.

Вещество	$C_2H_{6(g)}$	$C_2H_{4(g)}$	$H_{2(g)}$
$\Delta_b H_{298}^0$, кДж/моль	-1559,9	-1410,98	-285,84

Тепловой эффект реакции при температуре 298 K рассчитаем по уравнению (1.26)

$$\Delta_r H = \left(\sum_1^i n_i \Delta_b H_{298}^0 \right)_{\text{исх}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_b H_{298}^0 \right)_{\text{прод}}$$

Для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(1 \cdot \Delta_b H_{C_2H_6}^0 \right) - \left(1 \cdot \Delta_b H_{C_2H_4}^0 + 1 \cdot \Delta_b H_{H_2}^0 \right);$$

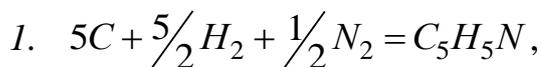
$$\Delta_r H_{298}^0 = 1 \cdot (-1559,9) - (1 \cdot (-1410,98) + 1 \cdot (-285,84)) = 136950\text{ Дж} = 136,95\text{ кДж}$$

Пример 6

Вычислить стандартную теплоту образования соединения $C_5H_5N_{(ж)}$ из простых веществ, если его теплота сгорания $\Delta_b H_{298}^0(C_5H_5N_{(ж)}) = -2577,14\text{ кДж/моль}$ при $T = 298\text{ K}$ и давлении 101325 Па . Принять, что продукты сгорания – CO_2 , $H_2O_{(ж)}$ и $N_{2(g)}$. Теплоты сгорания простых веществ: $C + O_2 \rightarrow CO_{2(g)} - 393,795\text{ кДж/моль}$, $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{(ж)} - 286,043\text{ кДж/моль}$.

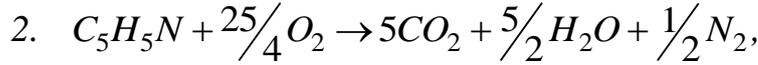
Решение

Запишем уравнение образования $C_5H_5N_{(ж)}$ из простых веществ:

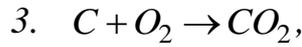


$$\Delta_{r(1)} H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(C_5H_5N_{(ж)}) = ?$$

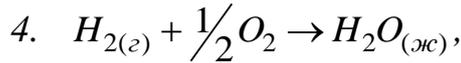
Данную реакцию можно представить как алгебраическую сумму реакций сгорания соответствующих реагентов:



$$\Delta_{r(2)}H_{298}^o = \Delta_bH_{298(C_5H_5N_{(ж)})}^o = -2577,14 \text{ кДж/ моль}$$



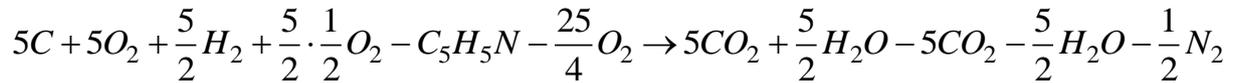
$$\Delta_{r(3)}H_{298}^o = \Delta_bH_{298(C)}^o = -393,795 \text{ кДж/ моль}$$



$$\Delta_{r(4)}H_{298}^o = \Delta_bH_{298(H_2)}^o = -285,84 \text{ кДж/ моль}$$

Следовательно, уравнение (1) можно получить, если

$$\text{уравнение (1)} = 5 \cdot \text{уравнение (3)} + \frac{5}{2} \cdot \text{уравнение (4)} - \text{уравнение (2)}$$



После приведения подобных, получаем $5C + \frac{5}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = C_5H_5N$.

$$\Delta_fH_{298(C_5H_5N)}^o = 5 \cdot (-393,795) + \frac{5}{2} \cdot (-285,84) - (-2577,140) = -106,435 \text{ кДж}$$

Зависимость теплового эффекта реакции при постоянном давлении от температуры выражается **уравнением Кирхгофа**:

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса $\left(\frac{d(\Delta H^o)}{dT}\right)$ равен изменению теплоемкости в ходе процесса:

$$\left(\frac{d(\Delta H^o)}{dT}\right) = \Delta C_p^o \quad (1.27)$$

Интегральная форма уравнения (1.27):

1. в широком интервале температур:

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.28)$$

2. в узких пределах температур (несколько десятков градусов) можно усреднить теплоемкости веществ и считать их, а также ΔC_p постоянными, тогда

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.29)$$

В уравнениях $\Delta H_{T_1}^o$ и $\Delta H_{T_2}^o$ – тепловой эффект реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно; ΔC_p^o – изменение теплоемкости, т.е. разница между суммой молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и суммой молярных изобарных теплоемкостей исходных веществ (с учетом стехиометрии):

$$\Delta C_p^o = \left(\sum_1^i n_i \cdot C_{p,i}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot C_{p,j}^o \right)_{\text{исход}} \quad (1.30)$$

Таким образом, для вычисления теплового эффекта реакции при заданной температуре T используются уравнения (1.28), (1.29). При этом предварительно необходимо найти тепловой эффект реакции при температуре T_1 и теплоемкости C_p^o всех участников реакции.

Если необходима высокая точность расчета $\Delta H_{T_2}^o$, то при вычислении ΔC_p^o по уравнению (1.30) следует учесть зависимость теплоемкости от температуры, которая описывается интерполяционными уравнениями:

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 - \text{для органических веществ} \quad (1.31)$$

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2 - \text{для неорганических веществ}, \quad (1.32)$$

где a, b, c, c', d' и d – коэффициенты, определяемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов;

$$\Delta a = \left(\sum_1^i n_i \cdot a \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot a \right)_{\text{исход.}},$$

$$\Delta b = \left(\sum_1^i n_i \cdot b \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot b \right)_{\text{исход}}, \quad \Delta c = \left(\sum_1^i n_i \cdot c \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot c \right)_{\text{исход}},$$

$$\Delta c' = \left(\sum_1^i n_i \cdot c' \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot c' \right)_{\text{исход}}.$$

В результате интегрирования уравнения (1.28) получим

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.33)$$

Уравнение (1.33) называется **развернутым уравнением Кирхгофа**.
 При вычислениях по уравнениям (1.28, 1.29) полезно иметь в виду:

- теплоемкость вещества C_p^o по определению всегда положительная величина; ΔC_p^o в зависимости от природы реакции может иметь любой знак (даже случайно быть равной нулю). Поэтому с ростом температуры величина $\Delta_r H^o$ может изменяться по-разному.

- теплоемкость C_p^o имеет размерность $\frac{\text{Дж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$, соответственно изменение теплоемкости $\Delta C_p^o - \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. При расчете $\Delta_r H_{298}^o$ по табличным величинам стандартных теплот образования соединений из простых веществ или стандартным теплотам сгорания значение ΔH_{298}^o получается в кДж. Поэтому прежде чем подставлять полученный результат для ΔH_{298}^o в уравнение (1.33), необходимо перевести килоджоули в джоули.

Пример 7

Рассчитать тепловой эффект реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$ при температурах 400 К и 1500 К. Данные зависимости $C_p = f(T)$ взять из справочника.

Решение

Из справочника [1] берем данные, необходимые для решения задачи, и заносим в таблицу:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)			
		C_p	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
NO	91,26	29,83	29,58	3,85	-0,59
O ₂	0	29,36	31,46	3,39	-3,77
NO ₂	34,19	37,11	41,16	11,33	-7,02

Тепловой эффект реакции при температурах 400 и 1500 К рассчитаем по уравнению (1.28)

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

где $\Delta_r H_{298}^o$ – тепловой эффект реакции при $T = 298 \text{ K}$, ΔC_p – изменение теплоемкости.

Тепловой эффект реакции при температуре 298 K рассчитан по уравнению (1.25) в примере 4 (с. 21):

$$\Delta_r H_{298}^o = (2 \cdot 91,26 - 1 \cdot 0) - 2 \cdot 34,19 = 114,14 \text{ кДж}$$

Рассмотрим два варианта расчета:

- без учета зависимости теплоемкости от температуры – расчет по формуле (1.9).

В этом случае из справочника берутся средние значения для молярных теплоемкостей и рассчитывается ΔC_p^o

$$\Delta C_{p298}^o = \left(\sum_1^i n_i \cdot C_{p298,i}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot C_{p298,j}^o \right)_{\text{исх}}$$

Для данной реакции

$$\Delta C_{p298}^o = \left(n_{NO} \cdot C_{p298(NO)}^o + n_{O_2} \cdot C_{p298(O_2)}^o \right) - n_{NO_2} \cdot C_{p298(NO_2)}^o$$

$$\Delta C_{p298}^o = (2 \cdot 29,83 + 1 \cdot 29,36) - 2 \cdot 37,11 = 14,8 \text{ Дж/К}$$

Температура, K	$\Delta_r H_{T_2}^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^o + \Delta C_p^o \cdot (T_2 - T_1)$
400	$\Delta H_{400}^o = 114,14 \cdot 10^3 + 14,8 \cdot (400 - 298) = 115,65 \text{ кДж}$
1500	$\Delta H_{1500}^o = 114,14 \cdot 10^3 + 14,8 \cdot (1500 - 298) = 131,93 \text{ кДж}$

- с учетом зависимости теплоемкости от температуры (1.33)

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\Delta a = (n_{NO} \cdot a_{NO} + n_{O_2} \cdot a_{O_2}) - n_{NO_2} \cdot a_{NO_2}$ (для остальных коэффициентов расчет аналогичен)

Температура, К	$\Delta a = (2 \cdot 29,58 + 1 \cdot 31,46) - 2 \cdot 41,16 = 8,3 \text{ Дж/К}$ $\Delta b = ((2 \cdot 3,85 + 1 \cdot 3,39) - 2 \cdot 11,33) \cdot 10^{-3} = -11,57 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}$ $\Delta c' = ((-2 \cdot 0,59 - 1 \cdot 3,77) - (-2 \cdot 7,02)) \cdot 10^5 = 9,09 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}$
400	$\Delta H_{400}^o = 114140 + 8,3 \cdot (400 - 298) - \frac{11,57 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (400^2 - 298^2) - (9,09 \cdot 10^5) \cdot \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{298}\right)$ $\Delta H_{400}^o = 115,35 \text{ кДж}$
1500	$\Delta H_{1500}^o = 114140 + 8,3 \cdot (1500 - 298) - \frac{0,01157}{2} \cdot (1500^2 - 298^2) - (9,09 \cdot 10^5) \cdot \left(\frac{1}{1500} - \frac{1}{298}\right)$ $\Delta H_{1500}^o = 114,06 \text{ кДж}$

Таким образом, получаем следующие результаты:

Температура, К	400	1500
Без учета зависимости теплоемкости от температуры	$\Delta H_{400}^o = 115,65 \text{ кДж}$	$\Delta H_{1500}^o = 131,93 \text{ кДж}$
С учетом зависимости теплоемкости от температуры	$\Delta H_{400}^o = 115,35 \text{ кДж}$	$\Delta H_{1500}^o = 114,06 \text{ кДж}$

Из полученных результатов видно, что в случае широкого интервала температур расчет необходимо проводить с учетом зависимости теплоемкости от температуры.

Связь между тепловым эффектом при постоянном давлении $Q_p = -\Delta H^o$ и тепловым эффектом при постоянном объеме $Q_v = -\Delta U^o$ определяется уравнением

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p\Delta V \\ \Rightarrow Q_p &= Q_v + p\Delta V, \end{aligned} \quad (1.34)$$

т.к. для идеальных газов $p\Delta V = \Delta nRT$, то для химических реакций с участием газов выражение (1.34) имеет вид

$$\Delta_r H^o = \Delta_r U^o + \Delta nRT, \quad (1.35)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ в ходе химической реакции

$$\Delta n = \left(\sum_1^i n_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \right)_{\text{исход}} \quad (1.36)$$

Пример 8

Определить, на сколько отличаются тепловые эффекты при постоянном давлении Q_p и постоянном объеме Q_v реакции $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ при температуре 600 К.

Решение

При решении воспользуемся уравнением (1.35)

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT,$$

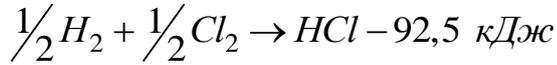
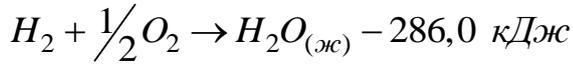
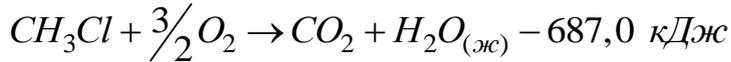
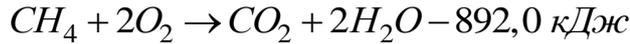
т.е. для расчетов необходимо только рассчитать изменение

$$\Delta n = \left(\sum_1^i n_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \right)_{\text{исход}} \quad \text{в ходе реакции: } \Delta n = 2 - (0 + 1) = 1.$$

Следовательно, $Q_p - Q_v = 1 \cdot 8,314 \cdot 600 = 4,988$ кДж.

Задания для самоконтроля

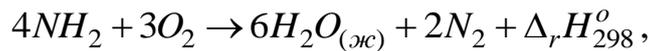
1. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 1 кмоль муравьиной кислоты при 373 К, пользуясь справочными данными.
2. При 298 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па испаряются 1 г воды и 1 г метанола. Рассчитайте, для какого из этих веществ и на сколько больше теплоты потребуется на испарение. Используйте справочные данные.
3. При 373 К конденсируется 0,43 кг водяного пара. Теплота испарения воды 2253 кДж/кг. Вычислите работу, тепловой эффект и изменение внутренней энергии при конденсации данного количества водяного пара, считая, что пар подчиняется закону идеального газообразного состояния.
4. Рассчитайте тепловой эффект реакции $2CO + 3H_2 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2O_{(g)}$, протекающей при 1200 К и постоянном объеме, пользуясь справочными данными.
5. При 300 К газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от 0,01 до 0,1 м³. Количество поглощенного при этом тепла 17,26 кДж. Сколько моль газа участвует в этом процессе?
6. Определите изменение энтальпии при нагревании 0,064 кг газообразного метилового спирта от 300 до 700 К, пользуясь справочными данными.
7. Рассчитайте тепловой эффект ($\Delta_r H_T^\circ$) реакции
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl,$$
если при данной температуре известны тепловые эффекты следующих реакций:



8. Рассчитайте молярную теплоту испарения бензола при 353 K, если при 273 K она равна 32645 Дж/моль. Средняя удельная теплоемкость газообразного бензола в этом интервале температур равна 1,25 кДж/(моль·K), а жидкого – 1,72 кДж/(моль·K).

9. Определите стандартную теплоту сгорания дифенила (C_6H_5)₂ при 298 K, пользуясь справочными данными.

10. Какое количество теплоты выделится при 298 K и стандартных условиях в результате полного сгорания аммиака по уравнению



если при данной температуре известны стандартные теплоты образования ($\Delta_f H_{298}^{\circ}$) аммиака и жидкой воды (взять из справочника).

11. Зависимость теплоемкости алюминия от температуры выражается уравнением

$$C_p = 0,7649 + 4,581 \cdot 10^{-4} T \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K}).$$

Алюминий плавится при 958,7 K, его удельная теплота плавления при этой температуре 386,2 Дж/г. Вычислите, какое количество теплоты потребуется на то, чтобы получить 500 г расплавленного алюминия при температуре плавления, если начальная его температура была 298 K?

1.2. Второй закон термодинамики

В изолированной системе ($V, U = \text{const}$) энтропия является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия

$$\Delta S \geq 0.$$

Основные свойства энтропии: в обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ или } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1.37)$$

где δQ – количество теплоты, T – температура.

На основании I и II законов термодинамики абсолютное значение энтропии рассчитать нельзя, можно лишь рассчитать изменение энтропии в данном процессе. Основные формулы для расчета изменения энтропии различных процессов приведены в табл. 2.

Выражения для энтропии ΔS процессов с идеальными газами

Вид процесса		Изменение энтропии ΔS	
фазовый переход		$dS = \frac{\delta Q_{ф.н.}}{T_{ф.н.}},$ <p>где $\delta Q_{ф.н.}$ – теплота фазового перехода</p>	$\Delta S_{ф.н.} = n \cdot \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}},$ <p>где $\Delta H_{ф.н.}$ – энтальпия фазового перехода</p>
			$\Delta S_{ф.н.} = n \cdot \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}}, \quad (1.38)$
Нагревание (охлаждение)	$p = \text{const}$	<p>1. нагревание в интервале температур $T_1 \div T_2$ без фазового перехода:</p> $\delta Q = dH = C_p dT \Rightarrow \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T},$ <p>или $\Delta S^o = S_{T_2}^o - S_{T_1}^o = \int_{T_1}^{T_2} C_p^o \frac{dT}{T}$ (при $p = 1 \text{ атм}$)</p>	<p>1. если $C_p^o = \text{const}$ $\Delta S^o = S_{T_2}^o - S_{T_1}^o = C_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$ (1.39)</p> <p>2. если $C_p^o = f(T)$, то $\Delta S^o = n \int_{298}^T \frac{a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}}{T} dT$</p> $\Delta S^o = n \left(a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) + \frac{c}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \frac{c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right)$ <p>(1.40)</p>
		<p>2. нагревание в интервале температур $T_1 \div T_2$ с двумя фазовыми переходами:</p> $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_{пл}} C_{298}^{o(тв)} \frac{dT}{T} + n \cdot \frac{\Delta H_{пл}^o}{T_{пл}} + n \int_{T_{пл}}^{T_{нтк}} C_{298}^{o(ж)} \frac{dT}{T} + n \cdot \frac{\Delta H_{исп}^o}{T_{нтк}} + n \int_{T_{нтк}}^{T_2} C_{298}^{o(г)} \frac{dT}{T},$ <p>(1.41)</p> <p>где $C_{p,298}^{o(тв)}$, $C_{p,298}^{o(ж)}$, $C_{p,298}^{o(г)}$ – стандартные теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях соответственно; $\Delta H_{пл}^o$ и $\Delta H_{исп}^o$ – стандартные теплоты плавления и испарения вещества соответственно</p>	

Вид процесса		Изменение энтропии ΔS	
Нагревание (охлаждение)	$V = \text{const}$	<p>нагревание в интервале температур $T_1 \div T_2$ без фазового перехода:</p> $\delta Q = dU = C_v dT \Rightarrow \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T}$	<p>если $C_v^o = \text{const}$</p> $\Delta S^o = S_{T_2}^o - S_{T_1}^o = C_{v,298}^o \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.42)$
Расширение (сжатие)	$T = \text{const}$	<p>т.к. $T = \text{const}$, то $\Delta U = 0$;</p> $\delta Q = pdV \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV$ <p>для идеального газа $p = \frac{nRT}{V}$</p> $\Rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V \cdot T} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.43)$
		<p>т.к. $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ($T = \text{const}$),</p> <p>то $\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$</p>	$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.44)$

Вид процесса	Изменение энтропии ΔS	
Одновременное изменение	В том случае, если процесс состоит из нескольких стадий, изменение энтропии равно сумме изменений энтропии отдельных стадий	
	давления и температуры	– изотермическое расширение от p_1 до p_2 , при этом $\Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2};$ – изобарное нагревание от T_1 до T_2 , при этом $\Delta S_2 = nC_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}.$ $\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.45)$
	объема и температуры	– изотермическое расширение от V_1 до V_2 , при этом $\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1};$ – изохорное нагревание от T_1 до T_2 , при этом $\Delta S_2 = nC_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}.$ $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{v,298}^o \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.46)$
Расширение	процесс протекает адиабатически $\Delta S = nC_v \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}, \quad (1.47)$ где γ – адиабатический коэффициент	

Вид процесса	Изменение энтропии ΔS	
Химическая реакция	$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,298}^o}{T} dT \quad (1.48)$	
	<p>где ΔS_{298}^o – стандартное изменение энтропии реакции:</p> $\Delta_r S_{298}^o = \left(\sum_1^i n_i S_{298}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j S_{298}^o \right)_{\text{исх}} \quad (1.49)$	
	<p>(S_{298}^o – стандартная энтропия вещества)</p> <p>Варианты расчета для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$: $\Delta S_{298}^o = (c \cdot S_{298(C)}^o + d \cdot S_{298(D)}^o) - (a \cdot S_{298(A)}^o + b \cdot S_{298(B)}^o)$</p>	
– $C_p^o = \text{const}$	<p>Тогда</p> $\Delta C_{p,298}^o = (c \cdot C_{p,298(C)}^o + d \cdot C_{p,298(D)}^o) - (a \cdot C_{p,298(A)}^o + b \cdot C_{p,298(B)}^o) \quad (1.50)$ $\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \Delta C_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T}{298} \quad (1.51)$	
– $C_p^o = f(T)$	$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \text{ где } \Delta a = (c \cdot a_C + d \cdot a_D) - (a \cdot a_A + b \cdot a_B) \quad (1.52)$ <p>(для остальных коэффициентов расчет аналогичен),</p> <p>т.е. ΔS_T^o: $\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{c'}{T^2}}{T} dT$, после интегрирования получаем</p> $\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b \cdot (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (1.53)$	

Пример 9

Примеры расчетов изменения энтропии идеального газа в различных процессах.

Пример 9.1

Рассчитайте изменение энтропии при испарении 0,5 моль метанола ($1,013 \cdot 10^5$ Па) без учета зависимости теплоемкости от температуры. Нормальная температура кипения метанола равна $64,7$ °С.

Решение

Процесс испарения метанола можно описать схемой $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$, $T_{\text{н.т.к}} = 337,7$ К.

Для расчетов используем формулу (1.38) $\Delta S_{\text{ф.п.}} = n \cdot \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$,

где $\Delta H_{\text{ф.п.}} = \Delta_f H_{298(\text{г})}^{\circ} - \Delta_f H_{298(\text{ж})}^{\circ}$.

Выпишем из справочника необходимые данные:

$$\Delta_f H_{298(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})})}^{\circ} = -238,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})})}^{\circ} = -201,2 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, $\Delta S_{\text{исп}} = 0,5 \cdot \frac{(-201,2 - (-238,7)) \cdot 10^3}{337,7} = 55,52 \text{ Дж/К}$.

Пример 9.2

Рассчитайте изменение энтропии в процессе изобарного охлаждения 10 г кристаллического алюминия от $T=600$ К до $T=298$ К при давлении 1 атм. При расчете принять, что $C_p^{\circ} = C_{p,298}^{\circ}$. Чему равна абсолютная энтропия 1 моль алюминия при температуре 600 К и давлении 1 атм?

Решение

Для решения задачи воспользуемся формулой (1.39) для количества вещества n

$$\Delta S^{\circ} = S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ} = n \cdot C_{p,298}^{\circ} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где $T_1 = 600$ К, $T_2 = 298$ К.

Из справочника выписываем необходимые данные:

$$S_{298(Al)}^o = 28,33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); C_{p,298(Al)}^o = 24,35 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Изменение энтропии при охлаждении

$$\Delta S^o = \frac{10}{27} \cdot 24,35 \cdot \ln \frac{298}{600} = -6,31 \text{ (Дж/К)},$$

т.е. при охлаждении энтропия алюминия уменьшилась.

Выражение для абсолютной энтропии 1 моль чистого вещества при заданной температуре и давлении 1 атм в этом случае будет иметь вид

$$S_T^o = nS_{298}^o + nC_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T}{298} \quad (1.59)$$

Абсолютная энтропия

$$S_{600}^o = 1 \cdot 28,33 + 1 \cdot 24,35 \cdot \ln \frac{298}{600} = 22,02 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 9.3

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 58,82 кг B_2O_3 от 298 К до 800 К. Данные зависимости теплоемкости от температуры возьмите из справочника.

Решение

Для решения задачи воспользуемся формулой (1.40) для количества вещества n :

$$\Delta S^o = n \left(a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) + \frac{c}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \frac{c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right),$$

где $T = 800 \text{ К}$.

Так как B_2O_3 – это неорганическое вещество, то в расчетной формуле нет коэффициента c .

Из справочника [1] выписываем необходимые данные:

Вещество	коэффициенты зависимости $C_p^o = f(T)$, Дж/(моль·К)		
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
B_2O_3	36,53	106,32	-5,48

Изменение энтропии при нагревании

$$\Delta S_{800}^o = \frac{58,82}{69,62 \cdot 10^{-3}} \left(36,53 \cdot \ln \frac{800}{298} + 106,32 \cdot 10^{-3} \cdot (800 - 298) - \frac{(-5,48 \cdot 10^5)}{2} \cdot \left(\frac{1}{800^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right)$$

$$\Delta S_{298}^o = 73326 \text{ Дж/К} = 73,326 \text{ кДж/К}$$

Пример 9.4

Определить изменение энтропии 30 кг CH_3COOH при нагревании в интервале температур от 260 до 430 К, если известны $T_{\text{пл}}=289,8 \text{ К}$, $T_{\text{нтк}}=391,4 \text{ К}$, $C_p^{\text{тв}}=2039 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$; $C_p^{\text{жк}}=2057 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$; $C_p^{\text{г}}=1197 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, теплоты плавления и испарения соответственно $\Delta H_{\text{пл}} = 11724 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 24410 \text{ Дж/моль}$.

