

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗКОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова



**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВНЫЕ
ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ**

Учебное пособие

для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических
факультетов специальности «Фармация»

Запорожье

2021

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ФИЗКОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВНЫЕ
ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ**

Учебное пособие

для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических
факультетов специальности «Фармация»

Запорожье

2021

УДК 544.3(075.8)
К20

*Утверждено на заседании Центрального методического совета ЗГМУ
и рекомендовано для использования в образовательном процессе
(протокол № ____ от « ____ » _____ 2021 г.)*

Авторы:

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова

Рецензенты:

Е. С. Пругло - доцент кафедры клинической фармации, фармакотерапии, фармакогнозии и фармацевтической химии Запорожского государственного медицинского университета, д-р фарм. наук, доцент;

Р. А. Щербина - доцент кафедры естественных дисциплин для иностранных студентов и токсикологической химии Запорожского государственного медицинского университета, канд. фарм. наук, доцент.

К20 Каплаушенко А. Г.

Физическая и коллоидная химия. Химическая термодинамика. Основные понятия и термины: Учебное пособие для студентов – иностранных граждан II курса фармацевтических факультетов специальности «Фармация» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова – Запорожье : [ЗГМУ], 2021. - 85 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой по физической и коллоидной химии для студентов высших учебных заведений МЗ Украины для специальностей 225 «Фармация». Учебное пособие построено исходя из общих тем физической и коллоидной химии.

Учебное пособие предназначено для использования при ведении занятий по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

УДК 544.3(075.8)

© Каплаушенко А. Г., Самелюк Ю. Г., Фролова Ю. С., 2021.

© Запорожский государственный медицинский университет, 2021.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ПРЕДМЕТ, РАЗДЕЛЫ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	8
ФОРМЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ: ТЕПЛОТА И РАБОТА.....	14
ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ.....	16
РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ В ГЛАВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	18
ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	20
ЗАКОН ГЕССА.....	22
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА.....	26
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	28
СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ.....	30
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ГЛАВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	32
СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ	35
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ.....	38
УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ.....	42
УРАВНЕНИЕ ГИББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА	44
ПОНЯТИЕ ТРЕТЬЕГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ.....	46
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	47
КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	48
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ	53
СМЕЩЕНИЕ СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ.	57
ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ	57
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ РЕАКЦИИ.....	58
РАСЧЕТЫ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	60
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	61
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	62
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	65
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	69
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....	71
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	83

ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика - важнейший раздел физической химии. Главная цель изучения химической термодинамики - это решение фундаментальных задач химии и химической технологии: количественное вычисления энергетических эффектов, сопровождающих химические реакции, протекающие при изготовлении фармацевтических субстанций, а также в организме человека; определения возможности самопроизвольного прохождения процессов при заданных параметрах, а также условий, при которых данные процессы будут проходить с максимальным выходом продуктов.

Знание химической термодинамики дают теоретическую основу для изучения химических процессов и определение путей их интенсификации. К сожалению, изучение дисциплины осложняется также отсутствием учебной литературы которая бы основывалась на том необходимом объеме теоретического материала, является необходимым для студентов фармацевтических специальностей. Кроме того такой раздел как термодинамика химического равновесия очень часто выносятся на отдельное изучение.

Предложенный авторами учебного пособия по химической термодинамике - попытка помочь студентам лучше овладеть этим разделом физической химии. При составлении данного пособия были использованы материалы из самых распространенных учебников, задачников, монографий и справочников. Материалы переработано в соответствии с современной терминологией, обозначениями, единицами измерения физических величин по системе СИ. Обращено внимание на правильное написание основных и производных единиц измерения.

Данное учебное пособие также содержит вопросы для самоподготовки, контролирующие тесты, примеры решения задач и задачи для

самостоятельной работы, лабораторные работы, выносимые на выполнение во время практических занятий. Издание направлено на студентов очной и заочной форм обучения, обучающихся по специальности 226 "Фармация" и изучают физическую химию.

Цель занятий (общая): изучить основы термодинамики - понятие о термодинамических системах и процессах, параметрах состояния, усвоить законы термодинамики, а также применение основных положений термодинамики к химическим процессам. Усвоить методы определения теплот гидратообразования и нейтрализации.

Целевые задачи:

- изучить основы термодинамики - 0-й, 1-й, 2-й и 3-й законы термодинамики, а также теоретический материал, основанный на данных законах;
- научиться проводить термохимические измерения и расчеты;
- научиться оперировать формулами и использовать их для решения ситуационных задач по теме занятия;
- получить практические навыки экспериментальной работы с простейшими калориметрическими приборами.
- овладеть методиками определения теплоты гидратообразования и теплоты реакции нейтрализации;
- научиться давать оценку достоверности полученных результатов;
- усвоить тестовый материал по теме занятия.

Студент должен знать:

- виды термодинамических систем;
- параметры состояния систем;
- первый закон термодинамики, определение понятия энтальпии;

- метод калориметрии;
 - энергетическую характеристику химических процессов;
 - процессы, которые проходят самопроизвольно и несамопроизвольно;
 - второй закон термодинамики, понятие об энтропии, термодинамические потенциалы и термодинамические условия равновесия, критерии направленности самопроизвольных процессов.
- применение основных положений термодинамики к химическим процессам.

Студент должен уметь:

- измерять температуру раствора или реакционной массы;
- пользоваться калориметрической установкой, магнитной мешалкой.
- проводить термохимические расчеты;
- определять достоверность проведенных измерений и расчетов.

ПРЕДМЕТ, РАЗДЕЛЫ И МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химические реакции связаны с различными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или выделением теплоты, поглощением или излучением света, электрическими явлениями, изменением объёма и т.д. В химических реакциях связаны физические и химические явления, изучение этой взаимосвязи - основная задача физической химии. Главное внимание в физической химии уделяется исследованию законов прохождения химических процессов, состояния химического равновесия, изучению строения и свойств молекул, позволяет решать основную задачу физической химии - предусматривать прохождения химического процесса и его конечный результат. Это дает возможность управлять химическим

процессом, то есть обеспечить более быстрое и полное прохождение реакции.

Такие важнейшие производственные процессы, как синтез и окисление аммиака, получение сульфатной кислоты, производство этанола из природного газа, крекинг нефти, получения чугуна в доменных печах, производство металлов, полупроводников и композиционных материалов и многие другие, основанные на результатах физико-химического исследования реакций, которые являются основой этих процессов.

Наиболее важными разделами физической химии являются: строение вещества, химическая термодинамика, химическая кинетика, электрохимия. Каждый раздел имеет свою внутреннюю структуру и довольно часто рассматривается отдельно. Например, в химической термодинамике выделяются следующие подразделения: основные законы, термохимия, учение о растворах, химическую и фазовую равновесие и тому подобное. Как отдельная наука от физической химии отделилась коллоидная химия.

Сегодня физическая химия - отдельная дисциплина со своими методами исследования, которая является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин. Она основана на применении методов квантовой химии, термодинамики и химической кинетики.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика исторически возникла как учение о тепловых машины. В дальнейшем, когда выяснилось, что ее основные положения имеют принципиальное значение, термодинамика сформировалась в отдельную фундаментальную научную дисциплину, которая изучает взаимные превращения теплоты, работы и различных видов энергии. Термодинамика

базируется на экспериментально установленных законах - принципах термодинамики.

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики для изучения химических явлений. Сегодня применение термодинамических методов для исследования химических реакций помогает выявить реакции в системе, рассматриваемой при заданных температуре, давлении и концентрациях и могут проходить спонтанно (т.е. без затрат работы извне) которая предел спонтанного их прохождения и как надо менять эти условия, чтобы процесс проходил в нужном направлении и степени.

На основе термодинамических методов можно определить также максимальное количество работы, которая может быть получена от системы или минимальное количество работы, которую необходимо затратить извне для осуществления процесса. Вместе с тем термодинамические методы позволяют определить тепловые эффекты различных процессов. Все это имеет большое значение для теоретического исследования различных физико-химических процессов, а также для решения задач прикладного характера.

Одним из основных понятий химической термодинамики является понятие термодинамической системы. *Системой* называется тело или группа тел, которые взаимодействуют энергетически, и теоретически или физически удалены от тел, которые их окружают. Тела, которые окружают термодинамическую систему, называются внешним или окружающей средой.

Системы классифицируют на изолированные, закрытые и открытые. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Закрытая система обменивается с окружающей средой только энергией. Открытая система обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Гомогенной системой называется система, внутри которой нет поверхностей, отделяющие одни части системы от других (смеси газов).

Гетерогенной системой называется система, состоящая из двух или нескольких частей, различных по физическим свойствам или химическому составу и отделенных поверхностями распределения (лед и вода, жидкость и ее пара, две жидкости, которые не смешиваются).

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, имеет одинаковый состав, физические и химические свойства, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение свойств. Фазы бывают твердые, жидкие и газообразные.

Компонентом термодинамической системы называют некоторую вещество, входит в систему, которую можно удалить из системы и которая может существовать в свободном состоянии.

Состояние термодинамической системы может определяться по совокупности его физических и химических свойств. Все величины, характеризующие любую свойство системы, рассматриваемой называются термодинамическими параметрами. Состояние термодинамической системы, которая состоит из чистого вещества и находится в равновесии, определяется параметрами P , V , T . Связь между этими параметрами при отсутствии силовых полей в общем виде описывается уравнением $f(P, V, T) = 0$. Это уравнение называется *уравнением состояния*. Для определения состояния термодинамической системы при отсутствии каких-либо действий со стороны окружающей среды достаточно задать два параметра. Третий параметр может определяться из уравнения состояния. Заданные параметры называются *независимыми параметрами*.

Самым простым уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа (*уравнение Менделеева-Клапейрона*):

$$PV = nRT,$$

где P - давление,

T - температура,

V - молярный объем,

n - количество молей идеального газа,

R - универсальная газовая постоянная.

Рассчитываем R . Согласно закону Авогадро 1 моль любого газа при $T = 273 \text{ К}$ и $P_0 = 101325 \text{ Па}$ занимает объем $V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, тогда

$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Универсальная газовая постоянная по физическому смыслу является работой, которую осуществляет один моль газа при нагревании его на один градус при постоянном давлении.

В реальном газе при увеличении его плотности, значительном повышении давления и снижении температуры параметры газа изменяются более сложным способом. *Уравнение Ван-дер-Ваальса* является наиболее простым, качественно и правильно отражает разницу между реальным и идеальным газом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT.$$

В отличие от уравнения Менделеева-Клапейрона в этом уравнении учитывается межмолекулярное взаимодействие a / V^2 и объем молекул b .

Наиболее теоретически обоснованным уравнением состояния реального газа является уравнение с вириальными (силовыми) коэффициентами

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots),$$

где B , C , D , ... - вириальные коэффициенты, определяемые в соответствии парными (B), тройными (C), четверными (D) и т.д. столкновениями молекул, которые являются для данного реального газа функциями одной только температуры.

Термодинамическая система при определенных условиях может перейти в состояние, характеризующееся постоянством ее параметров по времени. Такое положение системы называется состоянием равновесия. Состояние системы, при котором отсутствует равновесие, называется *неравновесным*.

Изменения состояния термодинамической системы, связанные с изменениями ее параметров, называется *термодинамическим процессом*. Процесс изменения состояния системы может быть равновесным и неравновесным. Равновесным называется процесс, который рассматривается как непрерывная череда равновесных состояний системы. Во всех частях такой системы давление, температура, удельный объем и другие физические свойства одинаковы. Процесс, в котором система проходит через неравновесные состояния, называется *неравновесным процессом* (рис. 1.1).

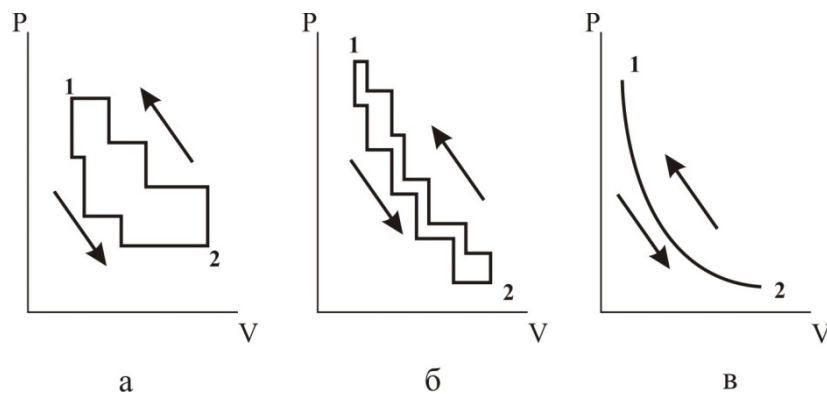


Рисунок 1.1 - Схемы изотермических процессов расширения газа:
а, б - неравновесные; в - равновесные

Термодинамические процессы бывают обратимыми и необратимыми. Обратимым является равновесный процесс, если при прохождении его в обратном направлении система приходит в исходное состояние и во внешней среде при этом не происходит никаких изменений. Процессы, которые не удовлетворяют это условие, являются необратимыми. К ним относятся все неравновесные процессы, а также равновесные процессы, которые допускают обратимость, но с изменением окружающей среды.

В термодинамике различают четыре типа процессов в зависимости от условий их прохождения:

- 1 - Изотермический ($T = \text{const}$, соответственно $RT = PV = \text{const}$)
- 2 - Изобарный ($P = \text{const}$)
- 3 - Изохорный ($V = \text{const}$)
- 4 - Адиабатический ($\Delta Q = 0$).

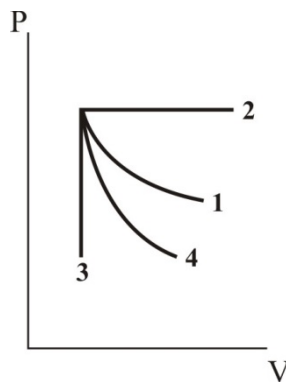


Рисунок 1.2 - График основных термодинамических процессов

В химической термодинамике важное значение имеют изобарно-изотермический ($P, T = \text{const}$) и изохорно-изотермический ($V, T = \text{const}$) процессы.

Важнейшей характеристикой термодинамической системы является ее внутренняя энергия U , которая представляет собой сумму энергий поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, потенциальной энергии сил взаимодействия между молекулами, энергии внутримолекулярной, внутриатомной, внутриядерного и других видов энергии. Однако в понятие внутренней энергии не входят кинетическая и потенциальная энергия системы как единое целое.

Внутренняя энергия является **функцией состояния системы**. Это означает, что ее изменение не зависит от пути следования процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы, то есть

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Другая термодинамическая функция, которая так же является функцией состояния системы и имеет большое значение, это энтальпия H , которая связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + PV.$$

Следует отметить, что абсолютные величины внутренней энергии и энтальпии систем не могут быть найдены, но для применения химической термодинамики при изучении химических явлений важно знать только их изменения при переходе системы из одного состояния в другое. Очевидно,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Учитывая уравнение Менделеева-Клапейрона $PV = nRT$, при $T = \text{const}$ получаем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

ФОРМЫ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ: ТЕПЛОТА И РАБОТА

В химической термодинамике рассматриваются два основных способа обмена энергией между системой и окружающей средой: обмен энергией в виде тепла и обмен энергией в виде работы. Первый способ обмена энергией осуществляется при непосредственном контакте тел, которые имеют разную температуру. При этом энергия передается от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой.

Энергия, которая передается одним телом другому при их взаимодействии, которая зависит только от температуры этих тел, и которая не связана с переносом вещества, называется теплотой процесса.

Второй способ обмена энергией обусловлен наличием силовых полей или внешнего давления. При таком обмене термодинамическое тело должно двигаться в силовом поле или под действием внешнего давления изменять свой объем. Такой способ обмена энергией называется передачей энергии в виде работы, а энергия, которая передается одним телом другому при их взаимодействии, не зависит от температуры этих тел и не связана

непосредственно с переносом тепла от одного тела к другому, называется работой процесса. Работу принято иметь положительную, если она осуществляется системой по окружающей среде, и отрицательной, если ее осуществляет окружающая среда по системе.

Работа определяется произведением пути, который проходит система под действием любой силы, на эту силу. Представим себе цилиндр с подвижным поршнем площадью S (Рис. 1.3). Поршень нагружен и образует давление P . Очевидно, что сила, действующая на поршень, будет равняться PS . Если поршень переместился на элементарную расстояние dh , то при этом выполняется элементарная работа

$$\delta A = PSdh.$$

но

$$S \cdot dh = dV,$$

поэтому

$$\delta A = PdV$$

Окончательная работа определяется интегрированием этого уравнения:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV,$$

где V_1 и V_2 - объемы, соответствующие начальному и конечному состояниям

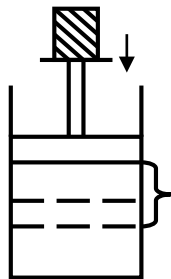


Рисунок 1.3 - Работа сил
расширения

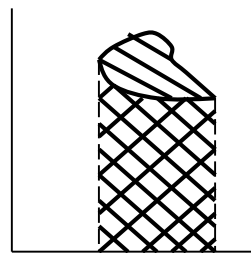


Рисунок 1.4 - Графическое
представления работы

В диаграмме $P - V$ работа характеризуется площадью, размещенной под кривой процесса (рис. 1.4). Из рисунка видно, что **работа не является функцией состояния системы**, поскольку зависит от пути процесса. **То же**

можно сказать и о теплоте. Таким образом, элементарная теплота δQ и элементарная работа δA не являются полных дифференциалов параметров состояния и является лишь бесконечно малыми количествами теплоты и работы.

В химической термодинамике теплоту и работу принято выражать в Дж / моль.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Первый закон термодинамики представляет собой постулат, вытекающий из многовекового опыта человечества. Существует несколько формулировок первого закона термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают друг из друга. Первый закон термодинамики непосредственно связанный с законом сохранения энергии: в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным. Отсюда следует закон эквивалентности различных форм энергии: различные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентном количестве.

Первый закон термодинамики можно записать так: вечный двигатель первого рода невозможен, то есть невозможно построить машину, которая выполняла бы механическую работу, не тратя на это соответствующего количества энергии.

Как уже отмечалось, система может обмениваться энергией с окружающей средой в форме теплоты и работы. Опыт показывает, что изменение внутренней энергии системы равно алгебраической сумме этих двух величин, то есть для бесконечно малых изменениях.

$$dU = \delta Q - \delta A$$

Знак "минус" перед величиной работы соответствует рассматриваемом правилу знаков. Выражение часто записывают в виде.

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Эти оба выражения являются математическими формами первого закона термодинамики, который можно сформулировать так:

теплота, которая поглощается системой расходуется на изменение внутренней энергии и совершение системой работы.

Для случая, когда единственным видом работы, которую осуществляет система, является работа расширения.

$$\delta Q = dU + PdV$$

В термодинамике важное значение имеет свойство системы, которая получила название **теплоемкость**. *Теплоемкость* - это количество предоставленной системе теплоты отнесенное к наблюдаемому при этом повышению температуры. Различают среднюю и истинную C теплоемкости:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

или

$$C = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Найдем связь между ними

$$\delta Q = CdT \quad \text{и} \quad \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT .$$

Подставляя значения ΔQ в выражение для \bar{C} , получим

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} CdT$$

Теплоемкость, как правило, рассчитывают или на 1 кг вещества (удельная теплоемкость), либо - на 1 моль (молярная). В физической химии используют преимущественно молярные величины.

Для газов существенное значение имеют теплоемкости при постоянном объеме C_V и при постоянном давлении C_P .

При $V = \text{const}$

$$\delta Q = dU$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$

При $P = \text{const}$ и $H = U + PV$, или $U = H - PV$, находим

$$dU = dH - PdV$$

и подставляем это значение в формулу для первого закона термодинамики. Получаем.

$$\delta Q = dH - PdV + PdV = dH.$$

Итак,

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \frac{dH}{dT}$$

Чтобы найти связь между C_P и C_V , надо продифференцировать по температуре выражение $H = U + PV$:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}.$$

Для одного моля идеального газа $\frac{d(PV)}{dT} = R$ и $C_P = C_V + R$ или $C_P - C_V = R$.

Теплоемкость подлжит правилу аддитивности: теплоемкость сложных термодинамических систем равна сумме теплоемкостей их составных частей:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_k.$$

Зависимость теплоемкости индивидуальных веществ от температуры, как правило, описывают эмпирической степенной рядом:

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2}$$

Для многих веществ коэффициенты этого ряда приведены в таблицах.

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ И РАБОТЫ В ГЛАВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1) *Изотермический процесс* ($T = \text{const}$)

При $T = \text{const}$ $dT = 0$ и $dU = C_V dT = 0$, то есть $\delta Q_T = \delta A_T = PdV$.

Итак, вся подведена теплота расходуется на выполнение работы:

$$Q_T = A_T = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для идеального газа при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$, то есть

$$Q_T = A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

2) *Изохорный процесс ($V = \text{const}$).*

При $V = \text{const}$ $dV = 0$. следовательно, $\delta A_V = PdV = 0$.

Уравнение первого закона термодинамики примет следующий вид:

$$\delta Q_V = dU = C_V dT.$$

Откуда

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Чтобы найти значение этого интеграла надо знать конкретный вид функции $C_V = f(T)$. Для идеального газа $C_V = \text{const}$ и $Q_V = C_V(T_2 - T_1)$.

3) *Изобарный процесс ($P = \text{const}$).*

В этом случае $\delta A_P = PdV$ и с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1).$$

Дальше

$$\delta Q_P = dU + \delta A_P = C_V dT + R dT = (C_V + R) dT = C_P dT$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT.$$

Для расчета этого интеграла нужно знать конкретный вид функции

$C_P = f(T)$. Для идеального газа $C_P = \text{const}$ и

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1).$$

4) *Адиабатический процесс ($\Delta Q = 0$).*

Поскольку газ не получает теплоты извне, работа при адиабатическом процессе выполняется за счет уменьшения внутренней энергии и газ охлаждается:

$$dU + \delta A = 0 \text{ л, } \delta A = -dU = -C_V dT.$$

Для идеального газа теплоемкость не зависит от температуры, поэтому для одного моля газа

$$A = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2).$$

Но с уравнение Менделеева-Клапейрона

$$T_1 = P_1 V_1 / R \text{ и } T_2 = P_2 V_2 / R$$

$$A = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2).$$

И поскольку $C_P - C_V = R$, то

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2),$$

или

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1),$$

где $\gamma = C_P / C_V$.

д) *Изобарно-изотермический процесс* ($P, T = const$).

В случае изотермического процесса (см. п. а)

$$\delta Q = dU + PdV = PdV = \delta A.$$

Откуда

$$Q_{P,T} = A_{P,T} = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = \Delta nRT.$$

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термохимией называется раздел химической термодинамики, в котором рассматривается применение первого закона для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций,

фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и тому подобное. В практике наиболее требовательными является термохимические расчеты теплового эффекта химической реакции.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которая выделяется (экзотермические реакции) или поглощается (эндотермические реакции) при необратимом прохождении реакции, когда единственной работой является только работа расширения.

Итак, для химических реакций справедливо соотношение первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (*)$$

Здесь Q - тепловой эффект химической реакции; $dA = PdV$ - работа, которая осуществляется системой в ходе реакции.

Тепловой эффект химической реакции, которая происходит при постоянном объеме, называется **изохорным тепловым эффектом** и сказывается Q_V . Поскольку в этом случае $PdV = 0$, то

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Итак, тепловой эффект химической реакции, которая происходит при постоянном объеме, равна изменению внутренней энергии системы.

Изобарный тепловой эффект реакции (Q_P) можно получить проинтегрировав уравнение (*):

$$Q_P = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} PdV = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$

Изобарный тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии системы.

Таким образом, изохорный и изобарный тепловые эффекты равны изменениям функций состояния. Следовательно, они не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состояниями системы. Независимость тепловых эффектов реакции от их пути была

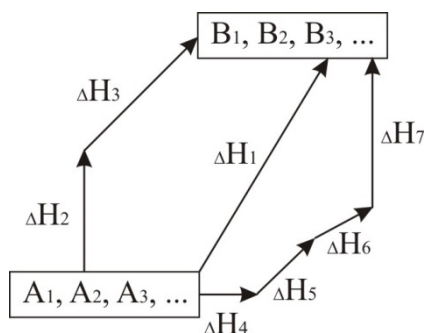
установлена российским ученым академиком И. Гессом в 1840 году на основании экспериментальных данных.

ЗАКОН ГЕССА

Закон Гесса доказывает, что если с данных исходных веществ можно различными путями получить заданные конечные продукты, то независимо от пути получения, то есть от количества и вида промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет тот же.

Иными словами, тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути перехода.

Проверим содержание закона Гесса на примерах. Поскольку чаще всего химические реакции проходят при постоянном давлении, будем их тепловой эффект характеризовать изменением энтальпии ΔH . Представим процесс преобразования исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты $B_1, B_2, B_3 \dots$, причем это преобразование может быть осуществлено различными путями.



1. Прямой реакцией превращения веществ А в вещество В с тепловым эффектом ΔH_1 .
2. Реакцией, которая состоит из двух стадий с тепловыми эффектами ΔH_2 и ΔH_3 .
3. Совокупностью реакций с тепловыми эффектами ΔH_4 , ΔH_5 , ΔH_6 , ΔH_7 .

Закон Гесса утверждает, что эти тепловые эффекты связаны между собой соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7.$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет вычислить тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены. Например, тепловой эффект ΔH_X реакции $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ невозможно вычислить непосредственным измерением, так как одновременно с этой реакцией всегда проходит реакция образования CO_2 . Для определения ΔH_X используем тепловые эффекты таких реакций:



Согласно закону Гесса

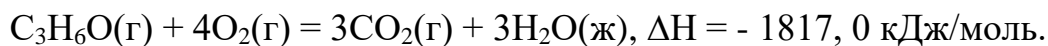
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_X$$

или

$$\Delta H_X = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -394,0 - (-284,0) = -110,0 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловые эффекты химических реакции могут быть измерены и экспериментально специальными приборами, которые называются калориметрами. Точные калориметрические измерения достаточно трудоемкие и требуют много времени. Поэтому их проводят только в случаях невозможности использования закона Гесса.

При написании термохимических уравнений отмечают агрегатное состояние реагентов и тепловой эффект реакции:



Такая запись означает, что в результате реакции 1 моль газообразного ацетона C_3H_6 с 4 моль газообразного кислорода получают 3 моль газообразного CO_2 и 3 моль жидкой воды. При этом выделяется 1817,0 кДж теплоты на 1 моль ацетона.

Поскольку тепловые эффекты зависят от физического состояния веществ, реагирующих и условий, по которым проходит реакция, то для выполнения термохимических расчетов, тепловые эффекты, измеряемые в

термохимических уравнениях, должны быть получены при любых одинаковых условиях, в противном случае они не могут быть сравнению. То есть при таких условиях принимают условия, при которых реакция проходит между веществами, находящимися в стандартных состояниях.