Решение

Процесс указанного перехода можно представить как сумму следующих стадий (формулы указаны с учетом единиц измерения теплоемкостей $C_{p,298}^o$ и теплот $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, приведенных в условии задачи):

– нагревание твердого вещества от T_1 до $T_{\text{пл}}$: $\Delta S_1 = m \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}}{T} dT$;

– плавление твердого вещества при $T_{\text{пл}}$: $\Delta S_2 = n \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$;

– нагревание жидкого вещества от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{нтк}}$: $\Delta S_3 = m \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{нтк}}} \frac{C_p^{\text{жк}}}{T} dT$;

– испарение жидкого вещества при $T_{\text{нтк}}$: $\Delta S_4 = n \cdot \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{нтк}}}$;

– нагревание пара от $T_{\text{нтк}}$ до T_2 : $\Delta S_5 = n \int_{T_{\text{нтк}}}^{T_2} \frac{C_p^{\text{г}}}{T} dT$.

Общее изменение энтропии в этом случае равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5,$$

$$\Delta S = m \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}}{T} dT + n \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + m \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{нтк}}} \frac{C_p^{\text{жк}}}{T} dT + n \cdot \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{нтк}}} + m \int_{T_{\text{нтк}}}^{T_2} \frac{C_p^{\text{г}}}{T} dT$$

$$\Delta S = mC_p^{me} \ln \frac{T_{nl}}{T_1} + n \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} + mC_p^{жс} \ln \frac{T_{нтк}}{T_{nl}} + n \frac{\Delta H_{исп}}{T_{нтк}} + mC_p^z \ln \frac{T_2}{T_{нтк}},$$

где m – масса вещества, n – количество вещества $n = \frac{m}{M}$, M – молярная

масса вещества.

Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \Delta S &= 30 \cdot 2039 \cdot \ln \frac{289,8}{260} + 500 \cdot \frac{11724}{289,8} + 30 \cdot 2057 \cdot \ln \frac{391,4}{289,8} + 500 \cdot \frac{24410}{391,4} + \\ &+ 30 \cdot 1197 \cdot \ln \frac{430}{391,4} = 79970 \text{ Дж/К} = 79,97 \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

Пример 9.12 – изменение энтропии в процессе химической реакции

Пользуясь данными таблицы стандартных термодинамических характеристик веществ, определите изменение энтропии химической реакции: $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ при температурах 400 и 1400 К и стандартных исходных давлениях реагентов.

Решение

Данные для решения задачи берем из справочника [1]:

Вещество	S, Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)			
		C_p	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CO	197,55	29,14	28,41	4,1	-0,46
Cl ₂	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85
COCl ₂	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04

Рассмотрим два варианта расчета:

– без учета зависимости теплоемкости от температуры (см. 1.48 – 1.51)

$$\Delta S_{298}^o = S_{298(COCl_2)}^o - (S_{298(CO)}^o + S_{298(Cl_2)}^o)$$

(коэффициенты не учитываем, т.к. все они равны единице);

$$\Delta C_{p298}^o = C_{p298(COCl_2)}^o - (C_{p298(CO)}^o + C_{p298(Cl_2)}^o)$$

$$\Rightarrow \Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \Delta C_{p,298}^o \cdot \ln \frac{T}{298}$$

Температура, К	$\Delta S_{298}^o = 283,64 - (222,98 + 197,55) = -136,89 \text{ Дж/К}$ $\Delta C_{p298}^o = 57,76 - (33,93 + 29,14) = -5,31 \text{ Дж/К}$
----------------	--

400	$\Delta S_{400}^o = -136,89 + (-5,31) \cdot \ln \frac{400}{298} = -138,45311 \text{ Дж/К}$
1400	$\Delta S_{1400}^o = -136,89 + (-5,31) \cdot \ln \frac{1400}{298} = -145,105 \text{ Дж/К}$

– с учетом зависимости теплоемкости от температуры (см. 1.48, 1.52, 1.53),

где $\Delta S_{298}^o = S_{298(COCl_2)}^o - (S_{298(CO)}^o + S_{298(Cl_2)}^o)$, $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}$,

$\Delta a = a_{COCl_2} - (a_{CO} + a_{Cl_2})$ (для остальных коэффициентов расчет аналогичен),

т.е. формула для расчета ΔS_T^o

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b \cdot (T - 298) - \frac{\Delta c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

Производим расчет:

$$\Delta S_{298}^o = 283,64 - (222,98 + 197,55) = -136,89 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta a = 67,15 - (37,03 + 28,41) = 1,71;$$

$$\Delta b = (12,03 - (0,67 + 4,1)) \cdot 10^{-3} = 7,26 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = (-9,04 + (-2,85 - 0,46)) \cdot 10^5 = -5,73 \cdot 10^5$$

Температура:

- 400 К:

$$\Delta S_{400}^o = -136,89 + 1,71 \cdot \ln \frac{400}{298} + 0,00726 \cdot (400 - 298) - \frac{(-5,73 \cdot 10^5)}{2} \cdot \left(\frac{1}{400^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_{400}^o = -137,08 \text{ Дж/К}$$

- 1400 К

$$\Delta S_{1400}^o = -136,89 + 1,71 \cdot \ln \frac{1400}{298} + 0,00726 \cdot (1400 - 298) - \frac{(-5,73 \cdot 10^5)}{2} \cdot \left(\frac{1}{1400^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_{1400}^o = -129,3239 \text{ Дж/К}.$$

1.4. Термодинамические потенциалы

В таблице 3 приведены основные формулы для расчетов термодинамических потенциалов.

Таблица 3

Основные формулы

Понятие	Вид процесса	Формула
---------	--------------	---------

термодинамический потенциал	$T, p = \text{const}$	$A_{\text{хим}} = -\Delta G$ (1.62) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (1.63)
	$T, V = \text{const}$	$A_{\text{хим}} = -\Delta F$ (1.64) $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$ (1.65)
	$p, S = \text{const}$	$A_{\text{хим}} = -\Delta H$ (1.66) $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ (1.67)
	$V, S = \text{const}$	$A_{\text{хим}} = -\Delta U$ (1.68)
характеристические уравнения		$dG = -SdT + Vdp$ (1.69)
		$dF = -SdT - pdV$ (1.70)
		$dH = TdS + Vdp$ (1.71)
		$dU = TdS - pdV$ (1.72)

Окончание табл. 3

температурная зависимость:		
энергии Гиббса	для индивидуального вещества	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ (1.73)
	для химической реакции	$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ (1.74)
энергии Гельмгольца	для индивидуального вещества	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ (1.75)
	для химической реакции	$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$ (1.76)
химический потенциал идеального газа, выраженный через:	молярные концентрации	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln C_i$ (1.77)
	парциальные давления	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i$ (1.78)
	мольные доли	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \chi_i$ (1.79)
химический потенциал реального газа, выраженный через:	молярные концентрации	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i C_i$ (1.80)
	парциальные давления	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i p_i$ (1.81)
	мольные доли	$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i \chi_i$ (1.82)
расчет изменения энергии Гиббса для химической реакции		
<ul style="list-style-type: none"> • расчет ΔG_{298}^o 		

$$\Delta G_{298}^o = \left(\sum_1^i n_i \cdot \Delta_f G_{298}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot \Delta_f G_{298}^o \right)_{\text{исх}} \quad (1.83)$$

- метод Темкина – Шварцмана

$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \Delta S_{298}^o - T(\Delta a M_o + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2})$, (1.84)
 где коэффициенты M_o , M_1 , M_2 , M_{-2} можно взять из таблицы или рассчитать по следующим формулам:

$$M_o = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \quad (1.85)$$

$$M_n = \frac{T^n}{n \cdot (n-1)} + \frac{298,15^{(n+1)}}{(n+1) \cdot T} - \frac{298,15^n}{n} \quad (1.86)$$

(кроме $n \neq 1$)

Пример 13

Оценить термодинамическую вероятность протекания процесса $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ при температуре 900 K и стандартных исходных давлениях реагентов.

Решение

Для расчета воспользуемся формулой метода Темкина – Шварцмана (1.84)

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \Delta S_{298}^o - T \cdot (M_o \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c')$$

Данные для решения задачи берем из справочника [1]:

В-во	$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/(моль·K)	Теплоемкость, Дж/(моль·K)			
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
H_2O	-241,81	188,74	30	10,71	0,33	0
CH_4	-74,85	186,19	17,45	6,46	–	-1,117
CO	-110,53	197,4	28,41	4,1	-0,46	0
H_2	0	130,6	27,28	3,26	0,5	0

Коэффициенты M_o , M_1 , M_2 , M_{-2} можно взять из таблицы [1] или рассчитать по формулам (1.85 – 1.86).

В данной задаче коэффициенты имеют следующие значения:

Температура, K	M_o	M_1	M_{-2}	M_2
900	0,4361	$0,2012 \cdot 10^3$	$0,2521 \cdot 10^{-5}$	$0,1004 \cdot 10^6$

Тепловой эффект реакции при температуре 298 K рассчитаем по уравнению (1.25)

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{исх.}}$$

Для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\Delta_f H_{CH_4}^o + \Delta_f H_{H_2O}^o \right) - \left(\Delta_f H_{CO}^o + 3 \cdot \Delta_f H_{H_2}^o \right)$$

$$\Delta_r H_{298}^o = (-241,81 - 74,85) - (-110,53) = -206,13 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S_{298}^o = \left(S_{CH_4}^o + S_{H_2O}^o \right) - \left(S_{CO}^o + 3 \cdot S_{H_2}^o \right)$$

$$\Delta_r S_{298}^o = (186,19 + 188,74) - (197,4 + 3 \cdot 130,6) = -214,27 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta a = \left(a_{CH_4} + a_{H_2O} \right) - \left(a_{CO} + 3 \cdot a_{H_2} \right)$$

$$\Delta a = (17,45 + 30) - (28,41 + 3 \cdot 27,28) = -62,8 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta b = \left((66,65 + 10,71) - (4,1 + 3 \cdot 3,26) \right) \cdot 10^{-3} = 63,48 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}$$

$$\Delta c' = \left(0,33 - (-0,46 - 3 \cdot 0,502) \right) \cdot 10^5 = -0,716 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta c = -1,117 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{900}^o = -206130 - 900 \cdot (-214,27) - 900 \cdot (-62,8 \cdot 0,4361 + 63,48 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2012 \cdot 10^3 - 0,716 \cdot 10^5 \cdot 0,2521 \cdot 10^{-5} - 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1004 \cdot 10^6) = 126,02 \text{ Дж}$$

Так как $\Delta G_{900}^o > 0$, то при температуре 900 K данная реакция протекает в сторону исходных реагентов.

Задания для самоконтроля

1. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 моль воздуха смешением азота и кислорода при 298 K. Воздух состоит из азота (80 об. %) и кислорода (20 об. %).

2. Нагревают 14 кг азота при 273 K и постоянном объеме до тех пор, пока его температура не станет равной 373 K. Рассчитайте изменение энтропии в этом процессе, считая азот идеальным газом. Зависимость теплоемкости азота при постоянном объеме от температуры выражается уравнением

$$C_v = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

3. Рассчитайте величину ΔG^o при изобарическом нагревании 1 моль газообразного хлороформа от 310 до 360 K, пользуясь справочными данными, считая температурный коэффициент энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) величиной постоянной.

4. Рассчитайте абсолютную энтропию 1 моль воды при 473 K и $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, пользуясь справочными данными. Теплоемкость газообразной воды $C_p = 34,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

5. В результате сжатия 16 кг O_2 при 400 K давление увеличилось в 100 раз. Вычислите изменение энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала), считая кислород идеальным газом.

6. Рассчитайте стандартные изменения энтропии и энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала) при 298 K для реакции $4NO + 6H_2O_{(ж)} \rightarrow 4NH_3 + 5O_2$, пользуясь справочными данными.

7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 8 кг метана от 300 до 500 K при постоянном давлении. Воспользуйтесь справочными данными, считая, что зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением $C_p = a + b \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

8. Под давлением $1,96 \cdot 10^5 \text{ Па}$ нагревают $0,002 \text{ м}^3$ аргона до тех пор, пока его объем не увеличится до $0,012 \text{ м}^3$. Каково изменение энтропии в этом процессе, если начальная температура была 400 K?

9. Для реакции $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$ изменение энергии Гиббса при 298 K равно $\Delta G_{298}^o = -190,5 \text{ кДж}$. Рассчитайте величину ΔG_T^o для этой реакции при 348 K, пользуясь справочными данными и считая, что изменение энтропии в ходе этой реакции не зависит от температуры.

10. Определите изменение энтропии в процессе перехода 1 кмоль FeS из α - в β -кристаллическую модификацию, если переход совершается при 411 K, а стандартные теплоты образования α - FeS и β - FeS соответственно равны: $-95,4$ и $-91,0$ кДж/моль.

11. Рассчитайте величину ΔF при изобарно-изотермическом испарении 1 моль воды при 373 K и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

12. В каком из обратимых процессов с 1 моль идеального газа изменение энтропии будет наибольшим: 1) изобарическое нагревание от 300 до 400 K; 2) изохорическое нагревание от 300 до 400 K; 3) изотермическое расширение от 300 до 400 м³; 4) адиабатическое расширение от 300 до 400 м³?

13. Определите изменение энтропии при смешении 2,3 г этилового спирта при 343 K и 5,75 г этилового спирта при 163 K. Теплоемкость спирта считать постоянной и равной 111,4 Дж/(моль · K). Принять, что изменение объема в процессе смешения равно нулю.

14. Определить изменение энергии Гиббса при равновесной конденсации 1 кмоль водяного пара при 373 K и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па, если теплота испарения воды равна $40,7 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а изменение энтропии воды при испарении $109 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль · K).

ГЛАВА 2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса можно записать следующим образом

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.1)$$

Соотношение (2.1) называется основным законом фазового равновесия или правилом фаз Гиббса: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.*

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т. е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Если на равновесие в системе кроме температуры и давления могут влиять другие внешние факторы, например, электрические и магнитные поля, поле тяготения и т.п., то в уравнении (2.1) число внешних факторов будет больше двух. Обозначив через n число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе, получим

$$C = K - \Phi + n \quad (2.2)$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T \cdot \Delta V} \quad (2.3)$$

где $\Delta H_{ф.н.}$ – теплота фазового перехода; T – температура фазового перехода; ΔV – изменение объема при фазовом переходе.

Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса к переходу между конденсированными фазами:

а) для процесса плавления:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл} \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл} \cdot (V_{жс} - V_{тв})} \quad (2.4)$$

где dT/dp – изменение температуры плавления при изменении давления на единицу; T – температура плавления, K ; $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления; $\Delta V = (V_{жс} - V_{тв})$ – изменение объема в процессе плавления.

Знак производной dT/dp зависит от знака изменения объема при плавлении. Если $V_{жс} > V_{тв}$ (т.е. $\Delta V > 0$), то $dT/dp > 0$, т. е. если при плавлении объем жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если $\Delta V < 0$, то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

б) для процессов испарения и сублимации:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H_{исп}}{T \cdot (V_n - V_{жс})} \quad (2.5)$$

где $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения; $\Delta V = (V_n - V_{жс})$ – изменение объема в процессе испарения.

Если рассматривать пар при внешних условиях (T, p) , достаточно удаленных от критической точки, то объем данного количества вещества в парообразном состоянии значительно больше его объема в жидком состоянии, т.е. $V_n \gg V_{жс}$, поэтому приращение объема ΔV можно считать практически равным объему пара и заменить $\Delta V = V_n$. Для 1 моль идеального пара или газа можно записать

$$V_n = RT/p \quad (2.6)$$

С учетом соотношения (2.6) уравнение (2.5) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{RT^2}, \quad (2.7)$$

где $\Delta H_{исп}$ – молярная теплота испарения.

Поскольку $\Delta H_{исп}$, R , T всегда положительны, производная $d \ln p / dT$ также всегда положительна, т.е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью всегда увеличивается.

Вид уравнения (2.7) после интегрирования:

1. в узком интервале температур можно принять приближенно величину $\Delta H_{исп}$ постоянной; тогда

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

где C – константа интегрирования.

Из уравнения (2.8) видно, что зависимость $\ln p = f(1/T)$ имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах $\ln p - 1/T$ можно вычислить теплоту испарения (или сублимации);

2. в широком интервале температур, интегрируя (2.7) в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от T_1 до T_2 , считая $\Delta H_{исп} = f(T)$, получаем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

или с учетом зависимости $\Delta H_{исп}$ от температуры

$$\ln p = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{1}{R} \left(\Delta a \ln T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{12} \Delta d T^3 + \frac{1}{2} \Delta c' \cdot \frac{1}{T^2} \right) + J, \quad (2.10)$$

где J – постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной.

Уравнение (2.10) можно использовать только в том интервале температур, в котором рассчитаны постоянные a, b, c и c' температурной зависимости теплоемкости веществ.

Пример 1

Есть зависимость давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества A в твердом и жидком состояниях ($d_{тв}$, $d_{ж}$ в кг/м^3) в тройной точке. Необходимо:

1. построить график зависимости $\lg p = f(1/T)$;
2. определить по графику координаты тройной точки;
3. рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки;
4. определить приблизительно температуру кипения вещества при нормальном давлении;
5. определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки;
6. вычислить dT/dp для процесса плавления при температуре тройной точки;
7. вычислить температуру плавления вещества при давлении p , Па;
8. вычислить изменение энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 кмоль вещества в тройной точке;
9. определить число степеней свободы при следующих значениях температуры и давления; а) $T_{тр.т.}$, $p_{тр.т.}$; б) $T_{нтк}$, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па; в) $T_{нтк}$, $p_{тр.т.}$.

Состояние	Условия
-----------	---------

твердое		жидкое		$M = 83,5$ $p = 80000000 \text{ Па}$ $d_{\text{тв}} = 3330 \text{ кг/м}^3$ $d_{\text{жс}} = 2150 \text{ кг/м}^3$
T, K	$p, \text{Па}$	T, K	$p, \text{Па}$	
99	10675	111	49800	
101,9	13995	115	66200	
103	17330	117	72782	
104,5	19995	118	77980	
107,2	26660	119	82646	
115	66200	119,6	87711	

Решение

Представим экспериментальные данные в следующем виде

состояние				состояние			
твердое		жидкое		твердое		жидкое	
$1/T, 10^3$	$\lg P$						
10,10	4,03	9,01	4,70	9,57	4,30	8,47	4,89
9,81	4,15	8,70	4,82	9,33	4,43	8,40	4,92
9,71	4,24	8,55	4,86	8,70	4,82	8,36	4,94

На основании этих данных строим график зависимости $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 4).

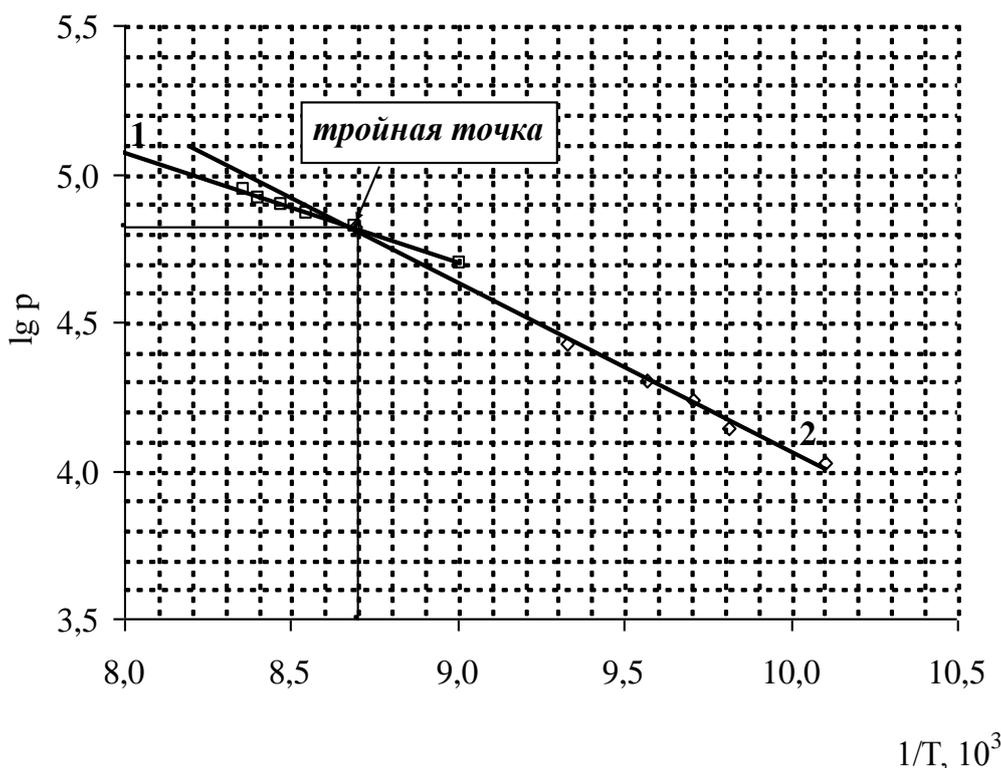


Рис. 4. Зависимость $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для вещества А:

1 – процесс испарения; 2 – процесс возгонки

2. По графику (см. рис. 4) определим координаты тройной точки.

Тройная точка выражает условие одновременного равновесия между веществом в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. На графике тройная точка является точкой пересечения двух прямых.

Координаты точки пересечения: $\lg p = 4,82$ и $\frac{1}{T} = 8,7 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, $p_{тр.м.} = 66200 \text{ Па}$, $T_{тр.м.} = 115 \text{ К}$.

3. На основании графика (рис. 5) рассчитаем среднюю теплоту испарения и возгонки.

Поскольку зависимость $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается прямой линией (см. рис. 5), то теплоты испарения ($\Delta H_{исп}$) и возгонки ($\Delta H_{возг}$) можно определить графически по тангенсам угла наклона прямых α и α_1 соответственно, которые равны

$$tg\alpha = -tg\beta = -\frac{\Delta H_{исп}}{2,303 \cdot R} \quad \text{и} \quad tg\alpha_1 = -tg\beta_1 = -\frac{\Delta H_{возг}}{2,303 \cdot R}.$$

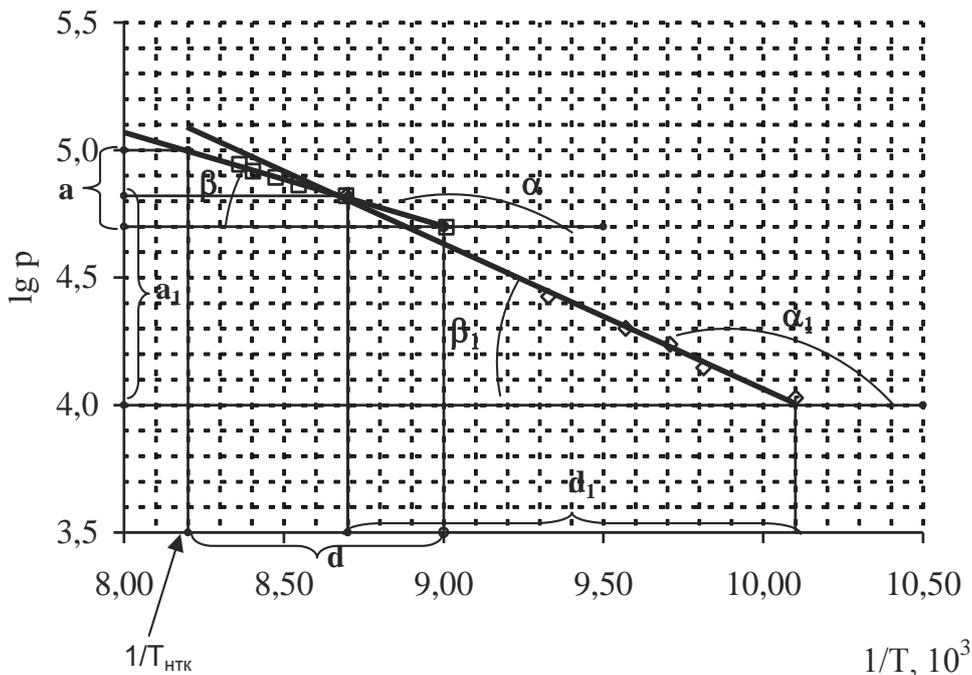


Рис. 5. Графическое определение теплоты испарения и возгонки

Исходя из графиков (см. рис. 5)

$$tg\alpha = -tg\beta = -\frac{a}{d}, \quad tg\alpha = -tg\beta = -\frac{5 - 4,7}{(9 - 8,2) \cdot 10^{-3}} = -375$$

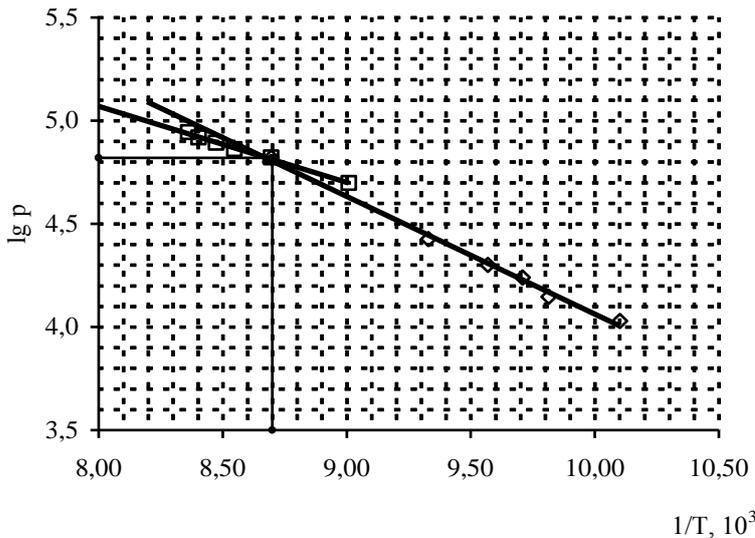
$$\Delta H_{исп} = -2,303 \cdot tg\alpha \cdot R, \quad \Delta H_{исп} = -2,303 \cdot (-375) \cdot 8,314 = 7,18 \text{ кДж/ моль}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\operatorname{tg} \beta_1 = -\frac{a_1}{d_1}, \quad \operatorname{tg} \alpha_1 = -\operatorname{tg} \beta_1 = -\frac{4,82 - 4,0}{(10,1 - 8,7) \cdot 10^{-3}} = -585,71$$

$$\Delta H_{\text{возг}} = -2,303 \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 \cdot R$$

$$\Delta H_{\text{возг}} = -2,303 \cdot (-585,7143) \cdot 8,314 = 11,215 \text{ кДж/моль}.$$

4. Графически определим температуру кипения ($T_{\text{нтк}}$) вещества при нормальном давлении $p = 101325 \text{ Па}$



Из графика, изображенного на рис. 6, определим значение

$$1/T_{\text{нтк}} \text{ при}$$

$$\lg p = \lg 101325 = 5,0$$

$$1/T_{\text{нтк}} = 8,20 \cdot 10^{-3},$$

следовательно,

$$T_{\text{нтк}} = 121,95 \text{ К}$$

Рис. 6. Графическое определение $T_{\text{нтк}}$

5. Определим теплоту плавления вещества при температуре тройной точки.

В тройной точке теплоты возгонки, плавления и испарения связаны уравнением

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}},$$

следовательно,

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}},$$

т. е. $\Delta H_{\text{пл}} = 11,21 - 7,18 = 4,03 \text{ кДж/моль}.$

6. Вычислим dT/dp для процесса плавления при температуре тройной точки.

Для процесса плавления уравнение Клапейрона – Клаузиуса имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \cdot (V_{\text{жс}} - V_{\text{тв}})}, \text{ т.е. } \frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot (V_{\text{жс}} - V_{\text{тв}})}{\Delta H_{\text{пл}}},$$

где $V = 1/d$; d – плотность, кг/м^3 . Тогда $\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot \left(\frac{1}{d_{\text{жс}}} - \frac{1}{d_{\text{тв}}} \right)}{\Delta H_{\text{пл}}}.$

Поскольку в условии задачи плотность (d) дана в $\text{кг}/\text{м}^3$, а теплота плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) рассчитана в $\text{Дж}/\text{моль}$, то формула для расчета будет иметь вид

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot \left(\frac{1}{d_{\text{жс}}} - \frac{1}{d_{\text{мс}}} \right) \cdot M}{\Delta H_{\text{пл}}},$$

где M – молярная масса вещества, $\text{кг}/\text{моль}$.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \left(\frac{1}{d_{\text{жс}}} - \frac{1}{d_{\text{мс}}} \right)}{\Delta H} = \frac{115,0 \cdot \left(\frac{1}{2150} - \frac{1}{3330} \right) \cdot 0,0835}{4,03 \cdot 10^3} = 3,93 \cdot 10^{-7} (\text{К} / \text{Па})$$

7. Вычислим температуру плавления вещества А при давлении p , Па.

Величина dT/dp в интервале давлений $p_{\text{тр.м}} - p = 66200 - 8,0 \cdot 10^7 \text{ Па}$

является величиной постоянной, равной $\frac{dT}{dp} = 3,93 \cdot 10^{-7} (\text{К} / \text{Па})$,

следовательно, $\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_{\text{пл}} - T_{\text{тр.м.}}}{p - p_{\text{тр.м.}}} = 3,93 \cdot 10^{-7} (\text{К} / \text{Па})$,

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{тр.м.}} + 3,93 \cdot 10^{-7} \cdot (p_2 - p_{\text{тр.м.}}),$$

$$T_{\text{пл}} = 115,0 + 3,93 \cdot 10^{-7} \cdot (8,0 \cdot 10^7 - 66200) = 146,41 \text{ К}$$

8. Вычислим изменение энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 кмоль вещества в тройной точке:

а) изменение энтропии для фазового перехода может быть рассчитано по формуле $\Delta S = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$; для процесса возгонки $\Delta S = \frac{n \cdot \Delta H_{\text{возг}}}{T_{\text{тр.м.}}}$,

$$\Delta S = \frac{1000 \cdot 11214,75}{115,0} = 97519,57 \text{ Дж} / \text{К};$$

б) для изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в общем случае справедливы следующие выражения $dG = -SdT + Vdp$ или $\Delta G = -S \cdot \Delta T + V \cdot \Delta p$. Процесс возгонки является равновесным процессом, характеризующим фазовый переход (процесс протекает при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$), которому соответствует условие $\Delta G = 0$;

в) для изменения энергии Гельмгольца в общем случае справедливо выражение $dF = -SdT - pdV$. Поскольку в процессе возгонки (фазовый переход) $p, T = \text{const}$, то $dF = -pdV$ или $\Delta F = -p \cdot (V_n - V_{\text{мс}}) = -p \cdot V_n$,

т.к. $V_n \gg V_{m6}$. Произведение $p \cdot V_n$ можно выразить исходя из уравнения Менделеева – Клапейрона $pV = nRT$, следовательно, для возгонки в тройной точке $\Delta F = -nRT_{mp.m}$ и $\Delta F = -1000 \cdot 8,314 \cdot 115 = -956,11 \text{ кДж}$;

г) изменение энтальпии в процессе возгонки $\Delta H = \Delta H_{6032}$, для 1 кмоль $\Delta H_{6032} = 1000 \cdot 11214,75 = 11241,75 \text{ кДж}$;

д) для изменения внутренней энергии в общем случае справедливо выражение $dU = TdS - pdV = dH - Vdp - pdV$, поскольку $p = \text{const}$, то $\Delta U_{6032} = \Delta H_{6032} - p\Delta V = \Delta H_{6032} - p(V_n - V_{m6})$, т.к. $V_n \gg V_{m6}$, а $pV = nRT$, следовательно, $\Delta U_{6032} = \Delta H_{6032} - pV_n = \Delta H_{6032} - nRT_{mp.m}$,

$\Delta U_{6032} = 11241750 - 1000 \cdot 8,314 \cdot 115 = 10258,64 \text{ кДж}$.

9. Для определения числа степеней свободы воспользуемся правилом фаз Гиббса

$$C = K - \Phi + 2,$$

т. к. система однокомпонентная, то $K = 1$, следовательно, $C = 3 - \Phi$:

а) $T_{mp.m} = 115,5 \text{ К}$, $p_{mp.m} = 68649 \text{ Па} \Rightarrow C = 1 - 3 + 2 = 0$;

б) $T_{нтк} = 123 \text{ К}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \Rightarrow C = 1 - 2 + 2 = 1$;

в) $T_{нтк} = 123 \text{ К}$, $p_{mp.m} = 68649 \text{ Па} \Rightarrow C = 1 - 1 + 2 = 2$.

2.2. Растворы

2.2.1. Основные понятия и определения

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация. В теории растворов она обычно выражается *моляльностью* или *молярной долей*, так как обе концентрации не зависят от температуры.

Молярная доля – отношение числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.11)$$

Моляльность – число молей данного компонента, которое приходится на 1000 г растворителя

$$C_m = \frac{n_i}{m_s} = \frac{m_b / M_b}{m_s}, \quad (2.12)$$

где n_i – число молей растворенного вещества, моль; m_s – масса растворителя, кг; m_b – масса растворенного вещества, г; M_b – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

В зависимости от агрегатного состояния могут быть следующие типы растворов:

1) Г + Г (воздух); 2) Г + Ж (раствор кислорода в воде); 3) Г + Т (раствор водорода в палладии); 4) Ж + Ж (раствор глицерина в воде); 5) Т + Ж (раствор канифоли в спирте); 6) Т + Т (некоторые металлические и солевые сплавы). Наиболее часто приходится иметь дело с растворами типа 2, 4, 5.

2.2.2. Закон Рауля для растворов с летучим компонентом

Для идеальных газовых смесей, основываясь на законе Дальтона, можно записать

$$p_i = p \cdot \chi_i, \quad (2.13)$$

где p – полное давление; p_i – парциальное давление; χ_i – мольная доля компонента в газовой смеси.

Это же выражение служит определением парциального давления в смеси реальных газов. *Парциальное давление есть, в сущности, мера мольной доли компонента χ_i , условно пересчитанной на давление по уравнению (2.13) для идеальных газовых смесей.*

При заданной температуре общее давление p раствора складывается из парциальных давлений p_A и p_B компонентов: $p = p_A + p_B$. Опыт показывает, что на зависимость общего и парциальных давлений от концентрации индивидуальные физико-химические свойства компонентов влияют по-разному. Поэтому вид кривых $p = f(\chi)$, $p_i = f(\chi)$ меняется в зависимости от свойств компонентов. На этом основании различают три группы растворов: идеальные, предельно разбавленные и реальные растворы.

Суммарное давление насыщенного пара (полное давление) и парциальные давления являются функциями температуры и состава раствора. При постоянной температуре состояние бинарного раствора компонентов А и В определяется одной переменной – концентрацией одного из компонентов.

Парциальное давление пара любого компонента идеального раствора связано с концентрацией очень простой зависимостью

$$p_i = p_i^o \cdot \chi_i^{жс}. \quad (2.14)$$

Уравнению (2.14) можно придать другой вид

$$\frac{p_i^o - p_i}{p_i^o} = \chi_i. \quad (2.15)$$

Это уравнение показывает, что относительное понижение парциального давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества (второго компонента).

Уравнения (2.14) и (2.15) являются выражениями закона Рауля (1886):

при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара p_i , каждого компонента равно давлению пара p_i^o этого компонента в чистом виде при данной температуре, умноженному на его мольную долю $\chi_i^{жс}$ в жидкой фазе (в растворе).

При достаточно высоких температурах, когда давление насыщенного пара раствора очень велико, уравнение (2.14) становится неточным, так как возрастают отклонения пара от закона идеальных газов. В этих условиях термодинамические свойства газов целесообразно связывать не с давлением, а с фугитивностью (летучестью)* f_i , и соответственно закон Рауля выражать в форме уравнения

$$f_i = f_i^o \cdot \chi_i^{жс} \quad (2.14a)$$

где f_i – фугитивность компонента i в паре; f_i^o – фугитивность чистого жидкого компонента при той же температуре и том же давлении.

Таким образом, *в реальном растворе фугитивность каждого компонента пропорциональна его мольной доле в данном растворе при всех концентрациях.*

Растворы, следующие закону Рауля в форме уравнения (2.14a) при всех концентрациях и всех температурах, называются идеальными (совершенными) растворами, они являются предельным, простейшим типом жидких растворов.

2.2.3. Законы Д. П. Коновалова

Законы Коновалова (1881):

- **первый закон Коновалова** (справедлив для всех устойчивых растворов):

в общем случае относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе. В паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения).

**Определение фугитивности: давление, формально исправленное так, чтобы при данном объеме и данной температуре можно было бы использовать уравнения термодинамики идеальных газов для реальных систем.*

▪ **второй закон Коновалова:**

экстремумы на кривых общего давления пара (или температур кипения) отвечают такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

По второму закону Коновалова на диаграммах давления пара или температуры кипения растворов, имеющих экстремумы, обе кривые – пара и жидкости – должны касаться в точке экстремума.

С раствором, состав которого отвечает экстремуму на кривых давления пара или температур кипения, находится в равновесии пар такого же состава. Очевидно, что состав таких растворов при перегонке не меняется и они кипят при постоянной температуре. Такие растворы называются *азеотропными* (нераздельно кипящими).

Очевидно, что разделение азеотропного раствора (его называют также *азеотропом*) на чистые компоненты путем фракционированной перегонки невозможно.

В случае азеотропа с минимумом температуры кипения фракционированная перегонка или ректификация раствора любого состава приведет к концентрированию в остатке одного из компонентов (в зависимости от того, по какую сторону от минимума лежал состав исходного раствора). В конденсате будет азеотропный раствор.

В случае азеотропа с максимумом температуры кипения ректификация раствора приведет к обратным сравнительно с рассмотренными выше результатам: нераздельно кипящий раствор останется в колбе, а в приемнике соберется чистый компонент.

Азеотропные растворы могут быть в отдельных случаях разделены на чистые компоненты химическими методами. Можно улучшить разделение с помощью перегонки при пониженном (или повышенном) давлении.

2.2.4. Закон Рауля для растворов с нелетучим компонентом

Закон Рауля

$$\frac{p^o - p}{p^o} = \chi_2 \quad (2.16)$$

Величина $\frac{p^o - p}{p^o}$ называется *относительным понижением давления насыщенного пара*. Из уравнения (2.16) следует, что *при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества независимо от природы растворителя и температуры равно мольной доле растворенного вещества.*

Закон Рауля вполне справедлив для предельно разбавленных растворов неэлектролитов. Как правило, по мере повышения концентрации возникают отклонения от него. Разбавленные растворы электролитов, независимо от концентрации, обнаруживают систематические отклонения в сторону увеличения Δp . Эти отклонения так же, как аналогичные отклонения от законов осмотического давления, объясняются электролитической диссоциацией растворенного вещества.

2.2.5. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов

При температуре начала затвердевания раствор и твердый растворитель находятся в равновесии, и давления насыщенного пара растворителя над раствором и над твердым растворителем должны быть равны.

Однако давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем давление пара над жидким растворителем при той же температуре, следовательно, раствор будет затвердевать при более низкой температуре, чем растворитель.

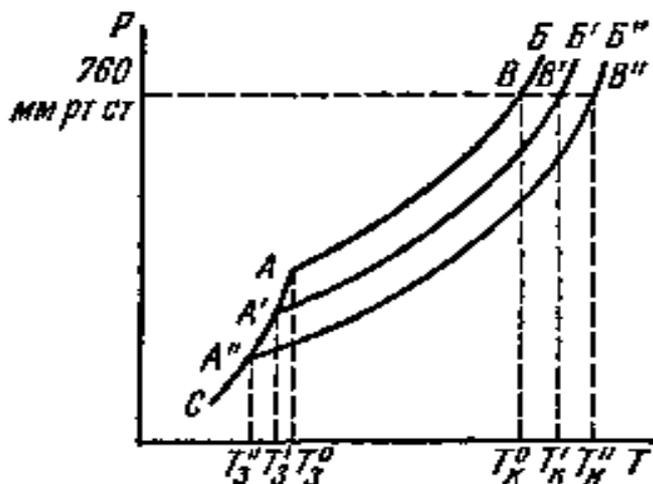


Рис. 7. Зависимость давления насыщенного пара над разбавленными растворами различной концентрации от температуры; понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов

Рассмотрим диаграмму T, p (рис. 7). Кривая AB выражает зависимость давления насыщенного пара над чистым жидким растворителем от температуры; кривая AC — такую же зависимость давления насыщенного пара над чистым твердым растворителем.

Температурой замерзания чистой жидкости является та строго

постоянная температура, при которой кристаллы находятся в равновесии с жидкостью, т.е. имеют такое же давление насыщенного пара, как и жидкость. Температуре замерзания чистого растворителя (см. рис. 7) соответствует точка A . Кривые $A'B', A''B''$ представляют зависимость давления насыщенного пара от температуры над растворами различной концентрации. В соответствии с законом Рауля эти кривые расположены тем ниже кривой AB , чем выше концентрация растворов.

В отличие от чистого растворителя раствор не отвердевает целиком при постоянной температуре; полная кристаллизация раствора происходит в некотором интервале температур. Поэтому температурой замерзания раствора считают ту температуру, при которой в процессе охлаждения начинают выделяться первые кристаллы чистого растворителя. Этой температуре также отвечает равенство давлений насыщенного пара над жидким раствором и над кристаллами растворителя. Следовательно, температурами замерзания растворов разных составов будут точки A' , A'' . Можно заключить, что растворы должны замерзать при более низких температурах, чем чистый растворитель (см. рис. 7). Это явление еще в 1755 г. наблюдал М. В. Ломоносов. Оно подтверждается термодинамическим анализом.

В 1882 г. Рауль опытным путем нашел, что в *достаточно разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя T_3^0 и раствора T_3 пропорциональна понижению давления пара i , следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе*

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m = K_k \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_S}, \quad (2.17)$$

где $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$ – величина, называемая «*понижением температуры замерзания*»; C_m – моляльность раствора; K_k – коэффициент пропорциональности; K_k – *криоскопическая постоянная, характеризует природу растворителя, не зависит от природы растворенного неэлектролита.*

Физический смысл криоскопической константы: она равна понижению температуры затвердевания, которое наблюдалось бы в растворе одного моль вещества в 1000 г растворителя (при условии сохранения свойств предельно разбавленного раствора до этой концентрации).

Температурой кипения чистой жидкости или раствора называется та температура, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Пусть внешнее давление равно 760 мм рт. ст. Тогда на графике T, p (см. рис. 7) точки пересечения кривых давлений насыщенного пара изобарой $p = 760$ мм рт. ст. будут температурами кипения чистого растворителя (точка B) и растворов разных концентраций (точки B' , B''). Как видно, растворы должны кипеть по сравнению с чистым растворителем при более высокой температуре, так как она зависит от концентрации компонентов.

Опытным путем и теоретически установлено, что в достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, концентрации раствора

$$\Delta T_{\kappa} = T_{\kappa} - T_{\kappa}^o = E \cdot C_m = E \cdot \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_S} \quad (2.18)$$

Коэффициент пропорциональности E называется *эбуллиоскопической постоянной*, или *молекулярным повышением температуры кипения*, поскольку $E = \Delta T_{\kappa}$ при $C_m = 1$. Равенство $E = \Delta T_{\kappa}$, строго говоря, справедливо, если при $m = 1$ раствор является идеальным. Но так как при $C_m = 1$ раствор неидеален, то может быть, что $E \neq \Delta T_{\kappa}$. Обычно E определяют экстраполяцией на нулевую концентрацию отношения $\frac{(\Delta T_{\kappa})_{\text{опыт}}}{C_m}$.

В качестве растворенного выбирают вещество, не взаимодействующее с растворителем.

Коэффициент E характеризует только природу растворителя и не зависит от природы растворенного вещества, если его молекулы в растворе не диссоциируют на ионы и не ассоциируются.

Физический смысл эбуллиоскопической константы: она равна повышению температуры кипения, которое наблюдалось бы в растворе одного моль вещества в 1000 г растворителя (при условии сохранения свойств предельно разбавленного раствора до этой концентрации).

Уравнения (2.17) и (2.18) вполне справедливы для бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Растворы электролитов вследствие диссоциации растворенного вещества дают систематические отклонения, всегда показывая на опыте большее понижение температуры замерзания и большее повышение температуры кипения, чем рассчитанное по указанным формулам. Поэтому в (2.17) и (2.18) вносят поправку – коэффициент, который равен

$$i = \frac{(\Delta T_{\kappa})_{\text{опыт}}}{(\Delta T_{\kappa})_{\text{теор.}}} \quad \text{или} \quad i = \frac{(\Delta T_3)_{\text{опыт}}}{(\Delta T_3)_{\text{теор.}}},$$

причем $i > 1$. Если молекулы растворенного вещества ассоциируются, то $(\Delta T_3)_{\text{опыт}} < (\Delta T_3)_{\text{теор}}$ и $i = \frac{(\Delta T_{\kappa})_{\text{опыт}}}{(\Delta T_{\kappa})_{\text{теор.}}} < 1$. Коэффициент i называется *изотоническим коэффициентом*.

Для повышения точности измерения ΔT удобно пользоваться растворителями с высокими значениями E , например, камфорой и камфеном, которые в последние десятилетия находят широкое применение (метод Раста).

Пример 2

При температуре 119,6 К давление пара раствора с массовой долей 5 % неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно 84990 Па, плотность этого раствора (d) равна 2160 кг/м³:

1. вычислить молярную массу растворенного вещества (молярная масса растворителя 83,5 г/моль);
2. определить молярную и моляльную концентрации раствора;
3. вычислить осмотическое давление раствора;
4. построить кривую $p=f(T)$ для данного раствора и растворителя;
5. определить графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно p , Па;
6. определить графически повышение температуры кипения при давлении P раствора данной концентрации C ;
7. вычислить эбулиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравнить эти величины между собой при нормальной температуре кипения;
8. определить понижение температуры замерзания раствора;
9. вычислить криоскопическую постоянную.

* Для решения задачи необходимы данные зависимости давления насыщенного пара от температуры этого вещества в твердом и жидком состояниях (пример 1, с. 55).

Решение

1. Вычисляем молярную массу растворенного вещества:

Согласно закону Рауля для нелетучего вещества $\frac{p^o - p}{p^o} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$,

где p^o – давление пара над чистым растворителем; p – давление пара над раствором данной концентрации; n_1 и n_2 – число моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

Так как согласно условию массовая доля растворенного вещества $\omega_B = 5\%$, следовательно в 100 г раствора содержится 5 г ($n_2 = \frac{5}{M_B}$) растворенного вещества и 95 г ($n_1 = \frac{95}{83,5} = 1,14$ моль) растворителя.

Численное значение для давления пара над чистым растворителем (p^o) возьмем из условия примера 1 (с. 55) для этого же варианта при $T = 119,9 \text{ K}$: $p^o = 87711 \text{ Па}$.

Следовательно,

$$\frac{87711 - 84990}{87711} = \frac{5/M_2}{5/M_2 + 1,14},$$

Решая уравнение, получаем,

$$M_B = 137,37 \text{ г/моль} \text{ и } n_2 = \frac{5}{137,3} = 0,036 \text{ моль}.$$

2. Определяем молярную и моляльную концентрации раствора:

а) молярность по формуле

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{\omega \cdot d}{M}$$

$$C = \frac{0,05 \cdot 2160}{137,37} = 0,79 \text{ моль/л} = 0,79 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

в) моляльность определяется содержанием числа моль растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2/M_B}{m_1}, \quad C_m = \frac{5/137,37}{95 \cdot 10^{-3}} = 0,383 \text{ моль/кг}$$

3. Вычисляем осмотическое давление раствора:

Осмотическое давление может быть рассчитано по уравнению

$$\pi_{осм} = C \cdot R \cdot T \quad (2.19)$$

где C – молярность раствора, моль/м^3 ; T – температура, K ; R – универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

$$\pi_{осм} = 0,79 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 119,6 = 7,86 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Для выполнения всех следующих пунктов лучше построить кривые $p = f(T)$ для данного раствора, растворителя и твердого вещества на одном графике (данные необходимо взять из примера 1 на с. 55).

4. Строим кривую $p = f(T)$ для данного раствора и растворителя:

$$\frac{p^o - p}{p^o} = \chi_2 \Rightarrow p = p^o - p^o \cdot \chi_2,$$

$$\chi_2 = \frac{87711 - 84990}{87711} = 0,031,$$

следовательно, $p = p^o - 0,031 \cdot p^o = 0,969 p^o$.