Стандартное состояние отдельных жидких и твердых веществ берут их устойчивое состояние при температуре 298,15 К (25 °С) и давлении 101325 Па. При данных условиях они подчиняются уравнению состояния идеального газа. Поэтому тепловые эффекты реакций при стандартных условиях обозначают ΔH^0_{298} .

Из закона Гесса вытекают выводы, которые имеют большое практическое значение.

1 Тепловой эффект прямой реакции ΔH_1 равен по величине и противоположный по знаку тепловому эффекту обратной реакции ΔH_2 , то есть $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ (рис. 2.2 а).

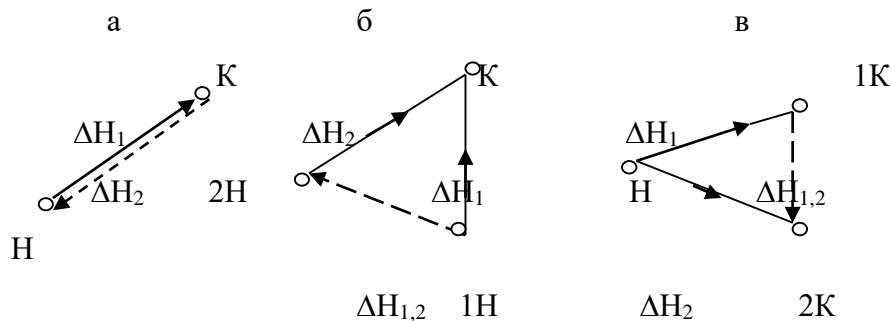
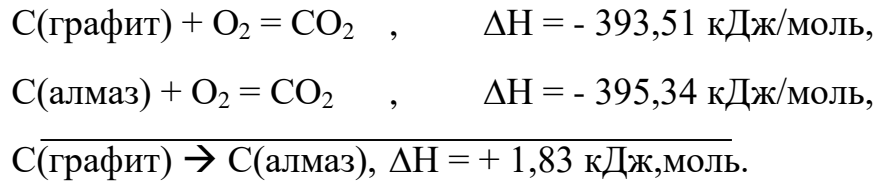


Рисунок 2.2 - Иллюстрация первого (а), второго (б) и третьего (в) выводов из закона Гесса.

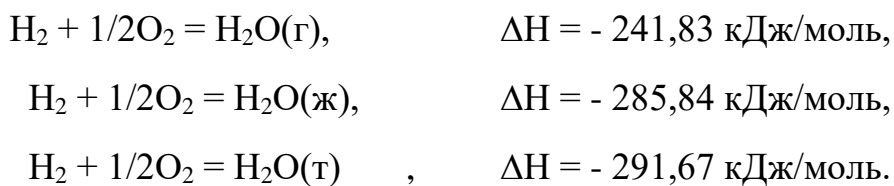
1Если осуществляются две реакции с различными начальными состояниями, результатом которых является одинаковый конечное состояние, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое (рис.2.2 б).

Рассмотрим классический пример определения теплового эффекта преобразования графита в алмаз при стандартных условиях путем анализа реакций их горения:

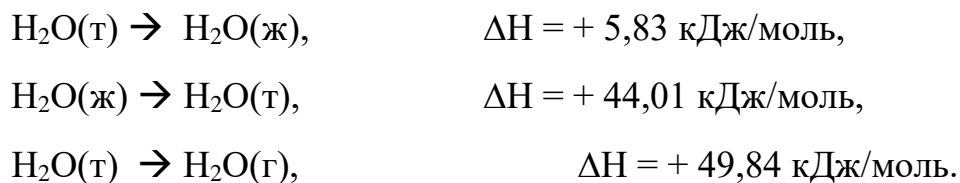


3 Если проходят две реакции, которые приводят с одной начального состояния в различных конечных состояний, то разница между их тепловыми эффектами является тепловым эффектом перехода из одного конечного состояния в другое (рис.2.2 в).

Например, реакция горения водорода с образованием одного моля воды:



Итого,

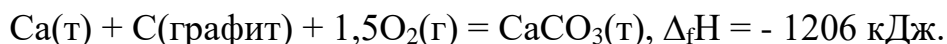


Мы получаем значение энтальпий плавления, испарения и сублимации воды.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕССА.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловые эффекты процессов, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Это касается не только химических реакций, но и процессов растворения, выпаривания, сублимации, кристаллизации и др. При термохимических расчетах особенно значимы два вида тепловых эффектов: **энтальпия образования и энтальпия горения соединений.**

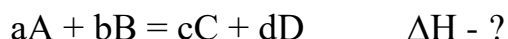
Энтальпия образования соединений является тепловым эффектом реакции образования одного моля данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Например, стандартная энтальпия образования $\Delta_f H$ карбоната кальция - это тепловой эффект реакции.



При этом энтальпия образования простых веществ (H_2 , O_2 , Ca , C и др.) Равна нулю, а энтальпии образования большинства известных веществ можно найти в справочниках.

По большому количеству стандартных энтальпий образования можно вычислить тепловые эффекты многих химических реакций. При этом используют правило, вытекает из закона Гесса: **тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий образованием конечных веществ и суммы энтальпий образованием исходных веществ с учетом коэффициентов, представленные перед обозначением веществ в уравнении реакции.** Данное правило называют 1-м следствием из закона Гесса.

Предположим, что химическая реакция проходит в соответствии с уравнением

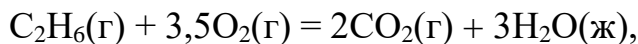


где a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты веществ A , B , C , D .

Тогда

$$\Delta H = (c\Delta_f H_C + d\Delta_f H_D) - (a\Delta_f H_A + b\Delta_f H_B).$$

Для наглядности рассмотрим конкретный пример. Реакция горения этана C_2H_6 описывается уравнением



$$\Delta H_{298} = -1559,87 \text{ кДж/моль.}$$

Вычислить энтальпию образования этана, если известны энтальпии образования углекислого газа и воды: $\Delta_f H_{298}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{298}(H_2O) = -285,84 \text{ кДж/моль}$.

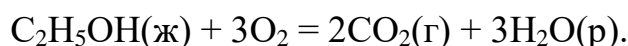
Согласно закону Гесса имеем:

$$\Delta H = 2\Delta_f H(CO_2) + 3\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(C_2H_6).$$

отсюда

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}(C_2H_6) &= 2\Delta_f H_{298}(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}(H_2O) - \Delta H_{298} = \\ &= 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1559,87) = -84,67 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Энтальпией сгорания соединения называют тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом при стандартных условиях с образованием высших оксидов элементов, входящих в состав этого соединения. Например, стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H$ этилового спирта - это тепловой эффект реакции.

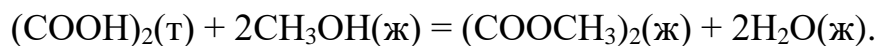


Продуктами сгорания является CO_2 , H_2O (г) или H_2O (л), SO_3 и другие. Если среди продуктов реакции кроме оксидов, имеются другие вещества (например, N_2 , HCl), то это специально оговаривается. Энтальпии сгорания высших оксидов и других продуктов сгорания, а также кислорода принято брать нуля. С помощью энтальпий сгорания можно рассчитать тепловые эффекты химических реакций, используя правило, называют 2-м следствием из закона Гесса: **тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий сгорания исходных веществ и сумме энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом коэффициентов, представленные перед обозначением веществ в уравнении реакции.**

Для приведенной в данном разделе абстрактной реакции

$$\Delta H = (a\Delta_c H_A + b\Delta_c H_B) - (c\Delta_c H_C + d\Delta_c H_D).$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом, которая проходит при стандартных условиях



В справочнике отыскивает значения стандартных энтальпий сгорания веществ:

$$\Delta_c H[(\text{COOH})_2] = -251,8 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H[(\text{CH}_3\text{OH})] = -727,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_c H[(\text{COOCH}_3)_2] = -1680,2 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H(\text{H}_2\text{O}) = 0.$$

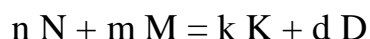
$$\text{Отсюда } \Delta H = -251,8 + 2(-727,6) - (-1680,2) = -26,8 \text{ кДж/моль}.$$

Существует также 3-е следствие из закона Гесса: **Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком:**

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обр}}$$

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим химическую реакцию



Тепловой эффект этой реакции ΔH , при постоянном давлении равна разности энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H = [k \Delta H(\text{K}) + d \Delta H(\text{D})] - [n \Delta H(\text{N}) + m \Delta H(\text{M})].$$

Дифференцируя это равенство по температуре T , получаем:

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = [k \frac{\partial \Delta H(\text{K})}{\partial T} + d \frac{\partial \Delta H(\text{D})}{\partial T}] - [n \frac{\partial \Delta H(\text{N})}{\partial T} + m \frac{\partial \Delta H(\text{M})}{\partial T}].$$

Учитывая, что $\partial H / \partial T = C_p$, имеем

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = [k C_p(\text{K}) + d C_p(\text{D})] - [n C_p(\text{N}) + m C_p(\text{M})].$$

Обозначая ΔC_p разницу теплоемкостей конечных и исходных веществ, имеющих соответствующие коэффициенты, получаем

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p.$$

Рассматривая реакцию, проходящую при постоянном объеме, можно аналогичным способом получить

$$(\partial\Delta U/\partial T)_V = \Delta C_V.$$

Найденные соотношения представляют собой уравнения Кирхгофа в дифференциальной форме. Решим первое из этих уравнений (решение обоих уравнений одинаково). Разделяем переменные и интегрируем по температуре

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT.$$

Получим

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad \text{або} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

Для расчета ΔH_{T_2} - теплового эффекта при температуре T_2 надо знать ΔH_{T_1} и иметь данные о теплоемкости всех участников реакции в интервале температур от T_1 до T_2 . Температуры T_1 удобно взять температуру 298 К, поскольку для этой температуры является большое количество справочных данных. В этом случае можно записать:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT.$$

Полученное в **интегральном виде уравнения Кирхгофа** позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций при различных температурах. В зависимости от того, какие данные при теплоемкости у справочной литературе, полученное уравнение применяют, используя три приближения.

В первом, самом грубом приближении, предполагают, что $\Delta C_P = 0$. В этом случае оказывается, что $\Delta H_T = \Delta H_{298}$, то есть тепловой эффект от температуры не зависит.

Во втором, более точном приближении, считают, что разница теплоемкостей есть постоянная величина - $\Delta C_P = \text{const}$. Поэтому получают

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_P(T - 298).$$

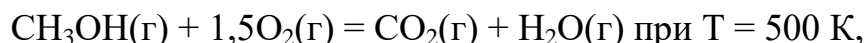
В третьем, самом точном приближении, учитывают зависимость теплоемкостей от температуры. Как уже отмечалось в данном курсе точно зависимость теплоемкости от температуры можно описать степенной функцией типа $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$. Если известны коэффициенты этого уравнения для всех участников реакции, то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

Аналогично рассчитываются Δb , Δc та $\Delta c'$. Решение уравнения Кирхгофа приводит в этом случае к соотношению

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Используя описанные приближения для расчета теплового эффекта реакции



получаем такие результаты:

$$1 - \Delta H = -676,00 \text{ кДж/моль,}$$

$$2 - \Delta H = -672,7 \text{ кДж/моль,}$$

$$3 - \Delta H = -673,13 \text{ кДж/моль.}$$

СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Все процессы, которые можно представить, делятся на **самопроизвольные, несамопроизвольные и равновесные**. В природе, которая нас окружает, постоянно наблюдается произвольное, одностороннее прохождение природных процессов. Так, теплота всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретого, жидкость всегда стремится занять самый низкий уровень, газы стремятся всегда быть расширен и тому подобное. И эти процессы произвольно проходят, пока в системе не установится равновесие. Экспериментально доказано, что произвольного прохождения

этих процессов в обратном направлении не происходит, то есть эти процессы необратимы.

Процессы, обратные **самопроизвольным**, называются **несамопроизвольными**. Они могут проходить только при расходовании энергии извне или в сочетании с самопроизвольных процессов внутри системы. В результате несамодовильного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс **самопроизвольным** или **несамопроизвольным**. Так, самопроизвольно переход теплоты от холодного тела к горячему не возражает первому закону термодинамики. Ему не отрицают и такие процессы, как самопроизвольное распределения раствора на составляющие его вещества или самопроизвольное сжатие газов.

На вопрос о том, будет проходить или нет данный процесс, например химическая реакция, самопроизвольно, какими параметрами будет характеризоваться система, когда она перейдет в состояние термодинамического равновесия, можно получить ответ с помощью второго закона термодинамики.

Второй закон позволяет логическим путем создать стройную систему соотношений между параметрами состояния системы, с помощью которых можно получить не только ответы на указанные вопросы, но и целый ряд других фундаментальных результатов, которые играют важную роль в физической химии, физике, технике.

Основное содержание второго закона термодинамики заключается в утверждении существования энтропии и ее неуменьшение в изолированной системе. Исторически он был получен сначала в результате анализа работы тепловых машин.

Предложено много различных формулировок второго закона термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены

логически одно из другого. **Одно из формулировок второго закона термодинамики (постулат Клаузиуса) звучит так: единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от холодного тела к горячему.**

Это утверждение по своей сущностью эквивалентно такому (**постулат Томпсона**): **теплота холодного из тел, участвующих в процессе, не может быть источником работы.**

Формулировка Оствальда утверждает, что невозможно создание вечного двигателя второго рода.

Вечный двигатель второго рода это тепловая машина, выполняющая работу только за счет поглощения теплоты по окружающей среде, но не передает части ее другим телам. При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

Наконец, можно сформулировать второй закон, постулируя существование некоторой функции состояния системы, называется энтропией (**S**): **существует функция состояния системы (S), изменения которой таким образом связано с поглощенной теплотой и температурой системы:**

$\delta Q < TdS$ – для самопроизвольных процессов,

$\delta Q = TdS$ – для обратимых процессов,

$\delta Q > TdS$ – для несамопроизвольных процессов

Отсюда следует, что в изолированных системах, в которых возможны только самопроизвольно или обратимые процессы, энтропия не может уменьшаться, то есть

$$dS \geq 0.$$

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ГЛАВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Изменение энтропии в обратном и необратимом процессах одинаковое, поскольку энтропия является функцией состояния системы. Итак, чтобы

вычислить изменения энтропии в данном реальном процессе, надо этот процесс мысленно разделить на стадии, проходят обратно, и вычислить для них изменения энтропии по уравнению для обратных процессов. Взяв сумму изменения энтропии на всех стадиях, получаем изменения энтропии в реальном процессе.

Вычислим изменение энтропии для различных процессов, учитывая, что $dS = \delta Q/T$:

1) *Изотермический процесс* ($T = const$):

$$\delta Q_T = PdV \text{ и } dS_T = PdV/T.$$

$$\Delta S_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V \cdot T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Для фазового превращения (плавление, испарение, кристаллизация и т.д.), всегда проходит при постоянной температуре, можно получить:

$$\Delta S_{ф.п} = \Delta H_{ф.п} / T_{ф.п},$$

где $\Delta H_{ф.п}$ – теплота фазового перехода; $T_{ф.п}$ – температура фазового перехода.

2) *Изохорный процес* ($V = const$).

$$\delta Q_V = C_V dT \text{ и } dS_V = \frac{C_V}{T} dT$$

$$\text{Отсюда } \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT.$$

Для идеального газа ($C_V = const$)

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

3) *Изобарный процес* ($P = const$).

$$\delta Q_P = C_P dT \text{ и } dS_P = \frac{C_P}{T} dT.$$

$$\text{Отсюда } \Delta S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT.$$

Для идеального газа ($C_P = const$)

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

4) *Адиабатический процесс.*

В адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, поэтому $dS = 0$ и $S = \text{const}$. Таким образом, **адиабатический равновесный процесс можно назвать изоэнтропийным.**

5) *Изменения энтропии идеального газа.*

Для обратного процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа сил расширения, можно записать

$$\delta Q = dU + PdV = nC_v dT + PdV.$$

Далее

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Для расчета изменения энтропии 1 моль индивидуального вещества с учетом возможных фазовых переходов используют соотношение

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(ТВ)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T_2} \frac{C_{p(г)}}{T} dT$$

Если в твердом состоянии вещество имеет более одной кристаллической модификации, надо добавить соответствующие составляющие в правой части уравнения.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютные значения. Эта возможность не вытекает из второго закона термодинамики, а появляется только при использовании постулата Планка, известного как третий закон термодинамики.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ТОЛКОВАНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Статистический или вероятностный характер второго закона термодинамики был открыт Больцманом. Он вывел связь между энтропией и вероятностью существования системы.

Состояние системы можно характеризовать значениями термодинамических параметров - энергией, объемом, давлением и т. д. Эти параметры характеризуют систему в целом, поэтому они определяют, как говорят, макросостояние системы. Можно также описать систему, отмечая положение каждой частицы и ее энергию.

Определенному значению этих величин соответствует **микросостояние** системы. Одному макросостоянию системы может соответствовать множество **микросостояний**. Например, если данное макросостояние характеризуется энергией E , то она может быть распределена между N частицами различными способами. Так, если N_1 частиц имеют энергию ϵ_1 каждая, N_2 - энергию ϵ_2 т.д., то

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 + N_3\epsilon_3 + \dots$$

Одному и тому же значению E может соответствовать разное распределения частиц по энергиям, то есть различные микросостояний.

Термодинамическая вероятность W данного макросостояния равна количеству микросостояний, соответствующих этому макросостоянию.

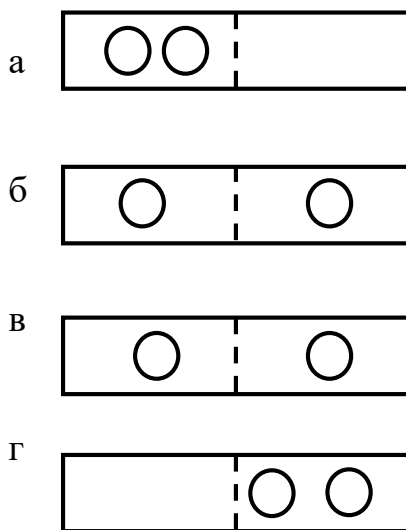
Для расчета термодинамической вероятности используют формулу:

$$W = \frac{N \cdot !}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

Рассмотрим в качестве примера две одинаковые частицы в объеме, распределенной на 2 части. Все возможные распределения 2х частичек на два отделения приведены на рис. 3.3. Каждое распределения является микросостояний системы. При равномерном распределении частиц

термодинамическая вероятность $W = 2$, поскольку двум микросостояниям соответствует одно макросостояние. Для случаев а и г $W = 1$.

Естественно предположить, что при отсутствии перегородки будет реализовано равномерное распределение частиц по всему объему. Такое распределение более вероятно. **Со статистической точки зрения второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: самопроизвольно процессы проходят от менее вероятных к более вероятным.**



Поскольку при прохождении в изолированной системе самопроизвольных необратимых процессов увеличивается энтропия системы, то, очевидно, энтропия и термодинамическая вероятность есть взаимосвязанными величинами.

Предположим, что есть две системы, которые имеют энтропии S_1 и S_2 и термодинамические вероятности W_1 и W_2 . Сочетая эти системы в одну, можно утверждать, что термодинамическая вероятность ее будет равняться произведению вероятностей $W_{12} = W_1 \cdot W_2$ (на основании теории вероятности), а её энтропия - сумме энтропии $S_{12} = S_1 + S_2$ (на основании свойства аддитивности энтропии). Отсюда, учитывая, что

$$S_1 = S(W_1), S_2 = S(W_2), S_{12} = S(W_{12}) = S(W_1 \cdot W_2),$$

можно записать

$$S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1) + S(W_2).$$

Продифференцировав это выражение сначала по W_1 (при $W_2 = \text{const}$), а затем по W_2 (при $W_1 = \text{const}$), получаем:

$$W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1), \quad W_1 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2).$$

Умножив первое уравнение на W_1 , а второе на W_2 , получаем

$$W_1 W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_1) W_1, \quad W_1 W_2 S'(W_1 \cdot W_2) = S'(W_2) W_2.$$

Приравняв правые части этих уравнений, имеем

$$S'(W_1) W_1 = S'(W_2) W_2$$

или

$$S'(W) \cdot W = \text{const} = k.$$

Отсюда

$$S'(W) = \frac{k}{W}.$$

Значение постоянной интегрирования, как было установлено Планком, может быть приравнено к нулю, а коэффициент пропорциональности k в приведенной формуле является **постоянной Больцмана**. Таким образом, уравнение, связывает энтропию с термодинамической вероятностью, приобретает вид.

$$S = k \ln W.$$

Статистический характер второго закона термодинамики позволяет толковать энтропию как меру неупорядоченности системы. Полный порядок в системе наблюдается, когда размещение каждого объекта, что входит в систему, строго определены, следовательно, может быть только одно микросостояние, что соответствует макросостояния системы.

Наибольший беспорядок наблюдается в газообразных веществах. Для них термодинамическая вероятность и энтропия крупные. Порядок увеличивается при переходе к жидкости и еще больше - до кристалла. Так, энтропия одного моля воды в твердом состоянии равна 43,9 Дж / моль*К, в жидком состоянии - 66,9 Дж / моль*К и в газообразном - 188,7 Дж / моль*К.

Безусловно, минимальное значение энтропии имеет кристалл при нуле градусов по Кельвину.

В большинстве случаев выполняется правило - чем тверже вещество, тем ниже его энтропия. Так, стандартная энтропия алмаза составляет 2,439 Дж / моль*К, а графита - 5,694 Дж / моль*К.

Согласно статистическому толкованию энтропии следует, что увеличение энтропии изолированной системы отражает только наиболее вероятное прохождения реальных процессов, переход системы из менее вероятного состояния в более вероятен.

Однако статистическое толкование энтропии не исключает возможности перехода системы из более вероятного в менее вероятный состояние, то есть не исключает возможности процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии изолированной системы, хотя вероятность таких процессов очень мала. Например, расчеты польского ученого М. Смолуховского показывают, что когда мы имеем один кубический сантиметр газа при нормальных условиях, то только 1 раз в течение 10140 лет можно наблюдать 1% отклонения плотности газа от равновесного значения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Многие процессы химической технологии проходят при постоянных давлении и температуре, если они происходят в открытых аппаратах, или при постоянных объему и температуре, если они происходят в закрытых аппаратах, например, в автоклавах.

В физической химии о направлении процесса и равновесие в системе при постоянных давлении и температуре делают вывод по энергии Гиббса или при постоянных объему и температуре - по энергии Гельмгольца. Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использования ΔS как критерия равновесия и направления процесса является

очень неудобным, поскольку рассмотрение изолированной системы часто сталкивается с большими трудностями. Но с помощью энтропии можно вычислить другие функции - энергию Гиббса и энергию Гельмгольца, которые являются критериями равновесия и направления процесса при постоянных температуре и давлении или при постоянных температуре и объеме соответственно.

Запишем математические выражения для первого и второго законов термодинамики:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad \text{и} \quad \delta Q = TdS.$$

Следовательно

$$dU = TdS - \delta A.$$

Работа процесса в общем случае состоит из полезной работы δA и работы сил расширения: $\delta A = \delta A' + PdV$. Полезная работа имеет наибольшее значение в обратном процессе:

$$\delta A_M = \delta A'_M + PdV$$

где A'_M - максимальная полезная работа; A_M - общая (максимальная) работа процесса.

Для обратного процесса сопряжено уравнения первого и второго законов термодинамики может быть записано так:

$$dU = TdS - \delta A'_M - PdV \quad \text{або} \quad \delta A'_M = TdS - dU - PdV. \quad (*)$$

При $S, V = \text{const}$ уравнения (*) принимает вид

$$-dU = \delta A'_M$$

или

$$-\Delta U_{S,V} = A'_M,$$

то есть уменьшение внутренней энергии в обратном процессе при $S, V = \text{const}$ равна максимальной полезной работе.

При $S, P = \text{const}$ из уравнения (*) получаем

$$\delta A'_M = -(dU + PdV)$$

или

$$\delta A'_M = -d(U + PV).$$

Зная, что $U + PV = H$, после интегрирования имеем

$$-\Delta H_{S,P} = A'_M,$$

то есть уменьшение энтальпии в обратном процессе при $S, P = \text{const}$ равна максимальной полезной работе.

Определим работу при постоянных V и T . Уравнение (*) примет вид:

$$\delta A'_M = TdS - dU$$

или

$$\delta A'_M = -d(U - TS).$$

Величина, содержащегося под знаком дифференциала является функцией состояния системы, поскольку и внутренняя энергия, и энтропия - функции состояния системы. Она обозначается буквой F и называется **энергией Гельмгольца:**

$$F = U - TS.$$

С учетом этого после интегрирования получаем -

$$\Delta F_{V,T} = A'_M,$$

то есть уменьшение энергии Гельмгольца в обратном изохорно-изотермическом процессе равна максимальной полезной работе.

При постоянных температуре и давлении в правую часть уравнения (*) можно добавить VdP и SdT , равные нулю. получаем

$$\delta A'_M = TdS + SdT - dU - PdV - VdP = -d(U - TS + PV).$$

Выражение в скобках является функцией состояния. Он обозначается буквой G и называется **энергией Гиббса:**

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV.$$

Поэтому можно записать $-dG_{P,T} = \delta A'_M$. После интегрирования получаем

$$-G_{P,T} = A'_M.$$

Следовательно, уменьшение энергии Гиббса в обратном изобарно-изотермическом процессе равна максимальной полезной работе.

Функция, падение которой в обратном процессе, проходящем при постоянных значениях соответствующих параметров, равна максимальной полезной работе, называется **термодинамическим потенциалом**.

Таким образом, четыре функции состояния U , H , F и G объединены общим названием - термодинамические потенциалы. Если единичным видом работы является работа расширения, то можно записать:

$$dU = TdS - PdV; U = f(S, V),$$

$$dH = TdS + VdP; H = f(S, P),$$

$$dF = -SdT - PdV; F = f(T, V),$$

$$dG = -SdT + VdP; G = f(T, P).$$

Переменные, от которых зависят термодинамические потенциалы, называются естественными. Физический смысл дифференциалов термодинамических потенциалов зависит от того, какие из четырех переменных принять за стали. Если меняются только две природные переменные, а две другие (P и T) остаются постоянными, то изменение внутренней энергии dU означает обмен энергией в виде теплоты и работы. Изменение энтальпии dH (при постоянных T и V) означает обмен только в виде тепла. Действительно, первое слагаемое $TdS = dQ$, а второе слагаемое VdP при $V = \text{const}$ означает теплопередачу в изохорическом процессе.