Запишем результаты расчетов и исходные данные для построения графика:

Состояние				
твердое		жидкое		
T, K	$p, Па$	T, K	$p, Па$	$p^o, Па$
99	10675	111	49800	48256
101,9	13995	115	66200	64148
103	17330	117	72782	70526
104,5	19995	118	77980	75563
107,2	26660	119	82646	80084
115	66200	119,6	87711	84992

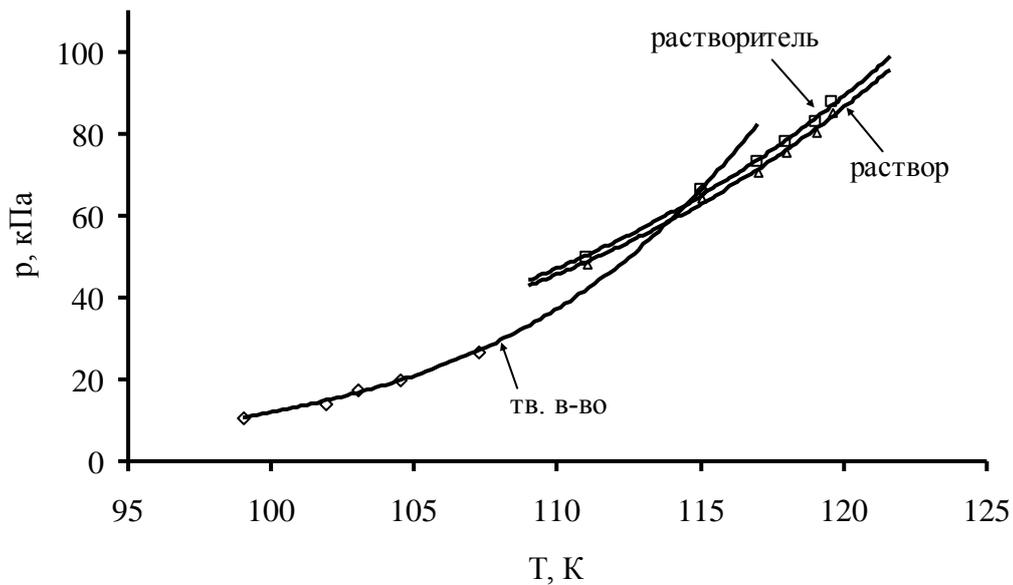


Рис. 8. Зависимость $p = f(T)$ для раствора, растворителя и твердого вещества 5. Из графика на рис. 8 при $p = 84990 Па$ $T = 119,2 K$.

Для увеличения точности расчета ΔT_k и ΔT_3 рассмотрим необходимые участки графиков (рис. 8) с увеличением масштаба (рис. 9, 10).

6. Определяем графически повышение температуры кипения при давлении $p = 84990 Па$ раствора данной концентрации $\omega = 0,05$ из графика (рис. 9): $\Delta T_k = 0,5 K$.

7. Вычисляем эбуллиоскопическую постоянную всеми возможными способами при нормальной температуре кипения:

- $\Delta T_{\kappa} = E/C_m \Rightarrow E = \Delta T_{\kappa} \cdot C_m = 0,5/0,38 = 1,32 \text{ (K} \cdot \text{кг/моль)}$
- $K_{\text{эб}} = \frac{R \cdot T_{\kappa 1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000}$, где $T_{\kappa 1}$ – температура кипения растворителя,

M_1 – молярная масса растворителя, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения растворителя.

$$K_{\text{эб}} = \frac{R \cdot T_{\kappa 1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{исп}} \cdot 1000} \Rightarrow K_{\text{эб}} = \frac{8,314 \cdot 121,95^2 \cdot 83,5}{7180,18 \cdot 1000} = 1,44 \text{ (K} \cdot \text{кг/моль)}$$

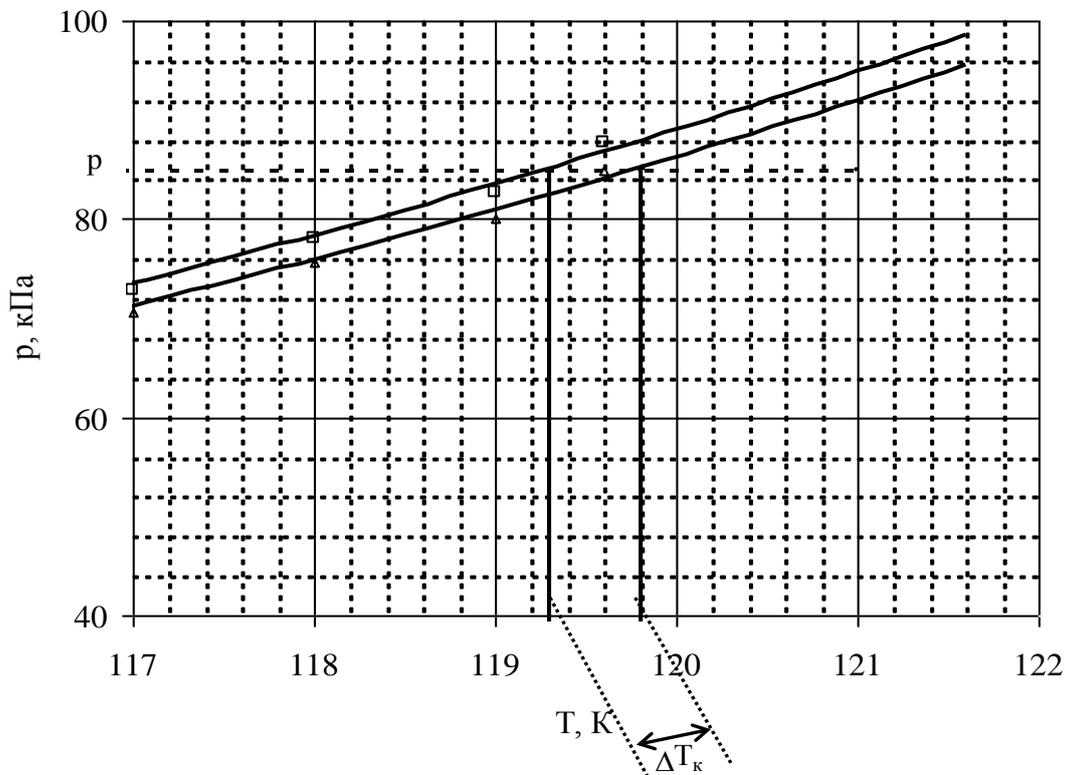


Рис. 9. Графическое определение повышения температуры кипения раствора

8. Определяем графически понижение температуры замерзания раствора из графика (рис. 10): $\Delta T_3 = 0,5 \text{ K}$.

9. Вычисляем криоскопическую постоянную всеми возможными способами при нормальной температуре кипения:

- $\Delta T_3 = K/C_m \Rightarrow K = \Delta T_3 \cdot C_m = 0,5/0,38 = 1,32 \text{ (K} \cdot \text{кг/моль)}$
- $K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл}}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления растворителя;

M_1 – молярная масса растворителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления растворителя.

$$K_{кр} = \frac{R \cdot T_{пл}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{пл} \cdot 1000} \Rightarrow K_{кр} = \frac{8,314 \cdot 146,358^2 \cdot 83,5}{4034,58 \cdot 1000} = 3,69 \text{ (К} \cdot \text{кг/моль)}$$

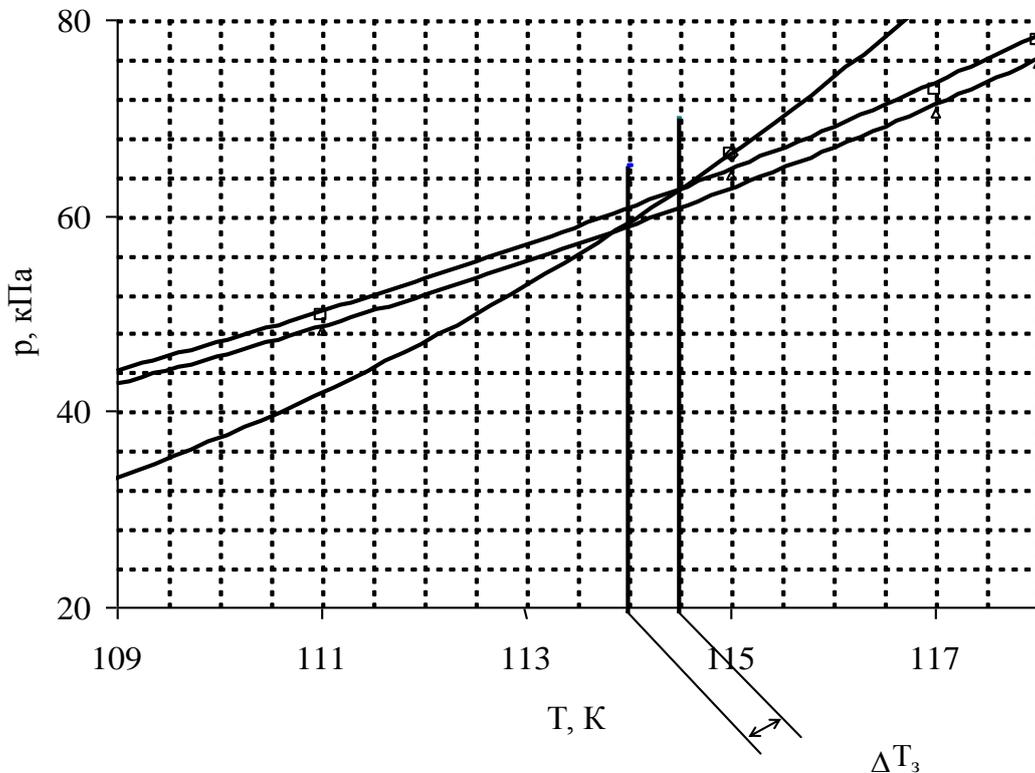


Рис. 10. Графическое определение понижения температуры замерзания раствора

Пример 3

Дана зависимость состава (% мольные) пара жидкой (x) и газообразной (y) фаз от температуры (T) для бинарной жидкой системы при постоянном давлении P .

1. построить график зависимости состава пара от состава жидкости при $P = \text{const}$;
2. построить график зависимости температура кипения – состав;
3. определить температуру кипения системы, содержащей a % (масс.) компонента A ; каков состав первого пузырька пара; при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав;
4. определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой системой, кипящей при T_1 ;
5. какой компонент и в каком количестве может быть выделен из системы, состоящей из b кг вещества A и v кг вещества B ?
6. какое количество и какого компонента надо добавить к смеси, указанной в п. 5, чтобы получилась азеотропная смесь?

7. какое количество вещества *A* (кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси, содержащей *a* % вещества *A*, нагреть до температуры T_1 ?
8. определить вариантность системы в азеотропной точке.

Система	Состав <i>A</i> , %, мольн.		<i>T</i> , К	Состав <i>A</i> , %, мольн.		<i>T</i> , К
	<i>x</i>	<i>y</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	
<i>A</i> – C_3H_6O <i>B</i> – CH_3OH при $p=101330$ Па	0,0	1	337,7	60,0	65,5	329,1
	4,8	13,0	335,9	80,0	80,0	328,6
	17,6	31,7	331,1	95,0	89,0	328,6
	28,0	42,0	331,3	98,2	93,0	329,1
	40,0	51,6	330,2	100	100	329,5

T_1	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>в</i>
329	60	73	27

Решение

1. Строим график зависимости состава пара от состава жидкости при $P = \text{const}$ системы $C_3H_6O - CH_3OH$ (рис. 11).

Координаты точки пересечения кривой с диагональю являются координатами азеотропной точки для данной системы.

2. Строим график зависимости температура кипения – состав системы $C_3H_6O - CH_3OH$ (рис. 12).

3. Определим:

- температуру кипения системы, содержащей 60 % (масс.) компонента C_3H_6O :

для графического определения (см. рис. 11) интервала температуры кипения данной системы необходимо, чтобы состав системы был выражен в мольных долях, поэтому предварительно переведем массовые доли компонента C_3H_6O , приведенные в условии задачи, в мольные доли, используя следующую формулу

$$\chi_A = \frac{\omega_A / M_A}{\omega_A / M_A + (1 - \omega_A) / M_B},$$

где χ – мольная доля; ω – массовая доля; M_A и M_B – молярные массы веществ *A* и *B* соответственно.

$$\text{Следовательно, } \chi_{C_3H_6O} = \frac{\omega_{C_3H_6O} / M_{C_3H_6O}}{\omega_{C_3H_6O} / M_{C_3H_6O} + (1 - \omega_{C_3H_6O}) / M_{CH_3OH}}.$$

Таким образом, $\chi_{C_3H_6O} = \frac{0,60/58}{0,60/58 + (1-0,60)/32} = 0,45$ или 45 %.

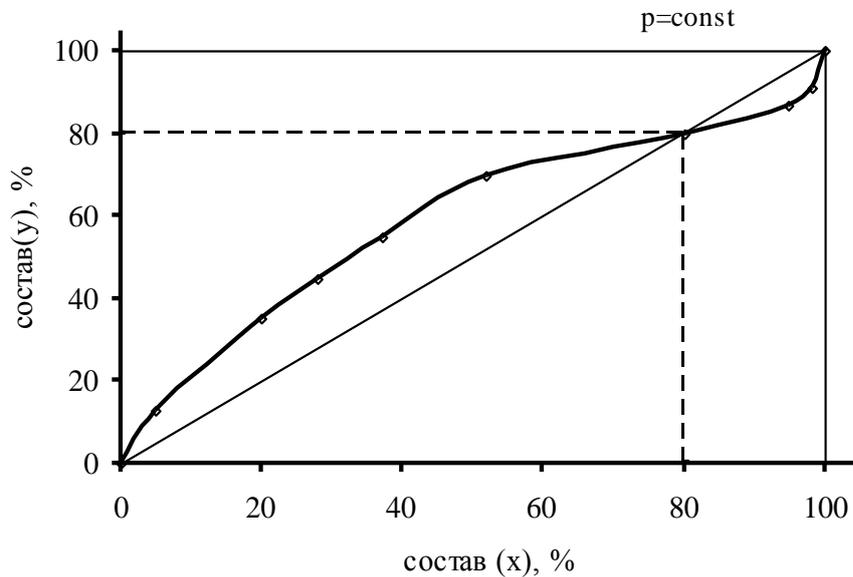


Рис. 11. Зависимость состава пара от состава жидкости при $p = \text{const}$ системы $C_3H_6O-CH_3OH$

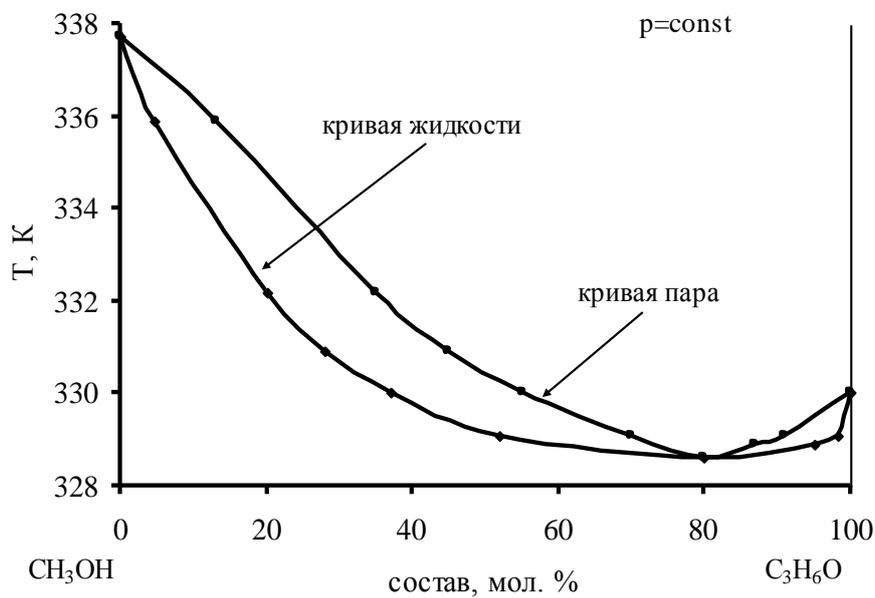


Рис. 12. Зависимость состав – температура кипения системы $C_3H_6O-CH_3OH$

Согласно графику (рис. 13) система, содержащая 45 % C_3H_6O , кипит в интервале температур $\Delta T = 330,9...329,4 K$.

- определим графически состав первого пузырька пара:
при температуре 329,4 K: 64 % C_3H_6O .
- определим графически, при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и ее состав:
при температуре 330,9 K: 28 % C_3H_6O .

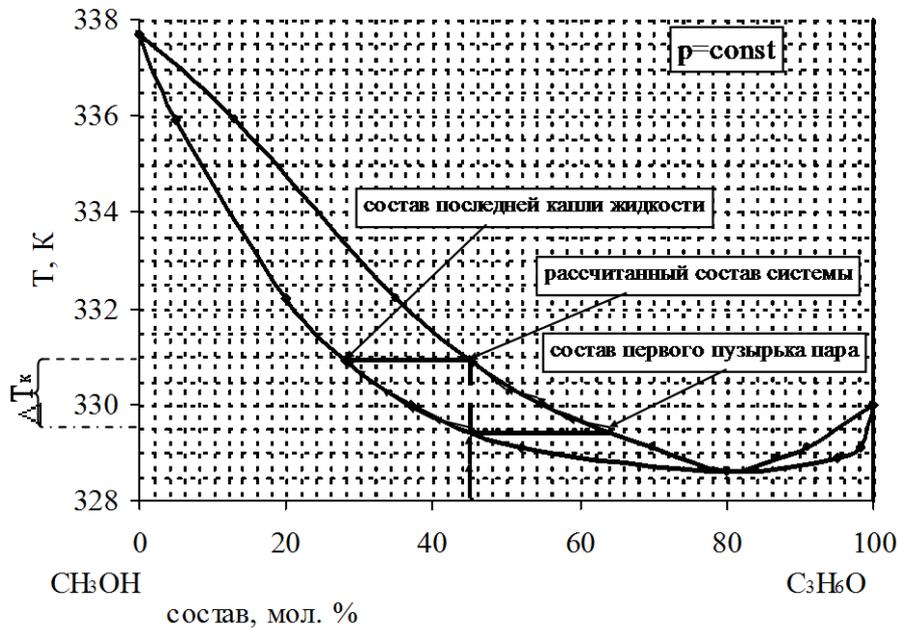


Рис. 13. Графические определения по зависимости состав – температура кипения системы $C_3H_6O-CH_3OH$

4. Определим состав пара, находящегося в равновесии с жидкой системой, кипящей при 329 K:

Как следует из рис. 14, в равновесии с жидкой системой, кипящей при температуре 329 K, находятся два состава пара:

- 1) 72 % C_3H_6O и 2) 90 % C_3H_6O .

5. Определим, какой компонент, и в каком количестве может быть выделен из системы, содержащей 73 кг вещества C_3H_6O и 27 кг вещества CH_3OH .

Для того чтобы определить, какой компонент может быть выделен из системы соответствующего состава, необходимо знать мольный состав системы.

Расчет мольного состава смеси можно сделать по формуле

$$\chi_A = \frac{\omega_A / M_A}{\omega_A / M_A + (1 - \omega_A) / M_B}.$$

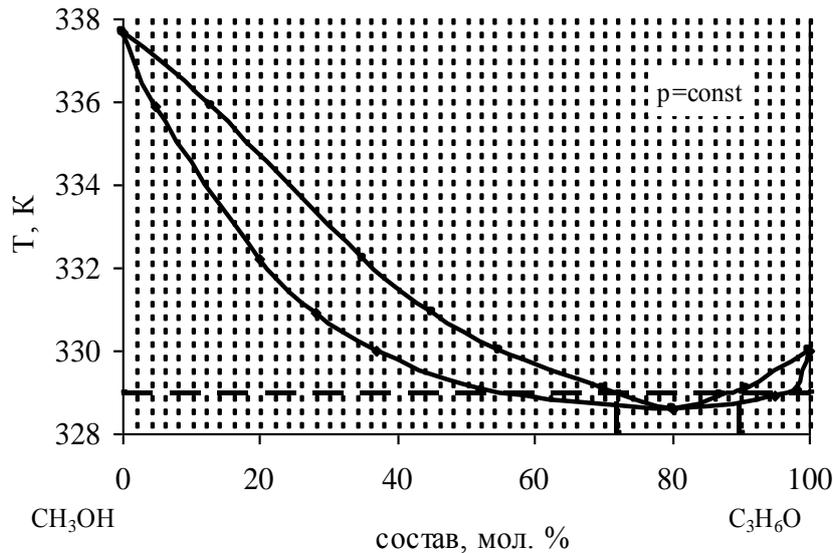


Рис. 14. Графическое определение состава пара, находящегося в равновесии с жидкой системой, кипящей при $T = \text{const}$ по зависимости состав – температура кипения системы $C_3H_6O-CH_3OH$

Согласно условию п. 5 мольная доля компонента C_3H_6O :

$$\chi_{C_3H_6O} = \frac{\omega_{C_3H_6O} / M_{C_3H_6O}}{\omega_{C_3H_6O} / M_{C_3H_6O} + \omega_{CH_3OH} / M_{CH_3OH}},$$

$$\chi_{C_3H_6O} = \frac{73/58}{73/58 + 27/32} = 0,60 \text{ или } 60 \text{ \%}.$$

В данном случае (см. рис. 11) имеем азеотроп с минимумом температуры кипения.

Состав азеотропа (см. рис. 10, 11):

$$80 \text{ \% } C_3H_6O \text{ и } 20 \text{ \% } CH_3OH.$$

Имеющийся состав системы, содержащей 60 % C_3H_6O , находится слева от азеотропной точки, поэтому фракционированная перегонка или ректификация раствора данного состава приведет к концентрированию в остатке компонента CH_3OH , а в конденсате будет азеотропный раствор.

Способы определения количества выделенного компонента:

а) так как данную систему можно разделить на чистый компонент CH_3OH и азеотроп, то все количество C_3H_6O перейдет в азеотроп, в котором его мольное содержание составляет 80 %, а остальные 20 % в азеотропе приходятся на $n_{аз}$ кмоль компонента CH_3OH , т.е. можно записать:

Состав азеотропа	Содержание компонента n , моль ($n = m/M$)
80 %	$\frac{73}{58} = 1,2586$ кмоль C_3H_6O
20 %	$n_{аз}$ кмоль CH_3OH

Следовательно, в азеотроп перейдет только

$$n_{CH_3OH(аз)} = \frac{20 \cdot 1,2586}{80} = 0,3147 \text{ кмоль,}$$

а в чистом виде можно будет выделить

$$m_{CH_3OH} = m_{CH_3OH(нач)} - m_{CH_3OH(аз)} = 27 - 32 \cdot 0,3147 = 16,93 \text{ кг}$$

в) данную систему можно разделить на чистый компонент CH_3OH и азеотроп, в котором мольное содержание C_3H_6O составляет 80 %, а содержание CH_3OH – 20 %, следовательно, согласно формуле

$\chi_{в-ва} = \frac{n_{в-ва}}{n_{смеси}}$ можно определить суммарное количество кмоль азеотропной смеси

$$n_{смеси} = \frac{n_{C_3H_6O}}{\chi_{C_3H_6O(аз)}} = \frac{\frac{73}{58}}{0,8} = \frac{1,2586}{0,8} = 1,5733 \text{ кмоль.}$$

Так как $n_{смеси} = n_{C_3H_6O} + n_{CH_3OH}$, то количество CH_3OH , перешедшего в азеотроп, составит

$$n_{CH_3OH} = n_{смеси} - n_{C_3H_6O} = 1,5733 - 1,2586 = 0,3147 \text{ кмоль,}$$

следовательно, в чистом виде можно будет выделить

$$m_{CH_3OH} = m_{CH_3OH(нач)} - m_{CH_3OH(аз)} = 27 - 32 \cdot 0,3147 = 16,93 \text{ кг.}$$

6. Определим, какое количество и какого компонента надо добавить к смеси, содержащей 73 кг вещества C_3H_6O и 27 кг вещества CH_3OH , чтобы получилась азеотропная смесь:

а) состав азеотропа: 80 % C_3H_6O и 20 % CH_3OH , в имеющейся смеси содержится 73 кг вещества C_3H_6O и 27 кг вещества CH_3OH , следовательно, данная смесь беднее C_3H_6O (согласно расчету в п. 5), его и нужно добавлять для получения азеотропа, а содержание CH_3OH останется без изменений

Состав азеотропа	Содержание компонента n , моль ($n = \frac{m}{M}$)
80 %	$n_{азC_3H_6O}$ кмоль C_3H_6O
20 %	$\frac{27}{32} = 0,8438$ кмоль CH_3OH

т.е. содержание в азеотропе C_3H_6O должно составить

$$n_{азC_3H_6O} = \frac{80 \cdot 0,8438}{20} = 3,375 \text{ кмоль},$$

следовательно, нужно добавить

$$m_{C_3H_6O} = m_{C_3H_6O(аз)} - m_{C_3H_6O(нач)} = 58 \cdot 3,375 - 73 = 122,76 \text{ кг}.$$

б) можно вывести результирующую формулу и по ней рассчитать

$$m_{C_3H_6O} = m_{C_3H_6O(аз)} - m_{C_3H_6O(нач)} = n_{C_3H_6O(аз)} \cdot M_{C_3H_6O} - m_{C_3H_6O(нач)},$$

так как $n_{аз} = \frac{n_{CH_3OH}}{\chi_{CH_3OH(аз)}}$, а $n_{C_3H_6O(аз)} = n_{аз} \cdot \chi_{C_3H_6O(аз)}$, то

$$\begin{aligned} m_{C_3H_6O} &= \frac{n_{CH_3OH} \cdot \chi_{C_3H_6O(аз)}}{\chi_{CH_3OH(аз)}} \cdot M_{C_3H_6O} - m_{C_3H_6O(нач)} = \\ &= \frac{m_{CH_3OH} \cdot \chi_{C_3H_6O(аз)}}{M_{CH_3OH} \cdot \chi_{CH_3OH(аз)}} \cdot M_{C_3H_6O} - m_{C_3H_6O(нач)} \end{aligned}$$

Таким образом, получаем

$$m_{C_3H_6O} = \frac{27 \cdot 0,8}{32 \cdot 0,2} \cdot 58 - 73 = 122,75 \text{ (кг)}$$

7. Определим, какое количество вещества C_3H_6O (кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси, содержащей 60 % (мол.), нагреть до температуры 329 К.