Изменение dF при изменении природных переменных и устойчивости S и P показывает, что происходит обмен энергией только в виде работы (величина SdT равна работе в равновесном адиабатическом процессе).

Изменение изобарно-изотермического потенциала dG при изменении природных переменных и постоянных S и V происходит без обмена энергией между системой и окружающей средой.

На рис. 4.1 (а) приведены соотношения между важнейшими термодинамическими функциями, которые были нами рассмотрены.

На рис. 4.1 (в) показана взаимосвязь характеристических функций с их природными параметрами. Из этой схемы видно, что характеристическими

функциями могут быть не только четыре термодинамические потенциалы (U , H , G и F), но и параметры T , P , S и V , если их выразить как функции других величин, например $P = f(H, S)$, $V = f(U, S)$ и др.

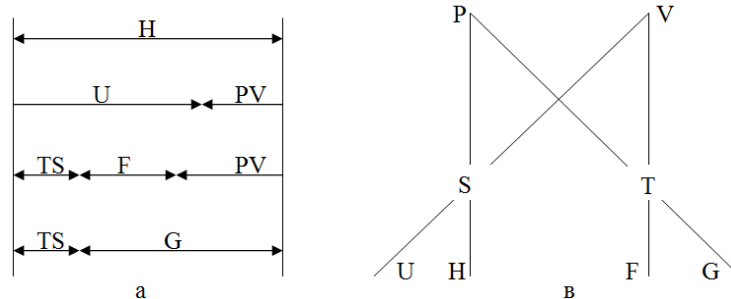


Рис. 4.1. Соотношение между основными термодинамическими функциями (а) и схема взаимосвязи характеристических функций и их природных параметров (в)

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ

До сих пор мы рассматривали только равновесные процессы. При равновесных процессах $\delta Q < TdS$, поэтому к правой части уравнений для дифференциалов термодинамических потенциалов войдут большие величины. Иными словами, при неравновесных процессах работа будет меньше, чем максимальная работа равновесного процесса. В общем случае имеем

$$dU \leq TdS - PdV,$$

$$dH \leq TdS + VdP,$$

$$dF \leq -SdT - PdV,$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Если взять каждую функцию при постоянных природных переменных, то получаем

$$dU \leq 0 \quad (S, V = \text{const}),$$

$$dH \leq 0 \quad (S, P = \text{const}),$$

$$dF \leq 0 \quad (T, V = \text{const}),$$

$$dG \leq 0 \quad (T, P = \text{const}).$$

Приведенные неравенства являются условиями возможности самопроизвольного прохождения процессов в термодинамических системах: **в системе могут произвольно проходить только процессы, сопровождающиеся уменьшением термодинамических потенциалов (при условии постоянства соответствующих природных переменных).**

Итак, все произвольные процессы ведут к уменьшению термодинамических потенциалов. Эти процессы прекратятся, когда потенциалы получат минимальных значений и система перейдет в состояние равновесия. Математически это условие равновесия имеет вид:

$$dU = 0, d^2U > 0 \quad \text{при } S \text{ и } V = \text{const},$$

$$dH = 0, d^2H > 0 \quad \text{при } S \text{ и } P = \text{const},$$

$$dF = 0, d^2F > 0 \quad \text{при } T \text{ и } V = \text{const},$$

$$dG = 0, d^2G > 0 \quad \text{при } T \text{ и } P = \text{const}.$$

Наиболее важным для практического использования являются два последних условия. К этим условиям можно добавить условие максимума энтропии за равновесием.

На рисунке 4.1 приведены изменение трех критериев направления процесса и состояние равновесия системы (S , G и F). Отсюда следует, что в состоянии равновесия системы (точки B) все три функции достигают экстремального значения: энтропия - максимума, а энергии Гиббса и Гельмгольца - минимума. Линии AB соответствуют необратимому процессу, который проходит произвольно, а линии BC - произвольны процесса, для осуществления которого необходимо предоставить энергию извне $dS = 0, d^2S < 0$ при U и $V = \text{const}$, или H и $P = \text{const}$.

УРАВНЕНИЕ ГИББСА – ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Рассмотрим энергию Гиббса как функцию температуры и давления:

$$G = f(T, P),$$

а энергию Гельмгольца как функцию температуры и объема:

$$F = f(T, V).$$

Выразим полные дифференциалы функций G и F через части производные:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP,$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV.$$

С другой стороны

$$dG = -SdT + VdP,$$

$$dF = -SdT - PdV$$

Сравнивая эти уравнения, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

Полученные соотношения позволяют вывести ряд важных уравнений химической термодинамики. Увеличение энергии Гиббса или энергии Гельмгольца можно выразить равенствами:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Но в соответствии с полученных соотношений

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \text{ и } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S$$

То есть,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ и } \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

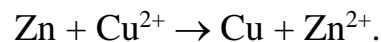
Эти уравнения называются уравнениями Гиббса - Гельмгольца. Они позволяют выявить температурную зависимость работы, совершаемой при

прохождении любого процесса. Действительно, при $V, T = \text{const}$ $\Delta F = -A'_M$, $\Delta U = Q_V$; при $P, T = \text{const}$ $\Delta G = -A'_M$, $\Delta H = Q_P$. соответственно

$$A'_M = -Q_V + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_V \text{ и } A'_M = -Q_P + T\left(\frac{\partial A'_M}{\partial T}\right)_P.$$

Надо подчеркнуть, что Q_V и Q_P относятся к полностью неравновесным процессам, в котором работа равна нулю. Работа, не равна нулю, была получена в равновесном процессе. Оба процесса проходят между теми же начальным и конечным состояниями. Таким образом, уравнение Гиббса-Гельмгольца устанавливают связь между тепловыми эффектами неравновесных процессов и максимальными работами равновесных процессов.

Рассмотрим применение уравнений Гиббса-Гельмгольца на примере работы гальванического элемента, в котором проходит реакция



Полезная работа в этом процессе достигает максимальной величины, если его провести обратно, добавляя, например, в цепь встречную ЭДС, бесконечно мало отличается от ЭДС нашего элемента. Работа переноса электрического заряда равна

$$A = n \cdot F \cdot E,$$

где n - валентность иона, F - постоянная Фарадея, E - электродвижущая сила элемента.

Эта работа получается как следствие химической реакции, которая в данном случае проходит термодинамически обратно. Можно эту же реакцию провести полностью необратимо, просто растворяя цинковую пластину и восстанавливая медную. Тогда $A = 0$. Теплота, выделяемая (поглощается) в этом процессе, равно $Q_P = \Delta H$. Уравнение Гиббса-Гельмгольца для данного процесса имеет вид

$$nFE = -Q_P + T\left(\frac{\partial nFE}{\partial T}\right)_P,$$

откуда

$$E = -\frac{Q_p}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

то есть уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет определить зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры.

ПОНЯТИЕ ТРЕТЬЕГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

В 1906 г. В. Нернстом была высловлена гипотеза о том, что для конденсированных систем не только при абсолютном нуле, но и близко от него значения энергии Гиббса и теплоты реакции одинаковы. Эта гипотеза получила название тепловой **теоремы Нернста**:

$$\Delta G = Q_p.$$

Итак, первые производные, являются тангенсом угла наклона касательных к осям координат, должны быть одинаковыми

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

Экспериментально установлено, что при очень низких температурах свойства конденсированных систем не зависящим от температуры. Поэтому общая касательная кривых $Q_p = f(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ должна проходить параллельно оси температур

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$$

С тепловой теоремы Нернста можно получить ряд важнейших выводов. Например, известно, что $\delta Q/dT = \Delta C$. Поэтому можно сказать, что при абсолютном нуле алгебраическая сумма теплоемкостей конденсированных систем равна нулю $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0$. Это положение Нернст распространил и на сами теплоемкости: $\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$

Можно показать, что при абсолютном нуле температуры изменение энтропии и сама энтропия конденсированных тел равны нулю. Выводы из положений тепловой теоремы обращают ее в закон, называется третьим законом термодинамики. Но Нернстом этот закон формулируется так: **в любом изотермическом процессе, проходящем при абсолютном нуле температуры, изменение энтропии системы равно нулю**

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

С тепловой теоремы Нернста следует, что в области абсолютного нуля не происходит теплообмен системы с окружающей средой и ряд функций системы, например, U , H , F , G , C_p , C_v и другие, не зависят от температуры. Итак, еще не достигнув $T = 0$, система приобретает такого состояния, что достижение абсолютного нуля становится невозможным.

В соответствии с этим одна из формулировок **третьего закона термодинамики может быть таким: невозможно охладить систему до температуры абсолютного нуля путем отвода тепла.**

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции с любого начального состояния не протекают, как правило, до полного преобразования исходных (выходных) веществ в продукты. Они идут только к состоянию равновесия.

Обычно при протекании реакций в металлургических процессах имеют дело с устойчивой равновесием. Это равновесие, при котором система, выведенная из состояния равновесия любой внешним воздействием, возвращается в состояние равновесия при прекращении этого действия.

Главными признаками устойчивого равновесия являются:

- неизменность равновесного состояния при сохранении внешних условий;

- подвижность равновесия - самопроизвольное восстановление равновесия при прекращении внешнего воздействия;
- динамический характер равновесия, то есть установления и сохранения равновесия вследствие равенства скоростей прямой и обратной реакций;
- возможность подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;
- минимальное значение изобарного потенциала в момент равновесия.

КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Как уже отмечалось, состояние равновесия наступает не от того, что химическая реакция остановилась, а потому что скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Рассмотрим обратную химическую реакцию в общем виде



На основании закона действующих масс, формулировки и кинетический вывод которого были даны в 1867 году Гульберг и Вааге, скорость реакции пропорциональна концентрациям (давлениям для газов) реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции.

Исходя из этого, скорость прямой реакции $v_{пр.}$, что протекает слева направо, равна

$$v_{пр.} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

а скорость обратной реакции ($v_{об.}$), протекающей справа налево, составляет

$$v_{об.} = K_2 \cdot C_E^e \cdot C_D^d$$

де K_1 и K_2 – константы скорости прямой и обратной реакций; C_A и C_B – равновесные концентрации исходных веществ А и В, кмоль/м³; C_E и C_D –

равновесные концентрации конечных веществ Е и Д, моль/м³; а, в, е и d – соответственно число моль реагирующих веществ А, В, Е и Д по уравнению реакции.

В момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны между собой:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{об.}}; \quad K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_E^e C_D^d.$$

Константы скорости прямой и обратной реакций являются постоянными величинами для каждой обратимой реакции. Поэтому отношение этих констант также постоянная величина (K), которая называется константой химического равновесия реакции и определяется уравнением

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_E^e \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (5.1)$$

Таким образом, константой равновесия химической реакции называется произведение равновесных концентраций конечных веществ, разделенных на произведение равновесных концентраций исходных веществ, причем все концентрации взяты в степенях, их стехиометрических коэффициентов.

Константа равновесия не зависит от концентраций начальных и конечных веществ, но зависит от природы веществ и температуры.

Для реакций, протекающих между газами, константу равновесия определяют через парциальные давления реагирующих веществ с таким уравнением

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (5.2)$$

где P_A и P_B - равновесные парциальные давления начальных газов А и В, Па; P_E и P_D - равновесные парциальные давления конечных газов Е и Д, Па; а, в, е и d - соответственно число моль реагирующих и образованных газов А, В, Е и Д по уравнению реакции.

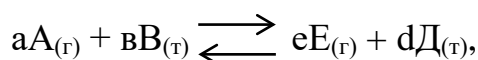
Для обратимой реакции, протекающей в концентрированных растворах (или между реальными газами), константу равновесия определяют через активности реагирующих веществ, например, уравнением

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (5.3)$$

где a_A , a_B , a_E и a_D – соответственно активности реагирующих веществ А, В, Е и Д.

Такая константа равновесия называется термодинамической константой равновесия.

Для обратной гетерогенной реакции



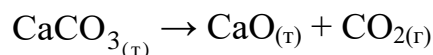
де $A_{(г)}$ и $E_{(г)}$ – газообразные вещества; $B_{(т)}$ и $D_{(т)}$ – твердые вещества, константа равновесия равна

$$K_p = \frac{P_E^e}{P_A^a}, \quad (5.4)$$

де P_A и P_E – равновесные парциальные реагирующих газов А и Е.

Парциальные давления твердых веществ при данной температуре стали и не зависят от массы твердых веществ. Поэтому они не входят в уравнение константы равновесия.

Для обратимых реакций разложения, например,



константа равновесия равна

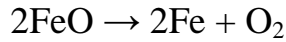
$$K_p = P_{CO_2},$$

где P_{CO_2} – давление оксида углерода (IV), который находится в равновесии с карбонатом кальция.

P_{CO_2} – называется давлением (упругостью) диссоциации карбоната кальция. Температура, при которой давление (упругость) диссоциации

карбоната равно внешнему давлению ($1,013 \cdot 10^5$ Па), называется температурой разложения карбоната кальция.

Термическое разложение оксидов, например, FeO, протекает по уравнению



и константа равновесия реакции равна

$$K_p = P_{\text{O}_2},$$

где P_{O_2} - давление кислорода, находящегося в равновесии с оксидом железа (II) и называется давлением (упругостью) диссоциации оксида железа (II).

Температура, при которой упругость диссоциации оксида равно внешнему давлению, называется температурой разложения оксида.