В данном случае расчет основывается на правиле рычага, согласно которому можно определить соотношение между мольными количествами, так как на диаграмме кипения указано мольное содержание компонентов (или между массовыми количествами, если на диаграмме приведено массовое содержание компонентов), сосуществующих в равновесии фаз для смеси данного состава при $T = \text{const}$.

Для смеси состава y_o при температуре 329 K (рис. 15) отношение количества вещества жидкой фазы $n_{жс}$ к количеству вещества пара n_n равно отношению противолежащих отрезков (рычагов) $y_n - y_o$ и $y_o - y_{жс}$

$$\frac{n_{жс}}{n_n} = \frac{y_n - y_o}{y_o - y_{жс}}$$

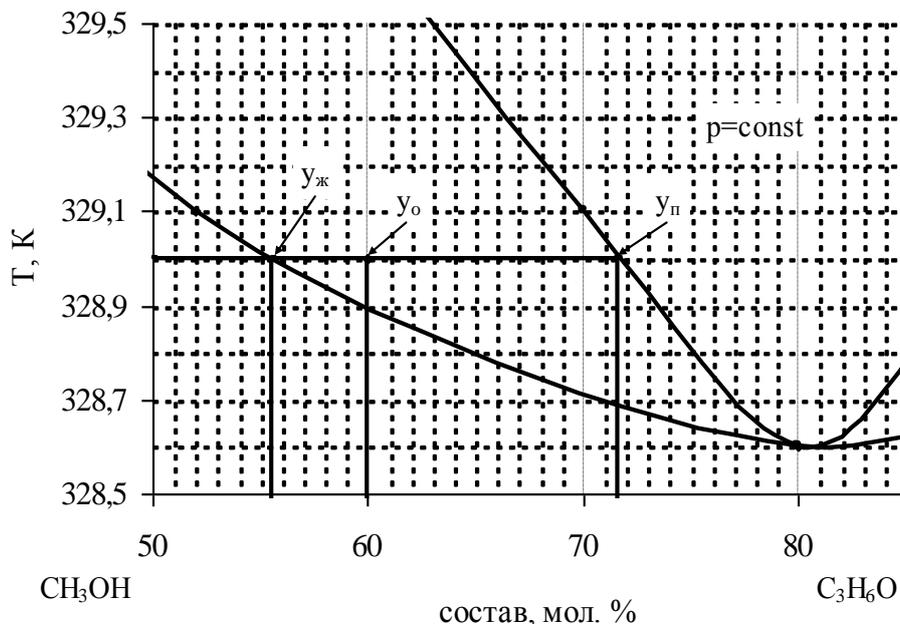


Рис. 15. Графические определения состава сосуществующих фаз при $T = \text{const}$ по правилу рычага

В данном случае

$$\frac{n_{жс}}{n_n} = \frac{y_n - y_o}{y_o - y_{жс}} = \frac{0,715 - 0,60}{0,60 - 0,555} = 2,556 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n_{жс} = 2,556 \cdot n_n$$

С другой стороны, суммарное количество вещества смеси

$$n_{смеси} = n_{жс} + n_n = \frac{m_{смеси}}{M_{смеси}},$$

где $M_{смеси}$ – средняя молярная масса смеси

$$M_{см} = \chi_{C_3H_6O} \cdot M_{C_3H_6O} + \chi_{CH_3OH} \cdot M_{CH_3OH},$$

$$M_{см} = 0,60 \cdot 58 + 0,40 \cdot 32 = 47,6 \text{ (г/моль)}.$$

Следовательно, суммарное количество смеси

$$n_{смеси} = n_{жс} + n_n = \frac{2000}{47,6} = 42,02 \text{ моль} \Rightarrow n_{жс} = 42,02 - n_n.$$

Таким образом, можно записать: $42,02 - n_n = 2,556 \cdot n_n$.

Решая данное уравнение, получим $n_n = 11,82$ моль.

Следовательно, $n_{жс} = 42,02 - 11,82 = 30,2$ моль

Рассчитаем количество компонентов C_3H_6O и CH_3OH :

▪ в жидкой фазе:

$$m_{C_3H_6O_{(жс)}} = y_{(жс)} \cdot n_{(жс)} \cdot M_{C_3H_6O} \Rightarrow m_{C_3H_6O_{(жс)}} = 0,555 \cdot 30,2 \cdot 58 = 972,138 \text{ г}$$

$$m_{CH_3OH_{(жс)}} = (1 - y_{(жс)}) \cdot n_{(жс)} \cdot M_{CH_3OH},$$

$$m_{CH_3OH_{(жс)}} = (1 - 0,555) \cdot 30,2 \cdot 32 = 430,048 \text{ г}$$

▪ в парах:

$$m_{C_3H_6O_{(n)}} = y_{(n)} \cdot n_{(n)} \cdot M_{C_3H_6O} \Rightarrow m_{C_3H_6O_{(n)}} = 0,715 \cdot 11,82 \cdot 58 = 490,175 \text{ г}$$

$$m_{CH_3OH_{(n)}} = (1 - y_{(n)}) \cdot n_{(n)} \cdot M_{CH_3OH},$$

$$m_{CH_3OH_{(n)}} = (1 - 0,715) \cdot 11,82 \cdot 32 = 107,798 \text{ г}$$

8. Определим вариантность (число степеней свободы) системы в азеотропной точке при постоянном давлении.

Для определения числа степеней свободы используется правило фаз Гиббса, согласно которому

$$C = K - \Phi + n,$$

где C – число степеней свободы (вариантность) системы; K – количество компонентов; Φ – число фаз системы; n – число внешних факторов влияющих на равновесие в данной системе.

В данном случае имеем:

▪ система двухкомпонентная $K = 2$, однако в азеотропной точке составы жидкой фазы и пара одинаковы (второй закон Коновалова), т.е. система ведет себя как однокомпонентная, т.е. в азеотропной точке $K = 1$;

▪ в азеотропной точке в равновесии сосуществуют две фазы – жидкость и пар – $\Phi = 2$;

▪ $n = 1$, т. к. $p = \text{const}$.

Таким образом, вариантность системы в азеотропной точке $C = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. система инвариантна (безвариантна).

Задания для самоконтроля

1. При $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре плавления $234,3 \text{ К}$ жидкая ртуть имеет плотность $13,69 \text{ г/см}^3$, а твердая – $14,19 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте температуру плавления ртути при давлении $3,78 \cdot 10^7 \text{ Па}$, если теплота плавления равна $9,74 \text{ Дж/г}$.

2. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением

$$t(^{\circ}\text{C}) = 79,8 + 3,7 \cdot 10^{-7} P + 1,88 \cdot 10^{-11} P^2$$

(давление выражено в паскалях). Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Рассчитайте теплоту (Дж/г) плавления нафталина при давлении $5,07 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

3. Определите молярный объем ($\text{м}^3/\text{кмоль}$) жидкого дейтерия при $18,65 \text{ К}$, если при этой температуре $\frac{dp}{dT} = 4,1 \cdot 10^6 \text{ Па/К}$, теплота плавления $\Delta H_{пл} = 196 \text{ Дж/моль}$ и молярный объем кристаллического дейтерия $V_{кр} = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

4. Определите температурный коэффициент давления насыщенного пара $\frac{dp}{dT}$ над жидким толуолом при 305 К , пользуясь справочными данными. Теплоту испарения в интервале $298 \dots 305 \text{ К}$ считать постоянной.

5. Определите, на какую величину надо повысить давление, чтобы ртуть плавилась при $236,3 \text{ К}$, если при температуре тройной точки ($234,3 \text{ К}$) теплота плавления $\Delta H_{пл} = 2266 \text{ Дж/моль}$, а молярные объемы твердой и жидкой фаз соответственно равны $14,14$ и $14,65 \text{ см}^3/\text{моль}$.

6. Понижение давления насыщенного пара над водным раствором нитрата натрия по сравнению с чистой водой при 293 К равно $0,963 \text{ Па}$. Давление насыщенного пара воды при этой температуре 2338 Па . Раствор содержит $0,0849 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ нитрата натрия в $0,1 \text{ кг}$ воды. Рассчитайте понижение температуры замерзания раствора, если при 273 К теплота плавления льда $\Delta H_{пл} = 6,0166 \text{ кДж/моль}$.

7. Определите, пользуясь справочными данными, на какую величину понизится давление насыщенного пара над 1 кг воды при 298 К , если в ней

растворить $17,1 \cdot 10^{-3}$ кг $Al_2(SO_4)_3$. Кажущуюся степень диссоциации соли принять равной 0,5.

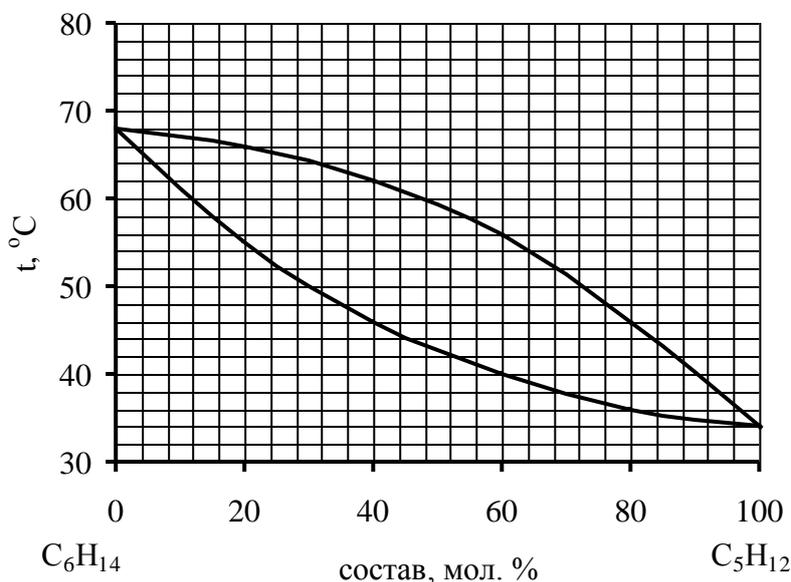
8. Раствор, содержащий 0,001 кг нелетучего вещества с молярной массой 186 г/моль в 0,1 кг воды, замерзает на $0,10$ °С ниже температуры замерзания растворителя. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Определите степень диссоциации растворенного вещества, учитывая, что каждая молекула в растворе может распадаться на три частицы.

9. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры и $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, на $0,246$ °С. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна $\Delta H_{пл} = 9,8$ кДж/моль. Определите молярную массу камфоры.

10. Удельная теплота испарения воды при нормальной температуре кипения равна 2255 кДж/кг. Определите повышение температуры кипения водного раствора, содержащего 0,005 моль растворенного нелетучего вещества в 0,200 кг воды.

11. Подсчитайте осмотическое давление 0,05М раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия $\alpha = 0,8$

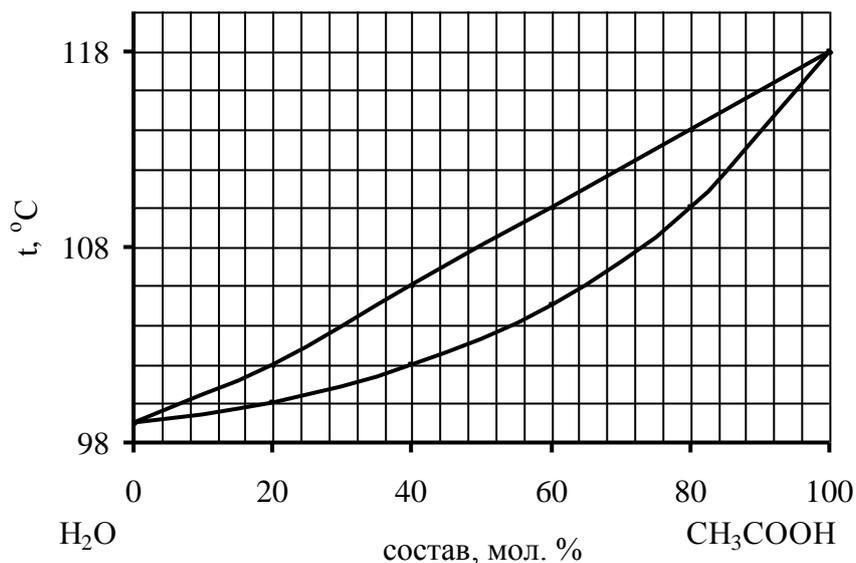
12. По графику



а) рассчитайте количество моль жидкости и пара, находящихся в равновесии при 60 °С, если система содержит 6 моль C_5H_{12} и 14 моль C_6H_{14} ;

б) определите температуру начала кипения раствора, содержащего 172 кг C_6H_{14} и 216 кг C_5H_{12} .

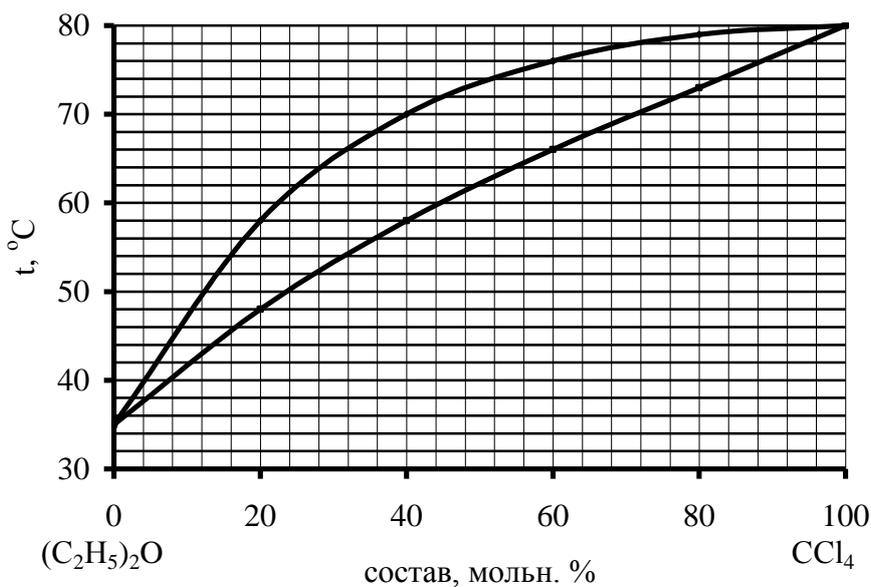
13. По графику



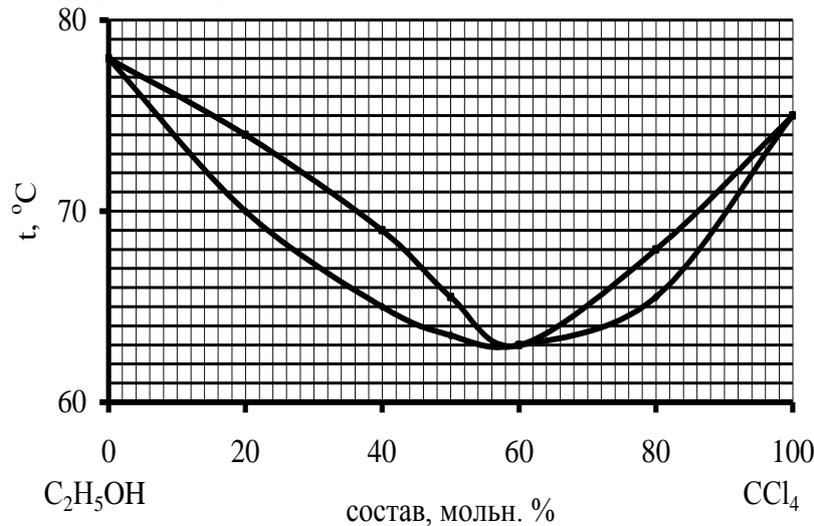
а) укажите температуры начала и конца конденсации системы, содержащей 80 % воды. Каков состав первых капель жидкости в начале конденсации?

б) вычислите в массовых процентах состав раствора, который начнет кипеть при 105 °С.

14. Определите массу пара и массу жидкости, если 1 кг жидкости, содержащей 30 % (мольн.) CCl_4 , нагрет до 60 °С (по графику).



15. По графику определите:

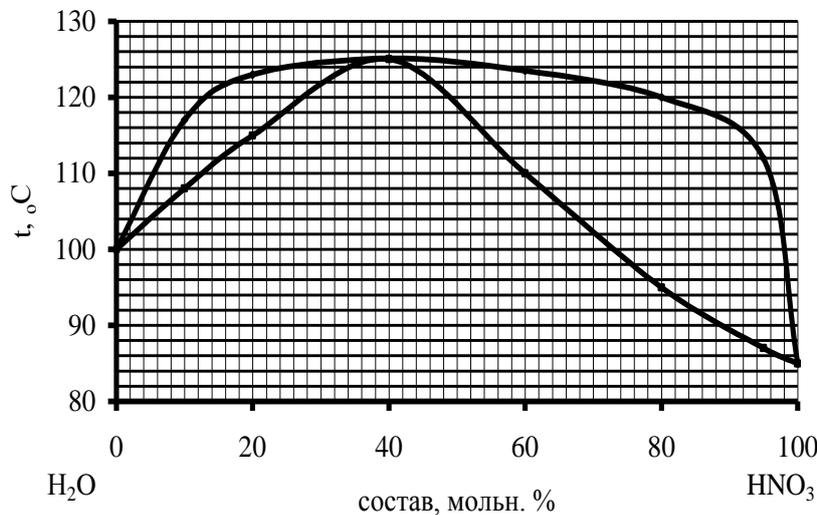


а) число компонентов K , фаз Φ и степеней свободы S для системы, содержащей 65 % CCl_4 при 63 °С.

б) сколько моль спирта перейдет в пар, если систему, содержащую 20 моль спирта и 20 моль CCl_4 нагреть до 65 °С?

в) какой компонент и в каком количестве (кг) можно выделить в пределе в чистом виде при ректификации 50 кг смеси, содержащей 20 масс.% спирта?

20. По графику определите:

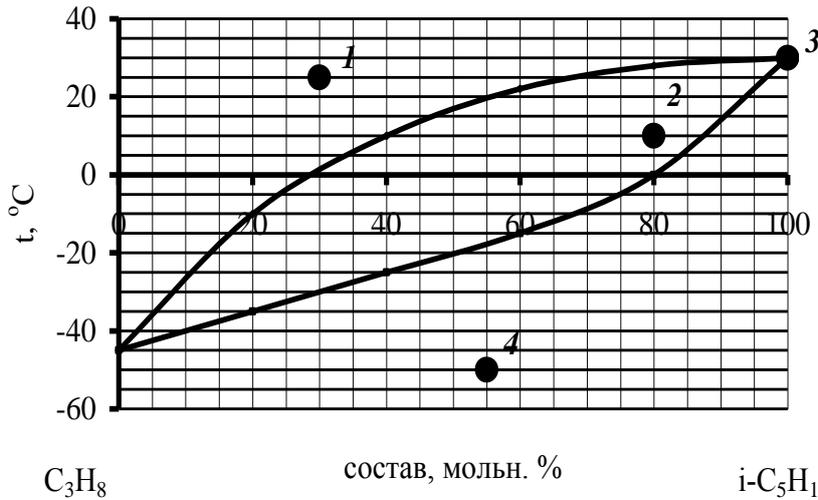


а) каков будет в пределе состав дистиллята и кубового остатка в результате ректификационной перегонки раствора, содержащего 85 % H_2O ?

б) рассчитайте количество пара (кг), которое получится при нагревании 10 кг раствора, содержащего 30 мол.% воды до 115 °С.

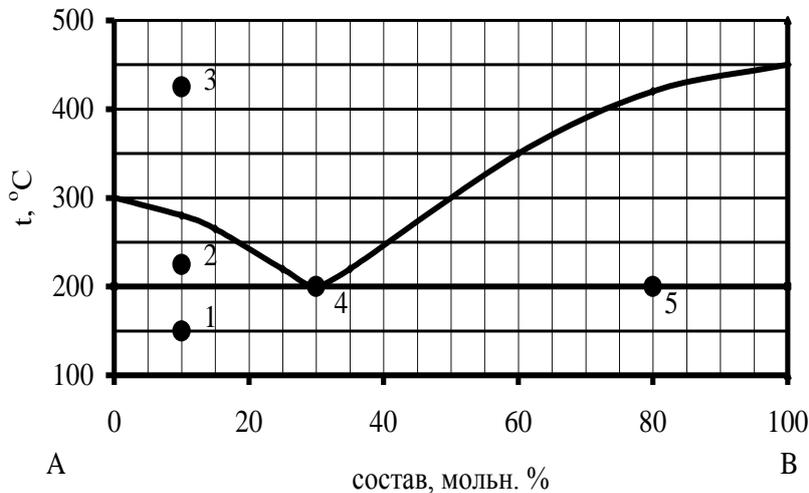
в) какого компонента и какое количество (кг) нужно добавить к смеси, содержащей 2 моль HNO_3 и 8 моль H_2O , чтобы получить азеотропную смесь?

21. По графику определите:



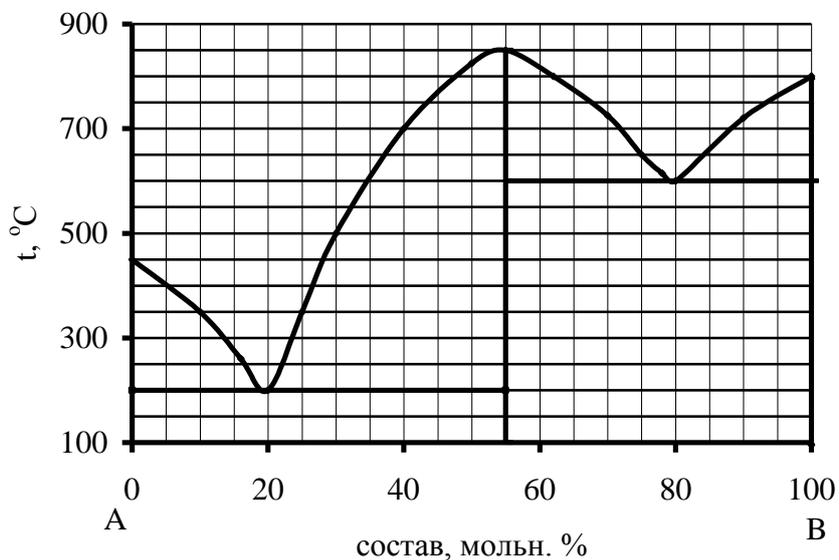
- чему равно число степеней свободы в точках 1, 2, 3 и 4?
- каковы температуры начала и конца кристаллизации, если систему, содержащую 70 % C_3H_8 , охлаждать от 20 до $-50\text{ }^\circ\text{C}$? Каков состав первых выпавших кристаллов?
- смесь массой 0,55 кг, содержащая 40 мол.% $i-C_5H_{12}$, находится при $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Сколько килограммов жидкого раствора и сколько килограммов твердого раствора находится в этой смеси?