Часто концентрация (особенно при реакциях между твердыми веществами, или твердыми и жидкими) выражается через мольные доли - N . Мольная доля данного вещества (N_i) равен отношению числа моль данного вещества (n_i) к общему числу моль всех компонентов в системе ($\sum n_i$)

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

В таком случае константу равновесия выражают через мольные доли реагирующих веществ:

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}, \quad (5.5)$$

где N_A , N_B , N_E и N_D мольные доли начальных (исходных) и конечных (продуктов) веществ. Мольная доля безразмерная величина.

Если при прохождении реакции не происходит изменения моль газообразных веществ, то

$$K_c = K_p = K_N.$$

Для реакций, сопровождающихся изменением числа моль газообразных веществ, численные значения констант равновесия, выраженные различными способами, различаются. Связь между ними легко, используя уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси идеальных газов:

$$P_i = C_iRT;$$

$$P_i = N_iP_{\text{общ.}}, \quad (5.6)$$

где P_i – парциальное давление данного газа, Па; $P_{\text{общ.}}$ – общее давление в системе, Па; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; C_i и N_i – концентрация (моль/м³) и мольная доля соответственно.

Учитывая (5.6), получаем соотношение

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N(P_{\text{заг.}})^{\Delta n}, \quad (5.7)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ в реакции ($\Delta n = n_2 - n_1$, где n_1 – число моль исходных газообразных веществ; n_2 – число моль конечных газообразных веществ реакции).

Числовое значение константы равновесия зависит от химической природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации (P , N) реагирующих веществ. K_N зависит от общего давления в системе.

При смешивании всех реагирующих веществ (начальных и конечных) протекание реакции может происходить в сторону образования продуктов реакции или в сторону образования исходных веществ. Численное значение константы равновесия является мерой (критерием) термодинамической вероятности той или иной реакции.

Анализируя уравнения (5.1-5.5), можно сделать вывод: чем больше величина константы равновесия, тем больше концентрация (P , N) продуктов реакции, по сравнению с исходными веществами, то есть тем больше равновесие реакции смещено вправо. И наоборот: если концентрации

исходных и конечных веществ одинаковы (то есть смещение реакции не происходит), константа равновесия равна единице.

Таким образом, при определении направления химической реакции можно пользоваться правилом:

- если $K > 1$, то самопроизвольно протекает прямая реакция, при $K \geq 10^5$ - прямая реакция проходит на 100%;

- если $K < 1$, то самопроизвольно проходит обратная реакция, при $K \leq 10^{-5}$ - обратная реакции проходит на 100%;

- если $K = 1$, скорости прямой и обратной реакций одинаковы и с любой стороны (от выходных или от конечных веществ) реакция проходит на 50%.

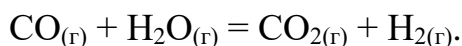
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Константа равновесия показывает отношение концентраций (парциальных давлений, мольных долей) конечных и исходных веществ и за ее величине судят о степени преобразования исходных веществ в продукты, получение которых является конечной целью металлургических процессов.

Рассмотрим примеры определения выхода продуктов для различных типов реакций.

Гомогенные реакции.

Гомогенной называется реакция, в которой все реагирующие вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии, например,



Константа равновесия этой реакции определяется уравнением

$$K_p = \frac{P_{ур,CO_2} \cdot P_{ур,H_2}}{P_{ур,CO} \cdot P_{ур,H_2O}} \quad (5.8)$$

и ее значение при 298 К равно примерно $1 \cdot 10^5$.

Чтобы найти равновесные парциальные давления реагирующих веществ составим табл. 5.1, в которой определим число моль реагирующих веществ в различные моменты реакции. Число моль взятых для реакции веществ может быть произвольным. Для упрощения расчетов возьмем по 10 моль CO и H₂O.

Таблица 5.1

*Соотношение моль реагирующих веществ в различные моменты
реакции*

	Число моль в системе			
	CO	H ₂ O	CO	H ₂
Взято для реакции	10	10	-	-
Образовалось при реакции	-	-	×	×
прореагировало	×	×	-	-
Осталось в состоянии равновесия	10-×	10-×	×	×

Общее количество моль реагирующих веществ в состоянии равновесия равно $\sum n_i = 10-x + 10-x + x + x = 20$,

а парциальные давления каждой из реагирующих веществ составляют:

$$P_{ур.,CO} = N_{CO} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{CO}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{10-x}{20} \cdot P_{общ.};$$

$$P_{ур.,H_2O} = N_{H_2O} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{H_2O}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{10-x}{20} \cdot P_{общ.};$$

$$P_{ур.,CO_2} = N_{CO_2} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{x}{20} \cdot P_{общ.};$$

$$P_{ур.,H_2} = N_{H_2} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{H_2}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{x}{20} \cdot P_{общ.}$$

Подставив равновесные давления веществ в уравнение (5.8), определим количество моль прореагировавших веществ (x):

$$K_p = \frac{x \cdot P_{\text{общ.}} \cdot x \cdot P_{\text{общ.}} \cdot 20 \cdot 20}{20 \cdot 20 (10-x) P_{\text{общ.}} (10-x) P_{\text{общ.}}} = 1 \cdot 10^5;$$

$$K_p = \frac{x^2}{(10-x)^2} = 1 \cdot 10^5;$$

$$x^2 = 1 \cdot 10^5 (10-x)^2 = 1 \cdot 10^5 (x^2 - 20x + 100);$$

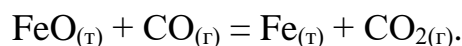
$$\frac{x^2}{1 \cdot 10^5} = x^2 - 20x + 100 = 0;$$

$$x = \frac{20 \pm \sqrt{400 - 400}}{2} = 10.$$

Следовательно, реакция при 298 К протекает на 100%, потому что с 10 моль исходных веществ все 10 моль превратились в продукты реакции.

Гетерогенные реакции.

Гетерогенной называется реакция, в которой реагирующие вещества находятся в разном агрегатном состоянии, например



Как уже указывалось, константа подобной реакции описывается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{ур.}, \text{CO}_2}}{P_{\text{ур.}, \text{CO}}} = 2 \text{ (при 800 К)}. \quad (5.9)$$

Таблица 5.2

Соотношение моль реагирующих веществ в различные моменты
реакции

	Число моль в системе			
	FeO	CO	Fe	CO ₂
Взято для реакции	10	10	-	-
Образовалось при	-	-	×	×

реакции				
прореагировало	×	×	-	-
Осталось в состоянии равновесия	10-×	10-×	×	×

Рассуждая аналогично предыдущему, получаем

$$\sum n_i = 10 - x + x = 10;$$

$$P_{ур.,CO} = N_{CO} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{CO}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{10-x}{20} \cdot P_{общ.};$$

$$P_{ур.,CO_2} = N_{CO_2} \cdot P_{общ.} = \frac{n_{CO_2}}{\sum n_i} \cdot P_{общ.} = \frac{x}{20} \cdot P_{общ.};$$

$$K_p = \frac{x \cdot P_{общ.} \cdot 10}{10 \cdot (10-x) P_{общ.}} = \frac{x}{10-x} = 2;$$

$$x = 20 - 2x; \quad 3x = 20; \quad x = 6,67.$$

Итак реакция при 800 К проходит на 66,7%, так как с 10 моль исходных веществ прореагировало по 6,67 моль.

Надо предостеречь от ошибочных выводов, заключающихся в том, что положительная величина ΔG_T^0 или малые значения K_p ($K_p < 1$) означают полную невозможность протекания реакции в прямом направлении и получения технологически приемлемого выхода продуктов реакции. В таблице 5.3 приведен выход продуктов рассмотренной выше гомогенной реакции при различных значениях констант равновесия.

Таблица 5.3

Выход продуктов реакции в зависимости от константы равновесия

$K_{ривн}$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^1$	1	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Вихід, %	1000,00	99,99	99,90	99,00	90,90	50,00	9,09	0,99	0,10	0,01	0,00

Кроме того, в ряде случаев и при малых значениях константы равновесия удастся подобрать условия проведения реакции (температуру,

давление, соотношение реагентов и т.д.) такими, что можно получить практически удовлетворительные результаты.

СМЕЩЕНИЕ СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ.

ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Равновесие является динамическим процессом, потому что оно обусловлено одновременным протеканием процессов в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

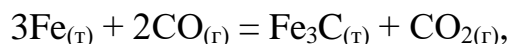
Изменение одного из факторов, определяющих равновесное состояние, нарушает равновесие. Впоследствии система самопроизвольно, без затраты работы, переходит из неравновесного состояния в равновесное.

Направление перехода системы из неравновесного состояния в равновесное, то есть смещение равновесия в зависимости от изменения внешних условий, определяется **принципом Ле-Шателье: если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии равновесия, то равновесие смещается в направлении того процесса, который противодействует сделанным изменениям.**

При повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, протекающего с поглощением теплоты, а при снижении температуры - в сторону процесса, протекающего с выделением теплоты.

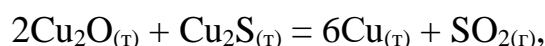
При увеличении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема, то есть в сторону образования меньшего числа моль газов, а при уменьшении давления - в сторону образования большего числа моль газов.

При увеличении концентрации одной из начальных (исходных) веществ равновесие смещается в сторону образования конечных веществ (продуктов), а при уменьшении концентрации исходного вещества - в сторону образования исходных веществ. Например, для реакции получения карбида железа.



проходящей с выделением теплоты ($\Delta H_{298}^0 = -149,84$ кДж) при повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, протекающего с поглощением теплоты, то есть слева. Повышение общего давления смещает равновесие реакции в сторону образования CO_2 , то есть справа и наоборот.

Для реакции получения меди



что происходит с поглощением теплоты ($\Delta H_{298}^0 = 128,96$ кДж), повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермической процесса, то есть справа. Увеличение общего давления смещает реакцию в сторону меньшего числа моль газов, то есть слева и наоборот.

Если число моль газообразных веществ в исходных и конечных продуктах одинаковое, изменение давления не приведет к смещению равновесия реакции.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ РЕАКЦИИ

Принцип Ле-Шателье позволяет лишь качественно судить о влиянии температуры на смещение равновесия реакции. Определить влияние температуры на величину константы равновесия можно по **уравнению изобары**, которое было найдено Гиббсом в 1879 году и нашло широкое применение благодаря трудам Вант-Гоффа. Это уравнение выражает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении и имеет вид.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}, \quad (5.10)$$

где ΔH_T - тепловой эффект реакции, Дж; T - температура, К;
 R - универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К); K_p - константа
 равновесия реакции.

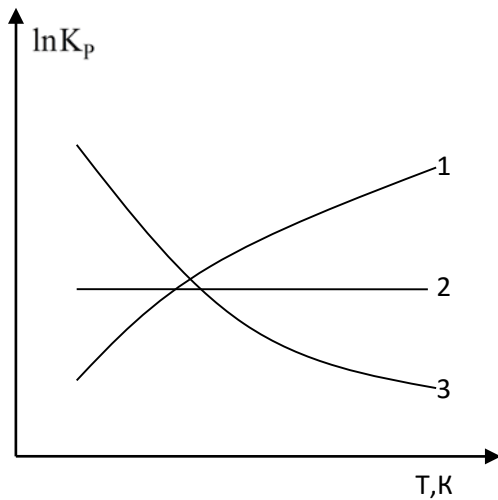


Рис. 5.1. Зависимость $\ln K_p$ от температуры:

1. $\Delta H > 0$;
2. $\Delta H = 0$
3. $\Delta H < 0$

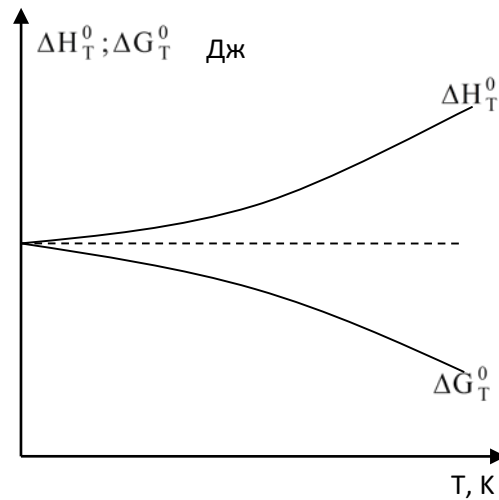


Рис. 5.2. Зависимость ΔH_T^0 и ΔG_T^0 от температуры

Из уравнения изобары значит, что влияние температуры на величину константы равновесия зависит от знака и величины теплового эффекта реакции. Действительно, если реакция проходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то повышение температуры сопровождается увеличением величины константы равновесия.

Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) повышение температуры приводит к уменьшению константы равновесия. Если $\Delta H = 0$, температура на величину константы равновесия не влияет (рис. 5.1).

Для практических количественных вычислений надо знать величины констант равновесия при различных температурах. Поэтому уравнение

изобары (5.10) следует интегрировать. При интегрировании в пределах температур от 0 до T для случаев, когда тепловой эффект зависит от температуры (что имеет место почти всегда) получим уравнение

$$\ln K_{p,T} = -\frac{V\Delta H_o^\circ}{RT} + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT^2} \cdot dT + B,$$

где B - постоянная интегрирования, расчеты которой требуют дополнительных постулатов, которые не могут быть получены на основе первого и второго законов термодинамики.

Эти постулаты получили название тепловой теоремы Нернста или третьего закона термодинамики.

РАСЧЕТЫ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В теоретических расчетах и на практике обычно определяют как константы равновесия при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), так и константы равновесия при любой температуре.