22. Система, содержащая 80 % А, нагревается, начиная с $100\text{ }^\circ\text{C}$:

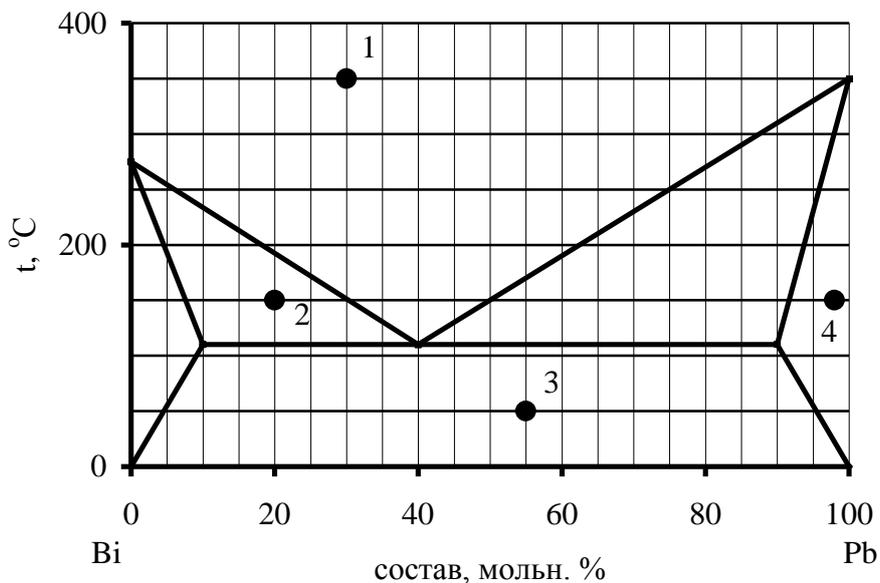


- укажите температуры начала и конца плавления, а также состав первых капель жидкости. При каком содержании компонента А (%) система имеет наиболее низкую температуру плавления?
- определите по графику, какой компонент и в каком количестве выделится в твердом состоянии при охлаждении 0,50 кг смеси, содержащей 80 % (мольн.) В, от $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $250\text{ }^\circ\text{C}$ ($M_A = 100\text{ г/моль}$; $M_B = 120\text{ г/моль}$)

23. Жидкий расплав, содержащий 60 % А, охлаждают, начиная с 900 °С (см. рис.). При какой температуре начнут выпадать кристаллы химического соединения и при какой – кристаллы компонента В?



24. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3 и 4 на рисунке?



ГЛАВА 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ И СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Количественной характеристикой обратимого химического процесса является константа химического равновесия.

Основные уравнения и формулы для расчета константы равновесия различных процессов приведены в табл. 4.

Пример 1

1. Расчет константы равновесия процесса $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$, исходя из *стехиометрического состава исходной смеси при давлении p* .

Решение

Запишем выражение константы равновесия данного процесса

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B^2}.$$

Пусть равновесное число моль газа С – x моль.

Определим количество веществ в равновесном состоянии

Реакция	$A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$		
Число моль:			
исходное состояние	1	2	0
равновесное состояние	$1 - x$	$2 \cdot (1 - x)^*$	x
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = 1 - x + 2 - 2x + x = 3 - 2x$		

*Для определения количества вещества в равновесии необходимо рассуждать следующим образом:

по уравнению реакции:
<i>в реакцию вступает 2 моль вещества В \Rightarrow образуется 1 моль вещества С</i>
по условию задачи:
<i>в реакцию вступит Δ_B моль вещества В \Rightarrow образуется x моль вещества С</i>
<p>Следовательно, $\Delta_B = \frac{2 \cdot x}{1}$,</p> <p><i>а в равновесии останется вещества В $\Rightarrow 2 - \frac{2 \cdot x}{1} = 2 \cdot (1 - x)$</i></p>

Таблица 4

Основные уравнения и формулы

Химическая реакция $aA_{(z)} + bB_{(z)} \leftrightarrow cC_{(z)} + dD_{(z)}$		
Закон действующих масс	обратимый гомогенный процесс	$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_C \quad (3.1)$
Способы выражения констант равновесия	через молярные концентрации	$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.2)$
	через молярные доли	$K_\chi = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \quad (3.4)$
Взаимосвязь между константами равновесия:	через парциальные давления	$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (3.3)$
	через фугитивность	$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (3.5)$
	K_C и K_p	$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (3.6),$ — где p_i – равновесные парциальные давления; $\Delta n = (c + d) - (a + b) \quad (3.7)$ – изменение количества (моль) газообразных веществ в реакции.
K_p и K_χ	$K_p = K_\chi \cdot p^{\Delta n} \quad (3.8),$ где p – общее равновесное давление в смеси, Δn – изменение количества (моль) газообразных веществ в реакции.	
Расчет константы равновесия реакции на основании термодинамических данных:	ΔG_T^o	$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p \quad (3.9),$ где ΔG_T^o – изменение энергии Гиббса химической реакции, K_p – константа химического равновесия.
	ΔH_T^o и ΔS_T^o	$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^o}{RT} + \frac{\Delta S_T^o}{R} \quad (3.10),$ где ΔH_T^o и ΔS_T^o – соответственно тепловой эффект и изменение энтропии реакции при заданной температуре T.

Уравнение изотермы химической реакции	$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p_C^o)^c \cdot (p_D^o)^d}{(p_A^o)^a \cdot (p_B^o)^b}, \quad (3.11),$ <p>где $\Delta G_{p,T}$ - изменение энергии Гиббса химической реакции; K_p – константа равновесия; $p_C^o, p_D^o, p_A^o, p_B^o$ – текущие парциальные давления веществ в реакционной смеси.</p>		
Уравнения, отражающие зависимость константы равновесия от:	температуры	А) уравнение изобары	$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (3.12);$ $\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.13)$
		В) уравнение изохоры	$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^o}{RT^2} \quad (3.14);$ $\ln \frac{K_{C2}}{K_{C1}} = \frac{\Delta U^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.15)$
	давления	$\frac{d \ln K_x}{dp} = -\frac{\Delta n}{p} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (3.16)$	
Методы расчета константы равновесия:	через стандартное изменение энергии Гиббса	$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\Delta G_T^o / RT} \quad (3.17)$	
	термодинамический метод (метод Темкина – Шварцмана)	<p>по (1.76) $\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T \cdot (M_o \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c')$, где коэффициенты M_o, M_1, M_2, M_{-2} можно взять из таблицы или рассчитать по формулам (1.77) и (1.78).</p>	

квантово-статический метод расчета		$\frac{\Delta G_T^o}{T} = \Delta \left(\frac{\Delta G_T^o - \Delta H_o^o}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^o}{T} \quad (3.18)$ <p>где $\left(\frac{\Delta G_T^o - \Delta H_o^o}{T} \right)$ – приведенная энергия Гиббса, ΔH_o^o – гипотетический тепловой эффект реакции при абсолютном нуле в идеальном газообразном состоянии.</p> <p>Так как $\frac{\Delta G_T^o}{T} = -R \ln K_p$, то</p> $R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{\Delta G_T^o - \Delta H_o^o}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^o}{T} \right] \quad (3.19)$ <p>(при этом K_p выражена в атм).</p>
Химическая реакция $aA_{(m\epsilon)} + bB_{(z)} \leftrightarrow cC_{(z)} + dD_{(z)}$		
Закон действующих масс	обратимый гетерогенный процесс	$\frac{k_1}{k_2} = \frac{p_C^c \cdot p_B^b}{p_B^b} = K_p \quad (3.20)$

Согласно закону Дальтона парциальное давление компонента может быть вычислено по следующей формуле

$$p_i = \chi_i \cdot p, \quad (3.21)$$

где $\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – мольная доля данного компонента, p – общее давление в равновесной смеси.

Запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$p_A = \frac{1-x}{3-2x} \cdot p; \quad p_B = \frac{2 \cdot (1-x)}{3-2x} \cdot p; \quad p_C = \frac{x}{3-2x} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{xp/(3-2x)}{(1-x)p/(3-2x) \cdot ((2-2x)p/(3-2x))^2} = \frac{x(3-2x)^2}{4 \cdot (1-x)^3} \cdot \frac{1}{p^2}$$

Пример 1.1

Рассчитать константу равновесия процесса $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$ исходя из стехиометрического состава исходной смеси. При достижении равновесия в реакционной смеси находится 1,75 моль аммиака и давление установилось 3,15 кПа.

Решение

Запишем выражение константы равновесия данного процесса

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

Пусть равновесное число моль газа NH_3 – x моль.

Определим количества веществ в равновесном состоянии:

Реакция	$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$		
Число моль:			
исходное состояние	1	3	0
равновесное состояние	$1-0,5x$	$3-1,5x$	x
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = 1-0,5x + 3-1,5x + x = 4-x$		

Согласно закону Дальтона запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$p_{N_2} = \frac{1-0,5x}{4-x} \cdot p, \quad p_{H_2} = \frac{3-1,5x}{4-x} \cdot p, \quad p_{NH_3} = \frac{x}{4-x} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{(xp/(4-x))^2}{(1-0,5x)p/(4-x) \cdot ((3-1,5x)p/(4-x))^3} = \frac{x^2(4-x)^2}{4 \cdot 27 \cdot (1-0,5x)^4} \cdot \frac{1}{p^2}$$

Рассчитаем константу равновесия

$$K_p = \frac{1,75^2(4-1,75)^2}{4 \cdot 27 \cdot (1-0,5 \cdot 1,75)^4} \cdot \frac{1}{3,15^2} = 5,93 \cdot 10^{-5}$$

2. Расчет константы равновесия процесса $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$ исходя из **нестехиометрического состава исходной смеси** при давлении p . Исходная смесь содержит a моль вещества A и b моль вещества B .

Решение

Запишем выражение константы равновесия данного процесса

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B^2}$$

Пусть равновесное число моль газа C – x моль.

Определим количества веществ в равновесном состоянии

Реакция	$A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$		
Число моль:			
исходное состояние	a	b	0
равновесное состояние	$a-x$	$b-2x^*$	x
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = a-x+b-2x+x = a+b-2x$		

Согласно закону Дальтона запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$p_A = \frac{a-x}{a+b-2x} \cdot p, \quad p_B = \frac{b-2x}{a+b-2x} \cdot p, \quad p_C = \frac{x}{a+b-2x} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{xp/(a+b-2x)}{(a-x)p/(a+b-2x) \cdot ((b-2x)p/(a+b-2x))^2} = \frac{x(a+b-2x)^2}{(a-x) \cdot (b-2x)^2} \cdot \frac{1}{p^2}$$

Пример 1.2

Рассчитать константу равновесия процесса $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$, если исходные количества азота 2 моль, а водорода 1 моль. При достижении равновесия в реакционной смеси находится 1,25 моль аммиака и установилось давление 3,95 кПа.

Решение

Запишем выражение константы равновесия данного процесса

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

Пусть равновесное число моль газа NH_3 – x моль.

Определим количество веществ в равновесном состоянии

Реакция	$N_{2(g)}$	$+ 3H_{2(g)}$	\leftrightarrow	$2NH_{3(g)}$
Число моль:				
исходное состояние	2			0
равновесное состояние	$2 - 0,5x$			x
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = 2 - 0,5x + 1 - 1,5x + x = 3 - x$			

Согласно закону Дальтона запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$P_{N_2} = \frac{2 - 0,5x}{3 - x} \cdot p, \quad P_{H_2} = \frac{1 - 1,5x}{3 - x} \cdot p, \quad P_{NH_3} = \frac{x}{3 - x} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{(xp/(3-x))^2}{(2-0,5x)p/(3-x) \cdot ((1-1,5x)p/(3-x))^3} = \frac{x^2(3-x)^2}{(2-0,5x) \cdot (1-1,5x)^3} \cdot \frac{1}{p^2}$$

Рассчитаем константу равновесия

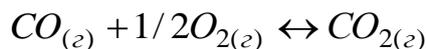
$$K_p = \frac{1,25^2(3-1,25)^2}{(2-0,5 \cdot 1,25) \cdot (1-0,5 \cdot 1,25)^3} \cdot \frac{1}{2,95^2} = 7,58 \cdot 10^{-6}$$

Пример 1.3

Константа равновесия реакции окисления CO равна 20,89 при $T = 2000 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$. Определить состав равновесной смеси (мольн. %), если исходная смесь состоит из (мольн. %): 7 % CO , 11 % O_2 и 82 % N_2 .

Решение

Запишем уравнение реакции и выражение константы равновесия данного процесса



$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

Пусть равновесное число моль газа CO_2 – x моль.

Определим количество веществ в равновесном состоянии

Реакция	$CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)}$		
Число моль:			
исходное состояние	0,07	0,11	0*
равновесное состояние	$0,07 - x$	$0,11 - 0,5x$	x
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = 0,07 - x + 0,11 - 0,5x + x + 0,82 = 1 - 0,5x$		

* азот не участвует в стехиометрии реакции, но влияет на состояние равновесия реакции.

Согласно закону Дальтона запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$p_{CO} = \frac{0,07 - x}{1 - 0,5x} \cdot p, \quad p_{O_2} = \frac{0,11 - 0,5x}{1 - 0,5x} \cdot p, \quad p_{CO_2} = \frac{x}{1 - 0,5x} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{xp / (1 - 0,5x)}{(0,07 - x)p / (1 - 0,5x) \cdot ((0,11 - 0,5x)p / (1 - 0,5x))^{0,5}} =$$

$$= \frac{x(1 - 0,5x)^{0,5}}{(0,07 - x) \cdot (0,11 - 0,5x)^{0,5}} \cdot \frac{1}{p^{0,5}}$$

Рассчитаем x

$$20,89 = \frac{x(1 - 0,5x)^{0,5}}{(0,07 - x) \cdot (0,11 - 0,5x)^{0,5}} \Rightarrow x = 0,06.$$

Состав равновесной смеси

- $\chi_{CO_2} = \frac{0,06}{1 - 0,5 \cdot 0,06} = 0,062$ или 6,2 %
- $\chi_{CO} = \frac{0,07 - 0,06}{1 - 0,5 \cdot 0,06} = 0,01$ или 1,0%
- $\chi_{O_2} = \frac{0,11 - 0,06}{1 - 0,5 \cdot 0,06} = 0,082$ или 8,2 %
- $\chi_{N_2} = \frac{0,82}{1 - 0,5 \cdot 0,06} = 0,845$ или 84,6 %

Пример 2

Вычислить константы равновесия K_p и K_c реакции $1/2N_2O_4 \leftrightarrow NO_2$, если степень диссоциации $\alpha = 0,533$, а давление $5,49 \cdot 10^4$ Па при $T = 323$ К.

Решение

Запишем выражение константы равновесия данного процесса

$$K_p = \frac{p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}^{1/2}}$$

Пусть равновесное число моль газа NO_2 – α моль.

Определим количества веществ в равновесном состоянии

Реакция	$1/2 N_2O_{4(g)} \leftrightarrow NO_{2(g)}$	
Число моль:		
исходное состояние	1/2	–
равновесное состояние	$0,5 - 0,5\alpha$	α
Общее число моль в равновесии	$\sum n_i = 0,5 - 0,5\alpha + \alpha = 0,5 + 0,5\alpha$	

Согласно закону Дальтона запишем выражения для парциальных давлений участников данной реакции

$$p_{N_2O_4} = \frac{0,5 - 0,5\alpha}{0,5 + 0,5\alpha} \cdot p; \quad p_{NO_2} = \frac{\alpha}{0,5 + 0,5\alpha} \cdot p$$

Выразим константу равновесия

$$K_p = \frac{\alpha p / (0,5 + 0,5\alpha)}{((0,5 - 0,5\alpha) p / (0,5 + 0,5\alpha))^{0,5}} = \frac{\alpha p^{0,5}}{(0,5 - 0,5\alpha)^{0,5} \cdot (0,5 + 0,5\alpha)^{0,5}}$$

$$K_p = \frac{\alpha p^{0,5}}{(0,25 - 0,25\alpha^2)^{0,5}} \Rightarrow K_p = \frac{0,533 \cdot 54900^{0,5}}{(0,25 - 0,25 \cdot 0,533^2)^{0,5}} = 295,2$$

Рассчитаем K_C по формуле (3.6)

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_C = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_C = 295,2 \cdot (8,314 \cdot 323)^{-(1-0,5)} = 5,7.$$

Пример 3

Константа равновесия реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ при температуре 980 K равна 1. Будет ли протекать реакция, если:

1. $[CO] = 2,0$ моль/л; $[H_2O] = 5,0$ моль/л; $[CO_2] = 1,5$ моль/л; $[H_2] = 5,0$ моль/л;
2. $[CO] = 1,5$ моль/л; $[H_2O] = 0,25$ моль/л; $[CO_2] = 4,0$ моль/л; $[H_2] = 6,0$ моль/л;
3. $[CO] = 10,0$ моль/л; $[H_2O] = 2,5$ моль/л; $[CO_2] = 2,5$ моль/л; $[H_2] = 10,0$ моль/л.

Решение

Для решения задачи воспользуемся уравнением изотермы химической реакции (3.11) и вычислим величину $\Delta G_{p,T}$

$$\Delta G_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{(p_C^o)^c \cdot (p_D^o)^d}{(p_A^o)^a \cdot (p_B^o)^b}$$

Поскольку в реакции $\Delta n = 0$, константа равновесия может выражаться через любые равновесные параметры.

1. $\Delta G_{p,T} = -8,314 \cdot 980 \cdot \ln 1 + 8,314 \cdot 980 \cdot \ln \frac{1,5 \cdot 5}{2 \cdot 5} = -9809,63 \text{ Дж/моль},$

т. е. $\Delta G_{p,T} < 0$ – реакция протекает самопроизвольно.

2. $\Delta G_{p,T} = -8,314 \cdot 980 \cdot \ln 1 + 8,314 \cdot 980 \cdot \ln \frac{4 \cdot 6}{1,5 \cdot 0,25} = 33885,41 \text{ Дж/моль},$

т. е. $\Delta G_{p,T} > 0$ – реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении.

3. $\Delta G_{p,T} = -8,314 \cdot 980 \cdot \ln 1 + 8,314 \cdot 980 \cdot \ln \frac{2,5 \cdot 10}{10 \cdot 2,5} = 0 \text{ Дж/моль},$

т. е. $\Delta G_{p,T} = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Пример 4

Рассчитать константу равновесия (K_p , Па) химической реакции

Пример 4.1

$PbS + 2O_2 \leftrightarrow PbO_2 + SO_2$ при температуре 1000 К и стандартных исходных давлениях реагентов.

Решение

Для расчета K_p воспользуемся формулой (3.17): $K_p = e^{-\Delta G_T^o / RT}$, а ΔG_T^o рассчитаем по методу Темкина – Шварцмана (1.76)

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o - T \cdot (M_o \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c')$$

Данные для решения задачи берем из справочника

В-во	$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
PbS	-100,42	91,21	46,74	9,2	0
O_2	0	205,04	31,46	3,39	-3,77
PbO_2	-276,56	71,92	53,14	32,64	0
SO_2	-296,92	248,07	46,19	7,87	-7,7

Коэффициенты M_o , M_1 , M_2 , M_{-2} берем из таблицы [1].

В данной задаче коэффициенты имеют следующие значения:

Температура, К	M_o	M_1	M_{-2}
1000	0,5088	$0,2463 \cdot 10^3$	$0,2783 \cdot 10^{-5}$

Тепловой эффект реакции при температуре 298 К рассчитаем по уравнению (1.25)

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f H_{298}^o \right)_{\text{исх}}$$

Для данной реакции

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\Delta_f H_{PbO_2}^o + \Delta_f H_{SO_2}^o \right) - \Delta_f H_{PbS}^o$$

$$\Delta_r H_{298}^o = (-276,56 - 296,92) - (-100,42) = -473,06 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S_{298}^o = \left(S_{PbO_2}^o + S_{SO_2}^o \right) - \left(S_{PbS}^o + 2 \cdot S_{O_2}^o \right)$$

$$\Delta_r S_{298}^o = (71,92 + 248,07) - (91,21 + 2 \cdot 205,04) = -181,3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta a = \left(a_{PbO_2}^o + a_{SO_2}^o \right) - \left(a_{PbS}^o + 2 \cdot a_{O_2}^o \right)$$

$$\Delta a = (53,14 + 46,19) - (46,74 + 2 \cdot 31,46) = -10,33 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta b = \left((32,64 + 7,87) - (9,2 + 2 \cdot 3,39) \right) \cdot 10^{-3} = 24,53 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}$$

$$\Delta c' = \left(-7,7 - (-2 \cdot 3,77) \right) \cdot 10^5 = -1,6 \cdot 10^5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G_{1000}^o = -473060 - 1000 \cdot (-181,3) - 1000 \cdot (-10,33 \cdot 0,5088 + 24,53 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 - 1,6 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}) = -46927,51 \text{ Дж}$$

Следовательно, $K_p = e^{-(-46927,51)/(8,314 \cdot 1000)} = 9,56 \text{ атм}$

Для перехода от одних единиц измерения давления к другим используется соотношение

$$K_p(\text{Па}) = K_p(\text{атм}) \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{\Delta n} \quad (3.22)$$

$$\Rightarrow K_p = 9,56 \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{(1-2)} = 9,44 \cdot 10^{-5} \text{ Па}.$$

Пример 4.2

Рассчитать K_p для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ при температуре 1400 К и стандартных исходных давлениях реагентов.

Решение

Расчет произведем квантово-статистическим методом (на основании спектроскопических и калориметрических данных) используя формулу (3.19)

$$R \ln K_p = - \left[\Delta \left(\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_o^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^\circ}{T} \right], \text{ (при этом } K_p \text{ выражена в атм).}$$

Таким образом, для расчета K_p надо знать величины $\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_o^\circ}{T}$ для всех реагирующих веществ данной химической реакции и значение теплового эффекта этой реакции при стандартном давлении и абсолютном нуле.

Выписываем из справочника необходимые данные.

	$-\frac{\Delta G_{1400}^\circ - \Delta H_o^\circ}{T}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$\Delta_f H_o^\circ,$ кДж/моль
CO	215,2108	-113,880
Cl ₂	243,6147	0
COCl ₂	329,6556	-215,932

Для реакции находим

$$\Delta \left(\frac{\Delta G_{1400}^\circ - \Delta H_o^\circ}{T} \right) = -329,6556 - (-215,2108 - 243,6147) = 129,17 \text{ Дж}/\text{К}$$

$$\Delta H_o^\circ = -215,932 - (0 - 113,88) = -102,052 \text{ кДж}$$

И по стандартному средству вычисляем K_p

$$\ln K_p(\text{атм}) = -\frac{1}{R} \cdot \left[\Delta \left(\frac{\Delta G_{1400}^\circ - \Delta H_o^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^\circ}{T} \right]$$

$$\ln K_p(\text{атм}) = -\frac{1}{8,314} \cdot \left[129,1699 - \frac{102,052 \cdot 10^3}{1400} \right] = -6,7688,$$

$$\Rightarrow K_p(\text{атм}) = 1,1491 \cdot 10^{-3}.$$

В данном случае, согласно формуле (3.22)

$$K_p = 1,1491 \cdot (1,013 \cdot 10^5)^{(1-2)} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ Па}.$$

Пример 5

Расчет теплового эффекта химической реакции исходя из зависимости константы равновесия от температуры.

Решение

В данном случае тепловой эффект можно:

а) рассчитать исходя из уравнений

- изобары Вант-Гоффа (3.12), (3.13)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

- изохоры Вант-Гоффа (3.14), (3.15)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{\Delta U^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Можно определить графически из уравнения изобары

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.23)$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования.

Согласно уравнению (3.23) зависимость K_p от температуры изображается прямой на графике в координатах $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 24). Из тангенса угла наклона прямой на графике можно рассчитать значение теплового эф-

фекта реакции. Уравнение (3.23) справедливо для узкого интервала температур, когда можно приближенно считать ΔH^o постоянной величиной.

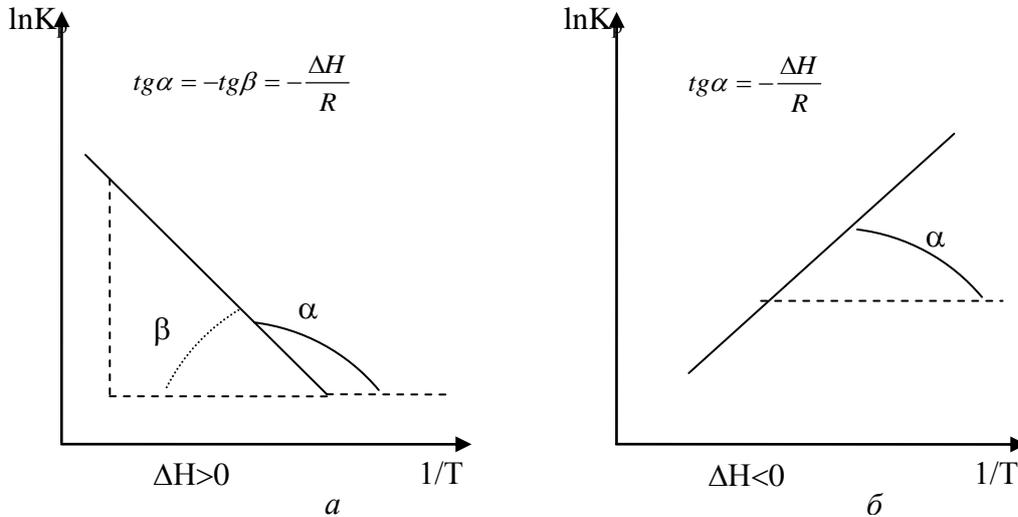


Рис. 24. Зависимость логарифма константы равновесия K_p от обратной температуры:
a – эндотермическая реакция, *б* – экзотермическая реакция

Пример 5.1

Давление диссоциации $MgCO_3$ при 813 К равно $0,996 \cdot 10^5$ Па, а при 843 К – $1,786 \cdot 10^5$ Па. Вычислить тепловой эффект реакции разложения магнезита $MgCO_{3(m\phi)} \leftrightarrow MgO_{(m\phi)} + CO_{2(z)}$ и рассчитать, при какой температуре давление диссоциации будет равно $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение

В данном случае тепловой эффект рассчитаем по уравнению изобары Вант-Гоффа (3.13)

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta H^o = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}$$

Для реакции $MgCO_{3(m\phi)} \leftrightarrow MgO_{(m\phi)} + CO_{2(z)}$ $K_p = p_{CO_2}$.