Константу равновесия при 298 K ($K_{p,298}$) можно определить, исходя из уравнения изотермы реакции Вант-Гоффа

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3RT}.$$

Можно определить $K_{p,298}$ и путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, стандартные константы равновесия которых известны. В данном случае правило определения константы равновесия имеет вид:

Если бы $X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI$;

то $\lg K_{p,298,x} = \pm m \lg K_{p,298,I} \pm n \lg K_{p,298,II} \pm \dots \pm i \lg K_{p,298,I}$,

где X - базовое уравнение, для которого надо определить $K_{p,298,x}$;
I, II, ..., I - вспомогательные реакции, стандартные константы равновесия

которых $\lg K_{p,298,i}$ и т.д.) известны; m, n, \dots, i -коэффициенты при вспомогательных реакциях.

Определение констант равновесия реакций при любой температуре основано на применении уравнений изотермы реакции Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца в виде:

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,3RT};$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T - T\Delta S_T.$$

При определении ΔH_T и ΔS_T можно воспользоваться эмпирическим температурным рядом теплоемкости (3.8; 4.9). В этом случае получим уравнение Темкина-Шварцмана

$$\lg K_{p,T} = -\frac{V\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}).$$

Если определять ΔH_T и ΔS_T с помощью функций теплосодержания и приведенной энергии Гиббса, получим уравнение

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta(H_{298}^\circ - H_0^\circ)}{2,3RT} + \frac{1}{2,3R} \Delta \left(-\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right).$$

Можно рассчитать константу равновесия прямым методом по уравнениям (5.1; 5.2), определив экспериментально равновесные концентрации (парциальные давления) реагирующих веществ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Привести методы расчетов тепловых эффектов реакций.
2. Сформулировать закон Гесса и следствия из закона Гесса.
3. Выведите все возможные соотношения между термодинамическими функциями H, U, G, F, S .
4. В чем заключается смысл второго закона термодинамики?

5. Что характеризуют термодинамические потенциалы? Для решения каких вопросов они используются?

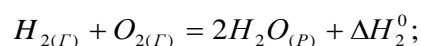
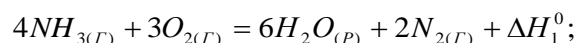
6. Какие величины входят в уравнения изотермы химической реакции?

7. 10 г водорода находится под давлением 0,5 МПа при 0⁰С. После расширения ($p = \text{const}$) газ занял объем 50л. Определить выполненную работу, количество полученной газом теплоты и изменение внутренней энергии (теплоемкость водорода $C_p = 29,3$ Дж / (моль К)).

8. Определить количество теплоты, необходимое для нагрева 100 г CO₂ от 20 до 120⁰ С при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$, если

$$C_p = 7,00 + 0,0071T - 0,186 \cdot 10^{-5}T^2.$$

9. Определить тепловой эффект реакции образования NH₃ из простых веществ при стандартных условиях с тепловыми эффектами реакций:



$$\Delta H_1^0 = 1530,28 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_2^0 = -571,68 \text{ кДж}.$$

10. При переходе 2,7 кг воды в пар при $T_{\text{кип}} = 373$ К, вычислить изменение ΔU , ΔH , ΔS , ΔG (при $P = \text{const}$), ΔF (при $V = \text{const}$) и работу расширения

А

$$(\Delta H_{\text{вип.}(H_2O)}^0 = 2261 \cdot 10^3 \text{ Дж / кг}).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение теплоты гидратообразования калориметрическим методом

Ход работы: Работа выполняется в калориметре. Выполнение эксперимента идет в два этапа.

Опыт № 1.

1. Взвесить 5 г соли KNO_3 с точностью до 0,01 г.
2. В сосуд Дьюара залить 300 мл дистиллированной воды, опустить термометр, мешалку и определить температуру в течение 5 мин. с интервалом 30 сек.
3. В воду, находящуюся в сосуде Дьюара, внести соль KNO_3 , быстро закрыть сосуд и снова сделать измерение температуры в течение 5 мин. через каждые 30 сек. (Наблюдать скачок температуры).
4. Построить график изменения температуры от времени.
5. Определить изменение температуры графическим путем.
6. Рассчитать постоянную калориметра, считая, что тепловой эффект растворения $\Delta H_{\text{KNO}_3} = 35,62 \text{ кДж / моль} - (8,4 \text{ ккал / моль})$ по уравнению:

$$C_k = \frac{\Delta H \cdot g}{M \cdot \Delta t} - 0,3$$

где C_k - постоянная калориметра,

ΔH - теплота растворения (8,4 ккал / моль или 35,62 кДж / моль)

g - навеска соли, г

M - молекулярная масса KNO_3 ;

Δt - найденное изменение температуры по графику;

0,3 - навеска воды, залитой в калориметр, кг.

Опыт № 2.

Определение теплоты гидратообразования.

1. Взвесить соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 8 г с точностью до 0,01 г.
2. В сосуд Дьюара залить 300 мл дистиллированной воды, определить температуру в течение 5 мин с интервалом 30 сек.
3. Внести в сосуд навеску соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и определить изменение температуры в течение 5 мин с интервалом 30 сек.
4. Построить график в координатах время-температура и найти Δt .
5. Определить тепловой эффект растворения соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по формуле:

$$\Delta H_2 = \frac{(0,3 + C_k)M\Delta t}{g}$$

Обозначения соответствуют приведенным выше.

6. Взять навеску безводной соли CuSO_4 5 г с точностью до 0,01 г и повторить операции, описанные в пунктах 2, 3, 4 и 5 этого раздела (ΔH_1).

7. Определить теплоту гидратообразования кристаллогидрата по найденным тепловым эффектам в п. 5 и п. 6 согласно закону Гесса.

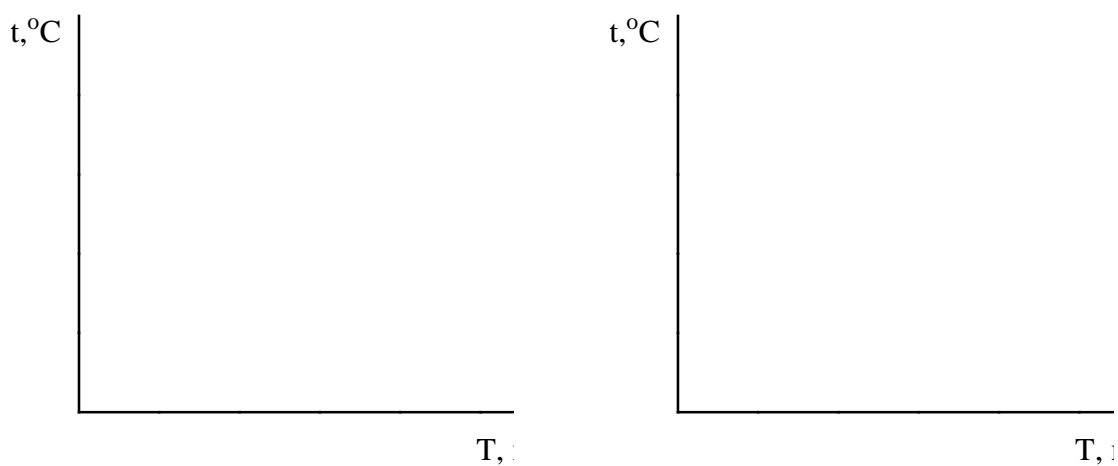
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

где ΔH_1 - теплота растворения безводной соли,

ΔH_2 - теплота растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

ΔH_3 - теплота гидратообразования которую необходимо найти (ΔH можно выразить в ккал / моль или кДж / моль).

Графическое определение изменения температуры



$C_k =$

$\Delta H_1 =$

$\Delta H_2 =$

$\Delta H_3 =$

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. *Химическая термодинамика - это отрасль науки, изучающая:*

- A. Преобразование различных видов энергии в форме теплоты и работы.
- B. Способы перехода теплоты от одного тела к другому;
- C. Взаимные преобразования различных видов энергии;
- D. Взаимные преобразования теплоты и работы;

2. *Химическая термодинамика изучает:*

- A. Тепловые эффекты, направления и равновесия химических процессов.
- B. Механизмы протекания реакций;
- C. Скорость химических реакций и равновесия;

3. *Химическая термодинамика базируется:*

- A. В трех основных законах (началах)
- B. В различных законах и уравнениях физики;
- C. На двух основных законах (началах)
- D. На пяти основных законах (началах).

4. *Термодинамическая система - это:*

- A. Совокупность материальных объектов, отделенных от окружающей среды.
- B. Определенная последовательность соединения составных частей;
- C. Устройство, позволяющее преобразовывать теплоту в работу;
- D. Совокупность материальных и нематериальных объектов;
- E. Совокупность материальных объектов и окружающей среды;

5. *В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы делятся на:*

- A. Изолированные, открытые и закрытые.
- B. Одно-, двух-, трехкомпонентные;
- C. Гомогенные и гетерогенные;
- D. Экзогенные и эндогенные;
- E. Равновесные и неравновесные;

6. Изолированная система - это:

- A. Система, не обменивается ни веществом, ни энергией с окружающей средой;
- B. Система, отделена от окружающей среды;
- C. Система, не обменивается веществом с окружающей средой;
- D. Система, не обменивается теплотой с окружающей средой.

7. Закрытая система - это:

- A. Система, обменивается с окружающей средой только энергией.
- B. Система - изолированная от окружающей среды;
- C. Система, не обменивается ни теплотой, ни работой с окружающей средой;
- D. Система, не обменивается энергией и веществом с окружающей средой;

8. Открытая система - это:

- A. Система, обменивается с окружающей средой и массой и энергией;
- B. Система, в которой протекают обменные реакции с окружающей средой;
- C. Система, обменивается с окружающей средой веществом;
- D. Система, в которой открыт доступ со стороны окружающей среды.

9. Чаще всего в технологии фармацевтических препаратов поддерживают постоянными температуру и давление. Как называется этот процесс?

- A. изобарно – изотермический;
- B. изохорный – изотермический;
- C. изобарный;
- D. изохорный;
- E. изотермический.

10. В технологии фармацевтических препаратов важную роль играют: давление, температура, концентрация. Повышение температуры, которого из процессов убыстряет его?

- A. эндотермического;
- B. экзотермического;
- C. адиабатического;
- D. изохорного;
- E. изобарного.

11. Химические процессы сопровождаются тепловыми эффектами, которые подчиняются такому закону: «Тепловой эффект реакции не зависит от пути, протекания процесса, а определяется начальным и конечным состояниями системы». Это:

- A. закон Гесса;
- B. закон Генри;
- C. закон действующих масс;
- D. закон Нернста;
- E. закон Авогадро.

12. Энтропия системы уменьшается в процессе:

- A. полимеризации;
- B. плавления;
- C. испарения;
- D. сублимации;
- E. диссоциации.

13. Какой термодинамический потенциал нужно выбрать как критерий самопроизвольного протекания реакций, если она протекает в закрытом автоклаве при постоянной температуре?

- A. энергию Гельмгольца;
- B. энергию Гиббса;
- C. внутреннюю энергию;
- D. энтропию;
- E. энтальпию.

14. В изолированных системах самопроизвольно могут протекать лишь такие процессы, при которых энтропия:

- A. увеличивается;
- B. уменьшается;
- C. $S=0$;
- D. постоянная величина;
- E. $S=S_{\min}$.

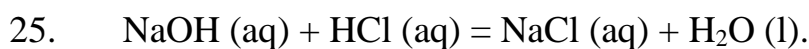
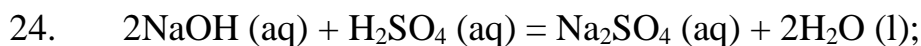
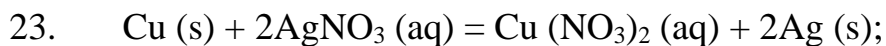
15. Первый закон термодинамики позволяет:

- A. Определить возможность протекания процесса;
- B. Оценить энергетические характеристики процесса;
- C. Определить направления процесса;
- D. Определить изменение процесса;
- E. Рассчитать равновесное состояние системы.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Вычислить тепловые эффекты следующих химических реакций в растворах при температуре 298 К через стандартные энтальпии образования химических соединений и ионов.