Подставив данные из условия задачи, получаем

$$\Delta H^o = \frac{8,314 \cdot 843 \cdot 813}{843 - 813} \cdot \ln \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5} = 110,92 \text{ кДж.}$$

Определим T при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па

$$T_2 = \frac{1}{\left(\frac{R}{\Delta H^o} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} + \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{1}{\left(\frac{8,314}{110920} \ln 1,013 \cdot 10^5 / 0,996 \cdot 10^5 + \frac{1}{813} \right)} = 812,16 \text{ K}.$$

Пример 5.2

Зависимость константы равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ от температуры выражается уравнением

$$\lg K = \frac{3724}{T} - 9,1298 \cdot \lg T + 0,00308 \cdot T + 3,408.$$

Определите тепловой эффект реакции ΔH° при 500 K.

Решение

Для решения воспользуемся уравнением (3.12)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}.$$

С учетом условия задачи

$$\frac{d \left(\frac{2,303 \cdot 3724}{T} - 9,1298 \cdot \ln T + 2,303 \cdot 0,00308 \cdot T + 2,303 \cdot 3,408 \right)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Определяем ΔH°

$$\Delta H_T^\circ = RT^2 \cdot \left(-\frac{8576,37}{T^2} - 9,1298 \cdot \frac{1}{T} + 0,00709 \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{500}^\circ = 8,314 \cdot 500^2 \cdot \left(-\frac{8576,37}{500^2} - 9,1298 \cdot \frac{1}{500} + 0,00709 \right) = -94,52 \text{ кДж}$$

Пример 6

Расчет равновесной степени превращения исходных веществ и равновесного выхода продуктов реакции.

Для реакции $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{D}_{(г)} + 3\text{C}_{(г)}$ ($K_p = 0,6$) необходимо определить равновесный выход вещества и степень превращения веществ A и B. Даны начальные давления исходных веществ A и B, которые соответственно равны 0,4 и 0,8 атм.

Равновесная степень превращения исходного вещества (α_i) – это отношение, выраженное в процентах, количества прореагировавшего к

моменту установления равновесия вещества к исходному количеству того же вещества

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{o,i}} \cdot 100 \% \quad (3.24)$$

Равновесный выход продукта реакции (β_i) – это отношение, выраженное в процентах, равновесного количества этого вещества к общему количеству веществ в равновесной смеси

$$\beta_i = \frac{p_i}{p} \cdot 100 \% . \quad (3.25)$$

Решение

Для участников реакции заполним таблицу

Уравнение реакции	$A_{(г)} +$	$2B_{(г)} \leftrightarrow$	$D_{(г)} +$	$3C_{(г)}$
Количественные соотношения	1	2	1	3
Начальное давление	$p_{o(A)}$	$p_{o(B)}$	0	0
Изменение (убыль) давления исходных веществ в ходе реакции к моменту установления равновесия	$\Delta p_{(A)}$	$\Delta p_{(B)}$	–	–
Равновесные давления	$p_A = p_{o(A)} - \Delta p_A$	$p_B = p_{o(B)} - \Delta p_B$	p_D	p_C

Выразим $\Delta p_{(A)}$ через равновесное давление продукта реакции p_D (тот же результат получается, если выразить через равновесное давление p_C). При этих расчетах необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Составим пропорцию

По уравнению реакции	1 моль А	приводит к образованию	1 моль D
По условию	$\Delta p_{(A)}$	приводит к образованию	p_D

$$\Rightarrow \Delta p_{(A)} = p_D.$$

Для выражения $\Delta p_{(B)}$ рассуждаем аналогично

По уравнению реакции	2 моль B	приводит к образованию	1 моль D
По условию	$\Delta p_{(B)}$	приводит к образованию	p_D

$$\Rightarrow \Delta p_{(B)} = \frac{2 \cdot p_D}{1}.$$

Для выражения $p_{(C)}$ рассуждаем аналогично:

По уравнению реакции при образовании 1 моль D образуется		3 моль C
По условию	p_D образуется	p_C

$$\Rightarrow p_{(C)} = \frac{3 \cdot p_D}{1}.$$

С учетом условия задачи

Уравнение реакции	$A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow D_{(г)} + 3C_{(г)}$			
Количественные соотношения	1	2	1	3
Начальное давление	0,4	0,8	0	0
Изменение (убыль) давления	p_D	$2p_D$	-	-
Равновесные давления	$p_A = 0,4 - p_D$	$p_B = 0,8 - 2 \cdot p_D$	p_D	$p_C = 3 \cdot p_D$

Запишем выражение для константы равновесия реакции и определим p_D

$$K_p = \frac{p_D \cdot p_C^3}{p_A \cdot p_B^2}, \quad 0,6 = \frac{p_D \cdot (3 \cdot p_D)^3}{(0,4 - p_D) \cdot (0,8 - 2 \cdot p_D)^2},$$

откуда $p_D = 0,1775$ атм.

Таким образом, равновесные давления веществ:

- $A_{(г)} : p_A = 0,4 - 0,1775 \Rightarrow p_A = 0,2225$
- $B_{(г)} : p_B = 0,8 - 2 \cdot 0,1775 \Rightarrow p_B = 0,445$
- $D_{(г)} : p_D = 0,1775$
- $C_{(г)} : p_C = 3 \cdot 0,1775 \Rightarrow p_C = 0,5325.$

Определим равновесный выход вещества D по уравнению (3.25)

Общее равновесное давление

$$p = p_A + p_B + p_D + p_C = 0,2225 + 0,445 + 0,1775 + 0,5325 = 1,3775 \text{ атм.}$$

$$\text{Следовательно, } \beta_D = \frac{0,1775}{1,3775} \cdot 100 \% = 12,89 \%$$

Определим степень превращения веществ А и В по уравнению (3.24)

$$\alpha_A = \frac{0,1775}{0,4} \cdot 100 \% = 44,38 \% , \quad \alpha_B = \frac{0,355}{0,8} \cdot 100 \% = 44,38 \%$$

Задания для самоконтроля

1. Выразите в общем виде K_p и K_c для реакции $CO + 2H_2 = CH_3OH_{газ}$, если при данной температуре T и общем давлении в системе P равновесное количество моль метанола равно x , а начальные количества компонентов, взятых для реакции, составляют 1 моль CO и 3 моль H_2 .

2. Диссоциация оксида азота (IV) протекает по уравнению $N_2O_4 = 2NO_2$. При 298 K и $P = 1,0 \cdot 10^5$ Па N_2O_4 диссоциировала на 18,5 %. Определите степень диссоциации при той же температуре, если $P = 0,5 \cdot 10^5$ Па.

3. Теплота образования $PCl_{5(тв)}$ в стандартных условиях при 298 K равна $-463,5$ кДж/моль. Как нужно изменить давление и температуру, чтобы увеличить равновесный выход пентахлорида фосфора в реакции его образования?

4. Рассчитайте константу равновесия реакции $2Ag_{(тв)} + \frac{1}{2}O_2 = Ag_2O_{(тв)}$ при 298 K, если давление диссоциации Ag_2O при этой температуре равно $5 \cdot 10^{-9}$ Па.

5. В какую сторону сместится равновесие в реакции $COCl_2 = CO + Cl_2$ при добавлении к равновесной системе инертного газа при постоянном общем давлении?

6. Для реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением $\lg K_p = -\frac{9490,7}{T} - 0,02 \lg T + 1,43$.

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры.

7. Пользуясь данными справочника, определите степень превращения углекислого газа по уравнению реакции $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, если в сосуд постоянного объема при 298 K было введено 44 кг CO_2 и 2 кг H_2 .

8. Общее давление в равновесной системе $NH_4Cl_{(тв)} = NH_3_{(газ)} + HCl_{(газ)}$ равно P . Выразите константу равновесия K_p этой реакции через общее давление.

9. Константа равновесия K_p реакции $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O_{(газ)}$ при 772 K равна $0,4 \cdot 10^5\text{ Па}$, а при 807 K – $0,8 \cdot 10^5\text{ Па}$. Считая величину теплового эффекта реакции постоянной в интервале температур от 750 до 810 K , рассчитайте K_p этой реакции при 750 K .

10. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, стандартное сродство ΔG_{298}^o для реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ и определите направление её самопроизвольного протекания в стандартных условиях.

11. При некоторой температуре общее равновесное давление в системе $NH_4Cl_{(тв)} = NH_3_{(газ)} + HCl_{(газ)}$ равно $0,5 \cdot 10^3\text{ Па}$. Рассчитайте K_p этой реакции при данной температуре (Па^2).

12. При 767 K и общем давлении $0,99 \cdot 10^5\text{ Па}$ оксид азота (IV) диссоциирует по уравнению $2NO_2 = 2NO + O_2$ на $56,5\%$. Определите давление, при котором степень диссоциации NO_2 будет равна 80% .

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выражения закона действующих масс для реакций различных порядков приведены в табл. 5.

***Время полупревращения (полураспада)** – время, в течение которого исходная концентрация вещества уменьшается вдвое.

В формулах (4.1 – 4.14): τ – время реакции, C_0 – начальная концентрация вещества, моль/л, C_τ – концентрация вещества к моменту времени τ , $C_\tau = C_0 - x$, где x – количество вещества, вступившего в реакцию за время τ .

Выделяют следующие **методы определения порядка реакции**:

- подстановки – заключается в определении, какое кинетическое уравнение (нулевого, первого или третьего порядка) при подстановке в него экспериментальных данных дает при решении постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Пример 1

Начальные концентрации эфира и NaOH в реакции омыления одинаковы – 0,02 моль/л. Концентрация щелочи уменьшалась во времени следующим образом:

Время, мин	0	5	15	23	35
C_{NaOH} , моль/л	0,02	0,0128	0,00766	0,0054	0,00426

Найти порядок реакции и константу скорости реакции.

Решение

Чтобы решить эту задачу, надо знать порядок реакции. Найдем его методом подстановки. Сделаем последовательно допущения, что данная реакция является реакцией первого – третьего порядков. Тогда по уравнению для константы скорости реакции определенного порядка для любого момента времени мы должны получить одну и ту же величину (константу). Проверим это допущение.

Выражения закона действующих масс для реакций различных порядков

Порядок реакции	Форма кинетического уравнения		Время полураспада*
	дифференциальная	интегральная	
нулевой	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k \quad (4.1)$	$k = \frac{C_o - C_\tau}{\tau} \text{ [моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (4.2)$	$\tau_{1/2} = \frac{0,5 \cdot C_o}{k} \quad (4.3)$
первый	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A \quad (4.4)$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_o}{C_\tau} \text{ [время}^{-1}] \quad (4.5)$	$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (4.6)$
второй	<p>1) $-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^2 \quad (4.7)$ (если начальные концентрации реагентов одинаковые)</p> <p>2) $-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.10)$ (если начальные концентрации реагентов разные)</p>	<p>$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_o} \right) \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} \quad (4.8)$</p> <p>$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{C_{oA} - C_{oB}} \cdot \ln \frac{C_{\tau A} \cdot C_{oB}}{C_{\tau B} \cdot C_{oA}} \quad (4.11)$</p>	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_o} \quad (4.9)$
третий	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^3 \quad (4.12)$ (если начальные концентрации реагентов одинаковы)	$k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_o^2} \right) \quad (4.13)$ $\text{л}^2 \text{/(моль}^2 \cdot \text{с)}$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_o^2} \quad (4.14)$
n-го порядка		$k = \frac{1}{(n-1) \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}} \right) \quad (4.15)$ (кроме 1-го порядка)	

Тогда,

<p>▪ допустим, что это реакция 1-го порядка, тогда по формуле (4.2)</p> $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_o}{C_\tau}, \text{ мин}^{-1}$	$k = \frac{1}{5} \ln \frac{0,0200}{0,0128} = 0,089$ $k = \frac{1}{15} \ln \frac{0,0200}{0,00766} = 0,064$ $k = \frac{1}{23} \ln \frac{0,0200}{0,00540} = 0,057$ $k = \frac{1}{35} \ln \frac{0,0200}{0,00426} = 0,044$
<p>▪ допустим, что это реакция 2-го порядка, тогда, по формуле (4.8)</p> $k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_o} \right), \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$k = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{1}{0,0128} - \frac{1}{0,020} \right) = 5,63$ $k = \frac{1}{15} \cdot \left(\frac{1}{0,00766} - \frac{1}{0,020} \right) = 5,37$ $k = \frac{1}{23} \cdot \left(\frac{1}{0,0054} - \frac{1}{0,020} \right) = 5,88$ $k = \frac{1}{35} \cdot \left(\frac{1}{0,00426} - \frac{1}{0,020} \right) = 5,28$
<p>▪ допустим, что это реакция 3-го порядка, тогда по формуле (4.13)</p> $k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_o^2} \right),$ $\text{л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$	$k = \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{0,0128^2} - \frac{1}{0,02^2} \right) = 360,4$ $k = \frac{1}{30} \cdot \left(\frac{1}{0,00766^2} - \frac{1}{0,02^2} \right) = 484,76$ $k = \frac{1}{46} \cdot \left(\frac{1}{0,0054^2} - \frac{1}{0,02^2} \right) = 691,2$ $k = \frac{1}{70} \cdot \left(\frac{1}{0,00426^2} - \frac{1}{0,02^2} \right) = 1052,1$

Из расчетов видно, что только в случае второго порядка величина k колеблется около среднего значения $\bar{k} = \frac{5,63 + 5,37 + 5,88 + 5,28}{4} = 5,54$, оставаясь практически постоянной. Следовательно, это реакция 2-го порядка, константа скорости равна $5,54 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

Пример 2

Определите порядок и константу скорости реакции $K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + J_2$, протекающей при температуре 298,2 К, пользуясь следующими данными о ходе процесса во времени τ , мин с начала реакции

Время, мин	5	15	45	∞
$V_{Na_2S_2O_3}^*$, мл	2,7	7,1	15,0	21,5

* $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем израсходованный на титрование 25 мл пробы.

Решение

В данном случае в условии задачи приведено значение $V_{Na_2S_2O_3}$, которое эквивалентно количеству выделившегося в ходе реакции J_2 , а, следовательно, и количеству вступившего в реакцию исходного вещества. Значение измеряемого $V_{Na_2S_2O_3}$ в момент времени $\tau = \infty$ (объем выделившегося J_2 к моменту времени, когда прореагирует все исходное вещество) можно приравнять к начальному количеству исходного вещества и использовать в расчетах.

Тогда,

<ul style="list-style-type: none"> допустим, что это реакция 1-го порядка, тогда по формуле (4.2) $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_o}{C_\tau}, \text{ мин}^{-1}$	$k = \frac{1}{5} \ln \frac{21,5}{(21,5 - 2,7)} = 0,0268$ $k = \frac{1}{15} \ln \frac{21,5}{(21,5 - 7,1)} = 0,0267$ $k = \frac{1}{45} \ln \frac{21,5}{(21,5 - 15)} = 0,0266$
<ul style="list-style-type: none"> допустим, что это реакция 2-го порядка, тогда по формуле (4.8) $k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_o} \right),$ <p>л/(моль·мин)</p>	$k = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 2,7)} - \frac{1}{21,5} \right) = 0,0013$ $k = \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 7,1)} - \frac{1}{21,5} \right) = 0,0015$ $k = \frac{1}{45} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 15)} - \frac{1}{21,5} \right) = 0,024$

<p>▪ допустим, что это реакция 3-го порядка, тогда по формуле (4.13)</p> $k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_{\tau}^2} - \frac{1}{C_o^2} \right),$ <p>л² / (моль² · мин)</p>	$k = \frac{1}{10} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 2,7)^2} - \frac{1}{21,5^2} \right) = 7 \cdot 10^{-5}$ $k = \frac{1}{30} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 7,1)^2} - \frac{1}{21,5^2} \right) = 9 \cdot 10^{-5}$ $k = \frac{1}{90} \cdot \left(\frac{1}{(21,5 - 15)^2} - \frac{1}{21,5^2} \right) = 2,4 \cdot 10^{-5}$
---	--

Из расчетов видно, что только в случае первого порядка величина k колеблется около среднего значения $\bar{k} = \frac{0,0268 + 0,0267 + 0,0266}{3} = 0,0267$, оставаясь практически постоянной. Следовательно, это реакция 1-го порядка, константа скорости равна $0,0267 \text{ мин}^{-1}$.

Пример 3

Пары вещества A разлагаются по реакции $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)} + C_{(г)} + D_{(г)}$. Объем сосуда постоянный. Определите порядок реакции по изменению общего давления в ходе реакции.

Время, мин	0	6,5	13,0	19,9
Давление P , Па	41,5	54,3	64,9	74,9

Решение

Из уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$ следует, что $C = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$. Таким образом при определении порядка реакции в уравнениях констант скорости реакций 1 – 3-го порядков концентрации можно заменить парциальными давлениями веществ.

Приведенные в условии задачи давления (за исключением первого: первое – это начальное давление) – это суммарные давления всех четырех газов к данному моменту времени.

Для решения задачи нам необходимо найти только парциальное давление вещества A в каждый момент времени (**учитываются изменения давления только для веществ в газообразном состоянии**).

Уравнение реакции	$A_{(z)} \rightarrow B_{(z)} + C_{(z)} + D_{(z)}$			
Давление в начальный момент времени	P_o	–	–	–
Убыль давления	x			
Парциальные давления компонентов в момент времени τ	$P_o - x$	x	x	x

Тогда общее давление в момент времени t равно

$$P_{общ} = (P_o - x) + x + x + x = P_o + 2x.$$

Таким образом, изменение давления x можно найти по выражению

$$x = \frac{P_{общ} - P_o}{2} \text{ и рассчитать парциальные давления исходного компонента}$$

к моменту времени τ

$$P_{\tau} = P_o - x = P_o - \frac{P_{общ} - P_o}{2} = \frac{2P_o - P_{общ} + P_o}{2} = \frac{3P_o - P_{общ}}{2}$$

Проведя расчет, получаем, следующие данные

Время, мин	0	6,5	13,0	19,9
$P_{общ}, Па$	41,5	54,3	64,9	74,9
$P_{\tau}, Па$		35,1	29,8	24,8

Решаем задачу методом подстановки

<p>▪ допустим, что это реакция 1-го порядка, тогда</p> $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{P_o}{P_{\tau}},$ <p>где P_o – начальное давление исходного вещества, Па; P_{τ} – давление к моменту времени τ, Па.</p>	$k = \frac{1}{6,5} \ln \frac{41,5}{35,1} = 25,77 \cdot 10^{-3}$ $k = \frac{1}{13} \ln \frac{41,5}{29,8} = 25,48 \cdot 10^{-3}$ $k = \frac{1}{19,9} \ln \frac{41,5}{24,8} = 25,87 \cdot 10^{-3}$
<p>▪ допустим, что это реакция 2-го порядка, тогда</p> $k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{P_{\tau}} - \frac{1}{P_o} \right), \text{ Па}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$k = \frac{1}{6,5} \cdot \left(\frac{1}{35,1} - \frac{1}{41,5} \right) = 6,76 \cdot 10^{-4}$ $k = \frac{1}{13} \cdot \left(\frac{1}{29,8} - \frac{1}{41,5} \right) = 7,28 \cdot 10^{-4}$ $k = \frac{1}{19,9} \cdot \left(\frac{1}{24,8} - \frac{1}{19,9} \right) = 8,15 \cdot 10^{-4}$

<p>▪ допустим, что это реакция 3-го порядка, тогда</p> $k = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{P_{\tau}^2} - \frac{1}{P_o^2} \right),$ <p>[Па⁻² · мин⁻¹]</p>	$k = \frac{1}{2 \cdot 6,5} \cdot \left(\frac{1}{35,1^2} - \frac{1}{45,1^2} \right) = 115,8493$ $k = \frac{1}{2 \cdot 13} \cdot \left(\frac{1}{29,8^2} - \frac{1}{45,1^2} \right) = 59,2614$ $k = \frac{1}{2 \cdot 19,9} \cdot \left(\frac{1}{24,8^2} - \frac{1}{45,1^2} \right) = 37,5372$
---	---

Константа скорости постоянна в пределах ошибок опыта только для 1-го порядка. Следовательно, эта реакция является реакцией 1-го порядка. Среднее значение константы скорости 1-го порядка

$$\bar{k} = \frac{(25,768 + 25,476 + 25,872) \cdot 10^{-3}}{3} = 25,7053 \cdot 10^{-3} \text{ (мин}^{-1}\text{)};$$

• графический – заключается в построении на основании экспериментальных данных графиков, выражающих зависимость различных функций концентрации от времени, и определении, для которой из них наблюдается прямолинейная зависимость; именно эта функция и будет определять порядок реакции

Порядок	Координаты для графика	Порядок	Координаты для графика
Нулевой	$C = f(\tau)$	Второй	$\frac{1}{C} = f(\tau)$
Первый	$\ln C = f(\tau)$	Третий	$\frac{1}{C^2} = f(\tau)$

Пример 4

Начальные концентрации эфира и NaOH в реакции омыления – одинаковые – 0,02 моль/л. Концентрация щелочи уменьшалась во времени следующим образом

Время, мин	0	5	15	23	35
C_{NaOH} , моль/л	0,02	0,0128	0,00766	0,0054	0,00426

Найти порядок реакции графическим методом и константу скорости реакции.

Решение

Данные для построения графиков:

Время, мин	0	5	15	23	35
Нулевой $C = f(\tau)$ (рис. 25)					
C	0,02	0,0128	0,00766	0,0054	0,00426
Первый $\ln C = f(\tau)$ (рис. 26)					
$-\ln C$	3,91	4,36	4,87	5,22	5,46
Второй $\frac{1}{C} = f(\tau)$ (рис. 27)					
$\frac{1}{C}$	50	78	131	185	235
Третий $\frac{1}{C^2} = f(\tau)$ (рис. 28)					
$\frac{1}{C^2}$	2500	6104	17043	34294	55104

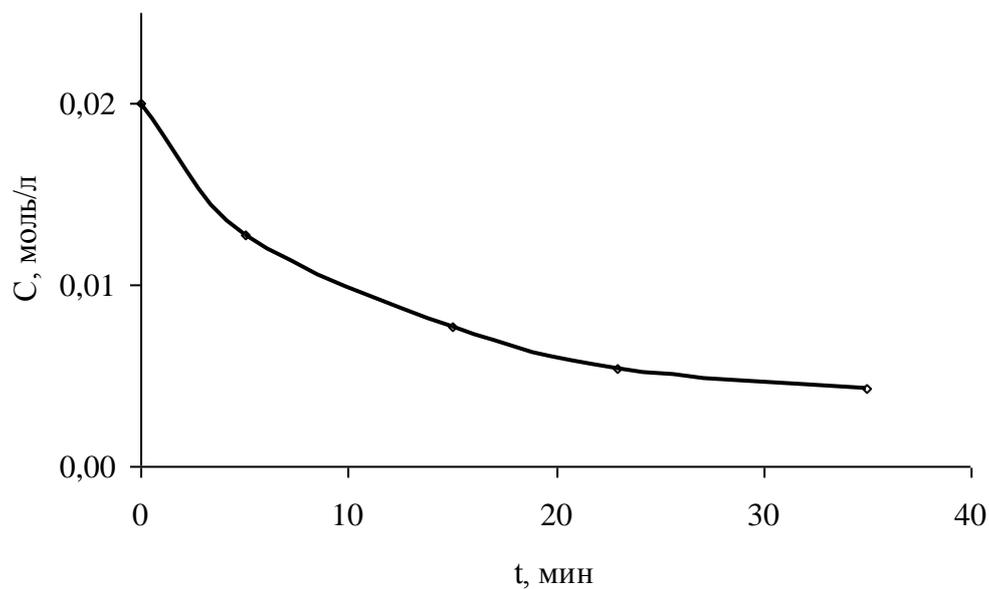


Рис. 25. Зависимость $C = f(\tau)$

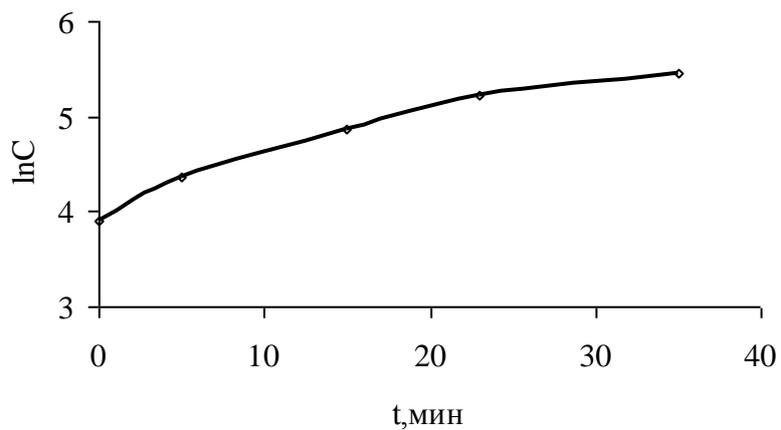


Рис. 26. Зависимость $\ln C = f(\tau)$

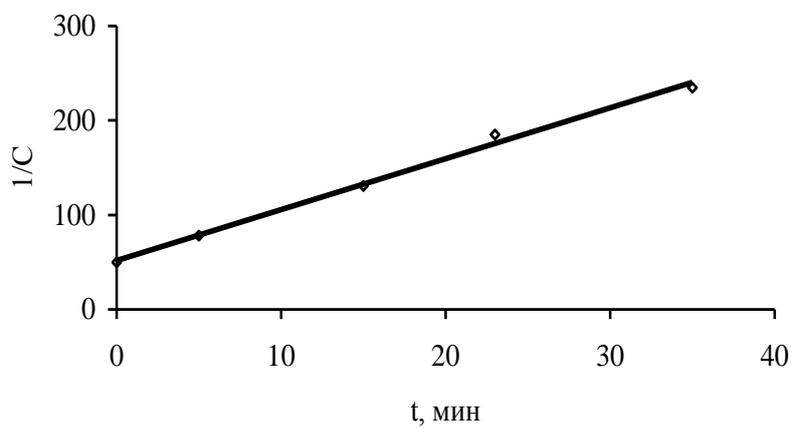


Рис. 27. Зависимость $1/C = f(\tau)$

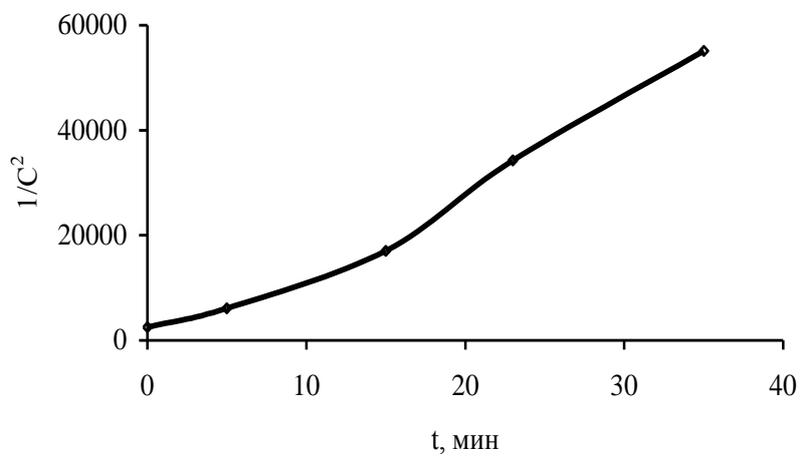


Рис. 28. Зависимость $1/C^2 = f(\tau)$ от времени

Графики (см. рис. 25 – 28) показывают, что прямолинейная зависимость наблюдается на рис. 27, т.е. для реакции второго порядка;

- метод определения периода полураспада ($\tau_{1/2}$) основан на определении промежутка времени, в течение которого концентрации (или количества) исходных веществ уменьшаются ровно в два раза. Если $\tau_{1/2}$ не зависит от концентрации, то реакция первого порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации в первой степени, то реакция второго порядка; если $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально начальной концентрации во второй степени, то реакция третьего порядка.

Пример 5

Исследовалась кинетика каталитического распада аммиака на простые вещества на вольфрамовой нити, нагретой до 1100 °С, было найдено, что время необходимое для разложения половины всего количества аммиака (причем вначале азот и водород отсутствуют), зависит от начального давления аммиака следующим образом:

$\tau_{1/2}, \text{ мин}$	7,6	3,7	1,7
Давление $P_0, \text{ Па}$	35637	17332	7973

Решение

При решении задачи используется метод подстановки – константа скорости реакции определяется по уравнениям для времени полураспада (4.3, 4.6, 4.9, 4.14), с подстановкой вместо начальной концентрации значения начального давления.

Из данных задачи видно, что $\tau_{1/2}$ зависит от начального давления, т.е. реакция не является реакцией первого порядка согласно формуле (4.6). Таким образом, необходимо проверить только оставшиеся порядки 0, 2 и 3.

<p>▪ допустим, порядок данной реакции нулевой, тогда</p> $k = \frac{0,5 \cdot P_o}{\tau_{1/2}}$	$k = \frac{0,5 \cdot 35637}{7,6} = 2344,5$ $k = \frac{0,5 \cdot 17332}{3,7} = 2342,2$ $k = \frac{0,5 \cdot 7973}{1,7} = 2344,9$
<p>▪ допустим, порядок реакции второй, тогда</p> $k = \frac{1}{P_o \cdot \tau_{1/2}}$	$k = \frac{1}{35637 \cdot 7,6} = 3,69 \cdot 10^{-6}$ $k = \frac{1}{17332 \cdot 3,7} = 1,56 \cdot 10^{-5}$ $k = \frac{1}{7973 \cdot 1,7} = 7,38 \cdot 10^{-5}$
<p>▪ допустим, порядок реакции третий, тогда</p> $k = \frac{3}{2\tau_{1/2} \cdot P_o^2}$	$k = \frac{3}{2 \cdot 7,6 \cdot 35637^2} = 1,55 \cdot 10^{-10}$ $k = \frac{3}{2 \cdot 3,7 \cdot 17332^2} = 1,35 \cdot 10^{-9}$ $k = \frac{3}{2 \cdot 1,7 \cdot 7973^2} = 1,39 \cdot 10^{-8}$

Константа скорости постоянна в пределах ошибок опыта только для нулевого порядка. Следовательно, эта реакция является реакцией нулевого порядка. Среднее значение константы скорости нулевого порядка

$$\bar{k} = \frac{2344,5 + 2342,2 + 2344,9}{3} = 2343,87 \text{ (Па / мин)}.$$

• метод упрощения расчета порядка реакции для сложных реакций (метод изоляции или метод избытка реагентов) заключается в экспериментальном определении с помощью серии опытов, каким образом изменение концентрации только одного из исходных веществ влияет на скорость реакции. Это достигается применением всех остальных исходных веществ в данной серии опытов в таком избытке, что расход их в ходе реакции не меняет существенно концентраций этих веществ, поэтому их концентрации можно считать постоянными.

Для определения порядка реакции используют зависимость скорости реакции от концентрации

$$v = \frac{dc}{d\tau} = k \cdot c^n \quad (4.16)$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln c \quad (4.17)$$

Это уравнение прямой в координатах $\ln v - \ln c$, тангенс угла наклона прямой равен n , т.е. порядку реакции.

Уравнение типа $v = kc^n$ можно получить при условии равенства начальных концентраций взаимодействующих веществ.

Если же $c_{A_1} \neq c_{A_2} \neq c_{A_3}$, например, для реакции



то в общем виде действительно уравнение

$$-\frac{dc}{d\tau} = v = k \cdot c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot c_{A_3}^{n_3}.$$

Тогда поочередно взяв в избытке два компонента (A_2 и A_3 , A_1 и A_2 , A_1 и A_3), как в первом случае, получают зависимость v от концентрации только одного компонента и определяют частные порядки реакции. Сумма таких частных порядков дает полный порядок реакции;

- метод Оствальда – Нойеса (интегральный метод)

$$n = \frac{\lg\left(\tau''_{1/2} / \tau'_{1/2}\right)}{\lg\left(C'_o / C''_o\right)} + 1, \quad (4.18)$$

где $\tau'_{1/2}$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации C'_o ;

$\tau''_{1/2}$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации C''_o

(вместо времени, за которое реагирует половина вещества, можно брать время, за которое реагирует $1/3$ ($\tau_{1/3}$), $1/5$ ($\tau_{1/5}$) исходного вещества и т.д.).

- метод Вант-Гоффа (дифференциальный метод)

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C'_o - \lg C''_o} \quad (4.19)$$

где v_1 и v_2 – истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям C_o^I и C_o^{II} ; n – частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого C_o .

Пример 6

Для определения порядка реакции, протекающей по уравнению $A_{(z)} + B_{(z)} \rightarrow C_{(z)} + D_{(z)}$ (начальные количества реагирующих веществ эквивалентны), были проведены три опыта

Опыт	Время, ч	Объем титранта, израсходованный на титрование пробы, мл
1	0	60,2
	30	15,05
2	0	40,4
	45	10,1
3	0	30,3
	60	7,58

Решение

Так как реакция проходила между эквивалентными количествами реагирующих веществ, то прежде чем выбирать способ определения порядка реакции, надо определить во сколько раз уменьшилась концентрация титруемого вещества во всех опытах. Если уменьшение концентрации во всех случаях будет одинаково, то порядок реакции можно определять по методу Оствальда-Нойеса (интегральный метод) (формула 4.18), если же уменьшение разное – то необходимо использовать для решения метод подстановки или метод Вант-Гоффа (дифференциальный метод) (формула 4.19).

В данной задаче к концу опытов концентрация уменьшилась ровно в четыре раза.

Опыт	Время, ч	Объем титранта, израсходованный на титрование пробы	Уменьшение концентрации
1	0	60,2	$\frac{60,2}{15,05} = 4$
	30	15,05	
2	0	40,4	$\frac{40,4}{10,1} = 4$
	45	10,1	
3	0	30,3	$\frac{30,3}{7,58} = 4$
	60	7,58	

Следовательно, при решении задачи используем формулу (4.18)

$$n = \frac{\lg\left(\tau''_{1/2} / \tau'_{1/2}\right)}{\lg\left(C'_o / C''_o\right)} + 1$$

Подставляем в уравнение

Сочетание опытов	Расчет
1 – 2	$n = \frac{\lg(45 / 30)}{\lg(60,2 / 40,4)} + 1 = 2$
1 – 3	$n = \frac{\lg(60 / 30)}{\lg(60,2 / 30,3)} + 1 = 2$
2 – 3	$n = \frac{\lg(60 / 45)}{\lg(40,4 / 30,3)} + 1 = 2$

Таким образом, данная реакция является реакцией второго порядка. Для проверки рассчитаем константу скорости этой реакции по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_o} \right), \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$$

Опыт 1:

$$k = \frac{1}{30} \cdot \left(\frac{1}{15,05} - \frac{1}{60,2} \right) = 16,6 \cdot 10^{-4},$$

Опыт 2:

$$k = \frac{1}{45} \cdot \left(\frac{1}{10,1} - \frac{1}{40,4} \right) = 16,5 \cdot 10^{-4},$$

Опыт 3:

$$k = \frac{1}{60} \cdot \left(\frac{1}{7,58} - \frac{1}{30,3} \right) = 16,49 \cdot 10^{-4},$$

Полученные результаты подтверждают порядок реакции, так как полученные значения констант совпадают. Среднее значение константы скорости второго порядка

$$\bar{k} = \frac{(16,6 + 16,5 + 16,49) \cdot 10^{-4}}{3} = 16,53 \cdot 10^{-4} \text{ (л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}\text{)};$$

Пример 7

При взаимодействии веществ А и В были проведены два опыта

Опыт	Время, ч	Концентрация, моль/л
1	0	0,00646
	6	0,00500
2	0	0,00254

	8,2	0,00179
--	-----	---------

Определить порядок реакции.

Решение

При решении задачи для определения порядка реакции может быть использован дифференциальный метод – формула (4.19).

В данном случае согласно условию задачи используются не истинные значения скоростей, а средние, т.е. $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$, и для расчета надо брать средние концентрации

$$\bar{c}_1 = \frac{0,00646 + 0,00500}{2} = 0,00573 \text{ моль/л};$$

$$\bar{c}_2 = \frac{0,00254 + 0,00179}{2} = 0,002165 \text{ моль/л.}$$

Подставляем полученные данные в расчетную формулу

$$n = \frac{\lg\left(\frac{0,00646 - 0,005}{6}\right) - \lg\left(\frac{0,00254 - 0,00179}{8,2}\right)}{\lg 0,00573 - \lg 0,002165} = 1,005$$

Таким образом, данная реакция является реакцией первого порядка. Для проверки рассчитаем константу скорости этой реакции по уравнению (4.1)

Опыт 1: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_o}{C_\tau}; k = \frac{1}{6} \cdot \ln \frac{0,00646}{0,005} = 0,04270;$

Опыт 2: $k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_o}{C_\tau}; k = \frac{1}{8,2} \cdot \ln \frac{0,00254}{0,00179} = 0,04268;$

Полученные результаты подтверждают порядок реакции, так как совпадение значений константы полное. Среднее значение константы скорости первого порядка

$$\bar{k} = \frac{0,04270 + 0,04268}{2} = 0,04269, [\text{время}^{-1}].$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Для реакций, протекающих при обычных температурах (273 – 373 К), зависимость скорости химической реакции от температуры приближенно описывается **правилом Вант-Гоффа**:

при повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза, т.е.

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (4.20)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, γ – температурный коэффициент реакции (коэффициент Вант-Гоффа) показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции (или константа скорости) при повышении температуры на 10 °С.

В выражении (4.20) вместо изменения скоростей можно подставлять изменение констант скоростей реакции или для реакций первого порядка – отношение времен протекания реакции

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \quad (4.21)$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.22)$$

а в интегральной форме

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.23)$$

$$\ln k = -\frac{E_{on}}{RT} + const, \quad (4.24)$$

$$k = A e^{-E/RT}, \quad (4.25)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, постоянная величина для данной реакции; e – основание натурального логарифма; $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации реакции, Дж.

Энергия активации и температурный коэффициент связаны уравнением

$$E = (RT_2 T_1 \ln \gamma) / 10 \quad (4.26)$$

Энергию активации E и предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса можно рассчитать:

- по экспериментальным данным – опытные данные описываются линейной функцией в координатах $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (откуда $E = -Rtg\alpha$, где α – угол наклона прямой), предэкспоненциальный множитель определяется из уравнения

$$\ln A = \ln k + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.27)$$

- аналитически – по уравнению $E = \frac{R \cdot (T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$

(4.28)

Пример 8

Константы скорости реакции второго порядка при 328,2 и 298,2 К соответственно равны 0,01 л·моль⁻¹·мин⁻¹ и 0,001 л·моль⁻¹·мин⁻¹. Вычислите константу скорости этой реакции при 343,2 К, температурный коэффициент.

Решение

1) Для расчета константы скорости реакции при 343,2 К воспользуемся формулой (4.23) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, из которой можно определить значение энергии активации – величины постоянной для данной реакции

$$E = \frac{R \cdot (T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad E = \frac{8,314 \cdot 298,2 \cdot 328,2}{298,2 - 328,2} \cdot \ln \frac{0,001}{0,01} = 62452,62 \text{ Дж.}$$

Тогда, $\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$, откуда $\ln k_3 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1}$

$$\text{и } \ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1} \text{ или } K_3 = e^{\ln k_1 + \frac{E}{R} \cdot \frac{T_3 - T_1}{T_3 \cdot T_1}}.$$

После подстановки данных, получаем

$$k_3 = e^{\ln 0,01 + \frac{62452,62}{8,314} \cdot \frac{(343,2 - 328,2)}{343,2 \cdot 328,2}} = 0,027 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

2) Для расчета температурного коэффициента воспользуемся фор-

мулой (4.21) $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \cdot 10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$, откуда $\lg \gamma = \frac{10 \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}$ или $\gamma = 10^{\frac{10 \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}}$.

Исходя из данных задачи, рассчитываем значения температурного коэффициента

Температуры $T_1 - T_2$	$\gamma = 10^{\frac{10 \cdot \lg \frac{0,01}{0,001}}{328,2 - 298,2}} = 2,15$
-------------------------	--

Температуры $T_1 - T_3$	$\gamma = 10^{\frac{10 \cdot \lg 0,027 / 0,001}{343,2 - 298,2}} = 2,08$
Температуры $T_2 - T_3$	$\gamma = 10^{\frac{10 \cdot \lg 0,027 / 0,01}{343,2 - 328,2}} = 1,94$

Пример 9

Даны константы скорости реакции разложения органической кислоты в водном растворе:

T, K	273,2	293,2	313,2	333,2
$k \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$	2,46	47,5	576	5480

Определить графически энергию активации и значение предэкспоненциального множителя. Определить $\tau_{1/2}$ при температуре 373,2 К.

Решение

Для графического определения энергии активации и предэкспоненциального множителя по опытным данным строим график в координатах $\ln k = f(1/T)$. Данные для построения графика:

T, K	$1/T$	$k \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$	$\ln k$
273,2	0,00366	0,0000246	-4,61
293,2	0,003411	0,000475	-3,32
313,2	0,003193	0,00576	-2,24
333,2	0,003001	0,0548	-1,26

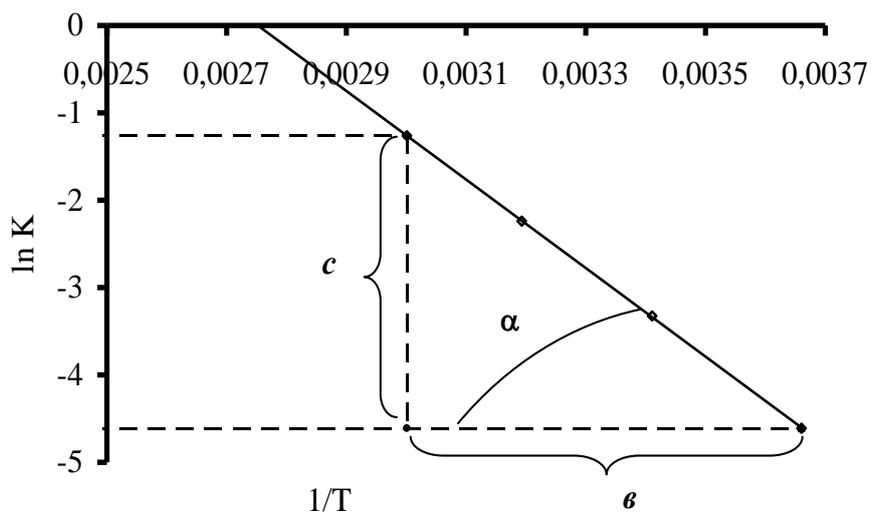


Рис. 29. График зависимости $\ln K$ от обратной температуры (определение энергии активации)

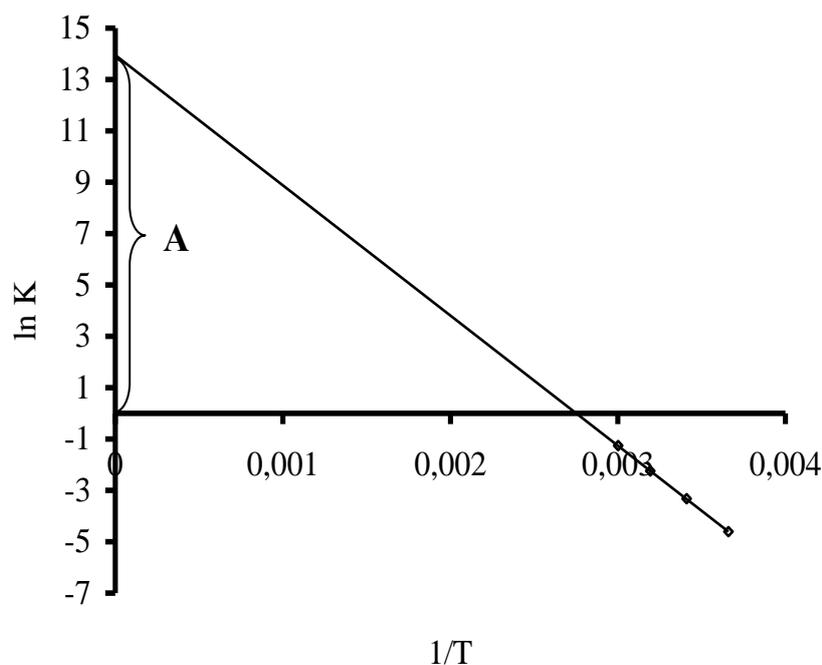


Рис. 30. График зависимости $\ln K$ от обратной температуры (определение предэкспоненциального множителя A)

Из графика (см. рис. 29) $E = Rtg\alpha$, где α – угол наклона прямой

$$E = R \cdot tg\alpha = R \cdot \frac{c}{b}, E = 8,314 \cdot \frac{(-1,26 - (-4,61))}{0,00366 - 0,003001} = 42263,88 \text{ Дж.}$$

Предэкспоненциальный множитель A – это длина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (т.е. длина отрезка от начала координат до

точки пересечения прямой с осью ординат при $1/T = 0$). График (рис. 30) показывает, что при $1/T = 0$, $A = \ln k_0 = 14$ (из уравнения прямой $A = 14,0$).

Задания для самоконтроля

1. Определите энергию активации реакции, для которой при повышении температуры от 295 до 305 K скорость реакции удваивается.

2. Пользуясь зависимостью между временем полураспада и начальным давлением, определите порядок реакции конверсии параводорода в ортоводород при 923 K

$P^o \cdot 10^{-2}, Па$	66,65	133,3	266,6	533,2
$\tau_{1/2}, с$	648	450	318	222

3. Какой вид имеет график зависимости логарифма константы скорости реакции от T^{-1} ?

4. Сопоставьте константы скоростей двух реакций второго порядка, если исходные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы. Значения исходных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций:

Реакция	$C^o, моль/л$	$\tau_{1/2}, мин$
1-я реакция	1,5	200
2-я реакция	2,0	300

5. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при 393 K, если при этой температуре константа скорости реакции равна $4,02 \cdot 10^{-4} с^{-1}$, при 413 K – $19,83 \cdot 10^{-4} с^{-1}$.

6. Определите порядок реакции $3A_{(газ)} \rightarrow A_{3(тв)}$. Давление исходного вещества в одном опыте упало от $0,252 \cdot 10^5 Па$ до $0,205 \cdot 10^5 Па$ за 31 ч, а в другом опыте, который проводился в том же сосуде при той же температуре, – от $0,105 \cdot 10^5 Па$ до $0,102 \cdot 10^5 Па$ за 20 ч.

7. При 583 K $AsH_{3(газ)}$ разлагается с образованием $As_{(тв)}$ и H_2 . Во время реакции при постоянных объеме и температуре общее давление в системе изменяется следующим образом:

$P \cdot 10^{-3}, Па$	97,75	107,41	109,05	111,35
-----------------------	-------	--------	--------	--------

$\tau_{1/2}, ч$	0	5,6	6,5	8,0
-----------------	---	-----	-----	-----

Определите порядок данной реакции и рассчитайте ее константу скорости.

8. При помощи правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция практически закончится через 15 мин, если при 293 К на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент для этой реакции $\gamma = 3$.

9. Константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира щелочью при 283 К равна $2,38 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Рассчитайте время половинного разложения эфира, если 1 л 0,05н раствора эфира смешать с 1 л 0,1н раствора щелочи. Реакция омыления эфира щелочью подчиняется кинетическому уравнению 2-го порядка.

10. Что называется порядком химической реакции?

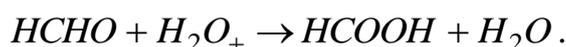
11. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ при концентрации одного реагента 0,015 моль/л и другого 0,25 моль/л. Рассчитайте константу скорости в $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

12. Реакция термического разложения этана является реакцией 1-го порядка. При 823 К константа скорости этой реакции равна $2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, а при 903 К – $141,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения для этой реакции при 873 К.

13. Как графически определить значение константы скорости реакции 2-го порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ?

14. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения уменьшается с 3 ч до 20 мин. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

15. В результате взаимодействия формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота (реакция второго порядка)



Если смешать равные объемы 1М растворов H_2O_2 и НСНО , то через 2 ч при 333 К концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,214 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите, через какое время прореагирует 90 % исходных веществ.

16. Константа скорости реакции при 298 и 323 К соответственно равна 0,0093 и 0,0806 мин^{-1} . Определите энергию активации этой реакции.

17. Разложение некоторого вещества является реакцией 2-го порядка с энергией активации $23,1 \text{ кДж/моль}$. При 300 К разложение этого вещества проходит со скоростью 95% в 1 ч . Вычислите температуру, при которой это вещество разлагается со скоростью $77,5 \%$ в 1 мин .