1. $3\text{Cu (s)} + 8\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Cu (NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{NO (g)} + 4\text{H}_2\text{O (l)}$;
2. $2\text{As (s)} + 5\text{Cl}_2 \text{ (g)} + 8\text{H}_2\text{O (l)} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ (aq)} + 10\text{HCl (l)}$;
3. $\text{NO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} + 2\text{NaOH (aq)} = 2\text{NaNO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$;
4. $2\text{HNO}_2 \text{ (aq)} + 2\text{HI (aq)} = \text{I}_2 \text{ (s)} + 2\text{NO (s)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$;
5. $\text{Ag (s)} + \text{FeCl}_3 \text{ (aq)} = \text{AgCl (s)} + \text{FeCl}_2 \text{ (aq)}$;
6. $\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{NO (g)}$;
7. $3\text{P (s)} + 5\text{HNO}_3 \text{ (aq)} + 2\text{H}_2\text{O (l)} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (aq)} + 5\text{NO (g)}$;
8. $2\text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} = \text{HNO}_3 \text{ (aq)} + \text{HNO}_2 \text{ (aq)}$;
9. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (aq)} + 6\text{HCl (aq)} = 2\text{AlCl (aq)} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$;
10. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} + \text{Ca (OH)}_2 \text{ (s)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)} + 2\text{NaOH (aq)}$;
11. $3\text{Hg (l)} + 8\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Hg (NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 2\text{NO (g)} + 4\text{H}_2\text{O (l)}$;
12. $2\text{NaOH (aq)} + \text{Hg (NO}_3)_2 \text{ (aq)} = 2\text{NaNO}_3 \text{ (aq)} + \text{HgO (s)} + \text{H}_2\text{O (l)}$;
13. $\text{CaSO}_4 \text{ (s)} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$;
14. $2\text{KMnO}_4 \text{ (aq)} + 16 \text{HCl (aq)} = 2\text{KCl (aq)} + 2 \text{MnCl}_2 \text{ (aq)} + 8 \text{H}_2\text{O (l)} + 5 \text{Cl}_2 \text{ (g)}$;
15. $10\text{FeSO}_4 \text{ (aq)} + 2\text{KMnO}_4 \text{ (aq)} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = 5\text{Fe}_2 \text{ (SO}_4)_3 \text{ (aq)} + 2\text{MnSO}_4 \text{ (aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + 8\text{H}_2\text{O (l)}$;
16. $\text{Cu (s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = \text{CuSO}_4 \text{ (aq)} + \text{SO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$;
17. $\text{I}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} = 2\text{HI (aq)} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$;
18. $2\text{HMnO}_4 \text{ (aq)} + 5\text{HNO}_2 \text{ (aq)} = 2\text{Mn(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{HNO}_3 \text{ (aq)} + 3\text{H}_2\text{O (l)}$;
19. $2\text{NO}_2 \text{ (g)} + 2\text{NaOH (aq)} = \text{NaNO}_3 \text{ (aq)} + \text{NaNO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$;
20. $\text{MnO}_2 \text{ (s)} + 4\text{HCl (aq)} = \text{MnCl}_2 \text{ (aq)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)}$;
21. $3\text{Fe(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + 4\text{HNO}_3 \text{ (aq)} = 3\text{Fe(NO}_3)_3 \text{ (aq)} + \text{NO (g)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$;
22. $2\text{Li (s)} + \text{CuSO}_3 \text{ (aq)} = \text{Li}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{Cu (s)}$;



26. Мальтоза (дисахарид) может быть гидролизован на 2 молекулы глюкозы (моносахариды) в соответствии с уравнением:

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

28. Водород объемом 0,05 м³ нагревается от 273 до 373 К, при росте давления от 101,3 до 506,5 кПа. Найти изменение внутренней энергии и энтропии, считая газ идеальным.

29. Какой конечном объемом соответствует изменение энтропии 80,3 Дж / (моль • К) в процессе изотермического расширения 2 моль идеального газа занимает объем 0,042 м³.

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

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

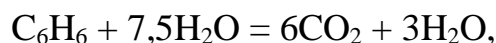
32. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 12 кг кислорода от 290 до 233 К с повышением давления от 101,3 до 607,8 кПа, если молярная теплоемкость кислорода $31,46 + 3,89 \cdot 10^{-3}T$ Дж / (моль • К).

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решая задачу, следует записать кроме полной условия и короткое, где четко обозначить, к компонентам относится данная величина, до какого состояния, в каких единицах выражена величина, при необходимости перевести в систему СИ.

Задача 1.

Вычислить тепловой эффект реакции горения бензола:



если известны стандартные энтальпии образования.

Дано:

$$\Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_6} = -40,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta H^0_{\text{CO}_2} = -393,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -286 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Решение:

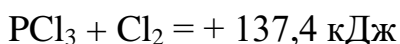
из следствия закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{вих.р-н}} = (\Delta H^0_{6\text{CO}_2} + \Delta H^0_{3\text{H}_2\text{O}}) - \\ &- (\Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_6} + \Delta H^0_{7,5\text{O}_2}) = [6(-393,6) + 3(286) - [-40,6 + 7,5 \cdot 0]] = 3180 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Задача 2.

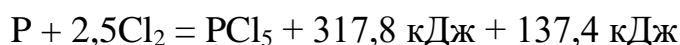
Определить теплоту образования PCl_5 , если известны тепловые эффекты реакций.

Дано:



Решение:

По закону Гесса можно составить данные термохимического уравнения:



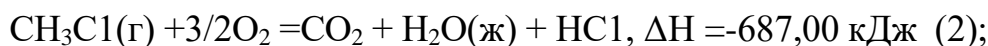
т.к. тепловой эффект реакции $Q = 455,2$ кДж

$$\Delta H^0_{PCl_5} = -455,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Задача 3.

Вычислите тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$, если при данной температуре известны тепловые эффекты таких реакций.

Дано:



Решение:

Чтобы получить искомое уравнение, выполняем соответствующие алгебраические действия с данными термохимическими уравнениями. Суммируем уравнения (1) и уравнения (3), умноженное на 2, от полученной суммы вычитаем уравнения (2) и (4). Аналогичные алгебраические действия выполняем и с тепловыми эффектами:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + 2\Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_4;$$

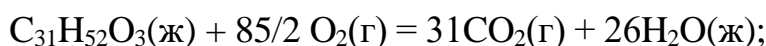
$$\Delta H_x = -890,31 + 2(-92,31) + 687,0 + 285,83 = -102,1 \text{ кДж/моль}$$

Задача 4.

Рассчитайте стандартную энтальпию образования витамина Е ($\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$), если при его сгорании в калориметрической бомбе при 298 К выделяется 39,14 кДж / г теплоты.

Решение:

Уравнение реакции сгорания имеет вид



$$\Delta n = 31 - 85/2 = -11,5$$

При $V = \text{const}$ $Q_v = \Delta U$:

$$\Delta U = -39,14 \cdot M_{C_{31}H_{52}O_3} = 39,14 \cdot 472,83 = -18506,6 \text{ кДж/моль.}$$

рассчитываем ΔH :

$$\Delta H = -18506,6 - 11,5 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -18535,1 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартную энтальпию образования витамина Е находим по первым выводом из закона Гесса, используя табличные данные для энтальпий образования H_2O и CO_2 :

$$\Delta H_{f(C_{31}H_{52}O_3)}^0 = 31\Delta H_{f(CO_2)}^0 + 26\Delta H_{f(H_2O)}^0 - \Delta H$$

$$\Delta H_{f(C_{31}H_{52}O_3)}^0 = 31(-393,51) + 36(-285,83) + 18535,1 = -1095,29 \text{ кДж/моль}$$

Задача 5.

Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур $0 \div 80^\circ C$ составляет $1,745 \text{ Дж} / (\text{г} \cdot \text{К})$. Молярная теплоемкость ацетилена в том же температурном интервале составляет $43,93 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. Тепловой эффект реакции $3C_2H_2(\text{г}) \rightarrow C_6H_6(\text{г})$ при стандартных условиях равна $-630,8 \text{ кДж}$. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при $75^\circ C$.

Решение.

Тепловой эффект при $75^\circ C$ вычисляем по уравнению Кирхгофа, учитывая, что средние теплоемкости веществ в исследуемом интервале температур считаются постоянными:

$$\Delta H_{t_2} = \Delta H_{t_1} + \Delta C_p \cdot \Delta t$$

$$\Delta H_{75} = \Delta H_{25} + (C_{p(C_6H_6)} - 3C_{p(C_2H_2)}) \cdot (75 - 25)$$

$$C_{p(C_6H_6)} = 1,745 \cdot M_{C_6H_6} = 1,745 \cdot 78 = 136,11 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{75} = -630,8 + (136,11 - 3 \cdot 43,93) \cdot (75 - 25) \cdot 10^{-3} = -630,6 \text{ кДж.}$$

Задача 6

Какое количество теплоты необходимо для того, чтобы 2 кг воды, взятых при $25^\circ C$, выпарить при $P = 1 \text{ атм}$?

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ кг}$$

$$t_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}; T_1 = 298 \text{ К} \quad t_2 = 127 \text{ }^\circ\text{C}; T_2 = 400 \text{ К}$$

$$\Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,59 \text{ кДж/моль} = 40,59 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$Q = ?$$

Решение.

Процесс состоит из двух стадий:

1 - нагрев воды от 298 К до температуры кипения при 1 атм, то есть до 373 К;

2 - испарение воды при 373 К и 1 атм.

Поскольку теплота испарения и теплоемкость в справочнике – в молях, следует рассчитать количество взятой воды в молях:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{2 \cdot 10^3}{18} = 111 \text{ моль}$$

$$Q = n \left(\int_{T_1}^{T_{\text{кип}}} C_P^{\text{pid}} dT + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исп}} \right)$$

Из справочника находим коэффициенты интерполяционного уравнения

$$C_P = a + bT + cT^2$$

и подставляем в уравнение для Q

	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{H}_2\text{O}_{373}^{\text{ж}}$	39,2	76,64	11,96

$$a = 39,2$$

$$b = 76,63 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 11,96 \cdot 10^{-6}$$

$$Q = 111 \cdot \left[\int_{298}^{373} (39,2 + 76,63 \cdot 10^{-3} T + 11,96 \cdot 10^{-6} T^2) dT + 40,59 \cdot 10^3 \right] =$$

$$= 111 \cdot \left[39,2(373 - 298) + \frac{76,63 \cdot 10^{-3}}{2} (373^2 - 298^2) + 11,96 \cdot 10^{-6} (373^3 - 298^3) + 40,59 \cdot 10^3 \right] = 5,0 \cdot 10^3 \text{ кДж}$$

Задача 7

При 298 К 100 грамм кислорода сжимается адиабатически от 8,2 л до 5,1 л. Определить конечную температуру, работу сжатия, изменение энтальпии.

Дано:

$$m(\text{O}_2) = 100 \text{ г}$$

$$T_1 = 298 \text{ К}$$

$$V_1 = 8,2 \text{ л} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$V_2 = 5,1 \text{ л} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$T_2 = ? \quad \Delta H = ? \quad W = ?$$

Решение.

Из таблицы выбираем уравнения для расчета работы для адиабатического процесса, исходя из данных в условии задачи.

Соответствующим уравнением будет следующее:

$$W = n \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{100}{32} = 3,1 \text{ моль}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$W = -4,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Конечную температуру находим, используя уравнение состояния

$$T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}; \quad T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma - 1}}{V_2^{\gamma - 1}} = 298 \left(\frac{8,2 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,4} = 360 \text{ К}$$

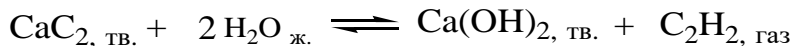
Изменение энтальпии не зависит от изменения давления или объема, а определяется только изменением температуры.

$$\text{Примем } C_p = \text{const} = R = 3,5 \cdot 8,31 = 29,1 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\text{заг}} dT = C_p^{\text{заг}} (T_2 - T_1) = 29,1 \cdot 3,1 (360 - 298) = 5,6 \text{ кДж}$$

Задача 8.

Вычислить тепловой эффект реакции



при 700 К: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме.

Решение.

Тепловой эффект реакции находим, используя уравнение Кирхгофа.

Решать двумя способами:

1. Без учета зависимости теплоемкости от температуры, то есть $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_p^0$

$$\Delta H_{700} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{700} \Delta C_p dT = \Delta H_{298} + \Delta C_p (700 - 298)$$

ΔH_{298} найдем из теплот образования, взятые из справочника.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \sum n_i \Delta H_{\text{прод}}^f - \sum n_i \Delta H_{\text{вих}}^f = \Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}^f + \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^f - \Delta H_{\text{CaC}_2}^f - 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}}}^f = \\ &= -985,12 + 226,75 - (-59,83) - 2(-285,83) = 126,9 \text{ кДж} = 126 \cdot 10^3 \text{ Дж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{p\text{Ca(OH)}_2}^0 + C_{p\text{C}_2\text{H}_2}^0 - C_{p\text{CaC}_2}^0 - 2C_{p\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= 87,49 + 43,93 - 62,72 - 2 \cdot 75,30 = -81,9 \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{700} = 126,9 \cdot 10^3 - 81,9(700 - 298) = 93,1 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Теплоты при постоянном давлении и при постоянном объеме связаны соотношением

$$Q_p = Q_v + W_{\text{расш.}}$$

$$\Delta H = \Delta U + W_{\text{расш.}}$$

$$\Delta U = \Delta H - W_{\text{расш.}} = \Delta H - \Delta n RT$$

Δn рассчитываем по реакции, учитывая только газообразные вещества

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta U = 93,1 \cdot 10^3 - 8,31 \cdot 700 = 87,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

2. С учетом зависимости теплоемкости от температуры.

Составим таблицу по справочным данным для конечных веществ и для начальных с учетом стехиометрических коэффициентов

вещество		$\Delta H_{f,298}$, Дж/моль	коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c^1 \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
Продукты	Ca(OH)_2	- 985,12	105,19	12,01	-19,00	-
	C_2H_2	+226,75	26,4	66,65	-	- 26,48
Входны е	CaC_2	- 59,83	68,62	11,88	- 8,66	-
	$2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2·285,83	2·39,02	2·76,64	-	2·11,96
		$\Delta H_{\text{реак.}} = 126,88$ кДж = $126,9 \cdot 10^3$ Дж	$\Delta a =$ -15,03	$\Delta b =$ - $6,5 \cdot 10^{-3}$	$\Delta c^1 = -$ $10,34 \cdot 10^5$	$\Delta c =$ $50,4 \cdot 10^{-6}$

Полученные величины подставляем в уравнение:

$$\Delta H_{700} = 126,9 \cdot 10^3 - 15,03(700 - 298) - 86,5 \cdot 10^{-3}(700^2 - 298^2) - \frac{50,4}{3} \cdot 10^{-6}(700^3 - 298^3) + 10,34 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298} \right) = 98,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Задача 9.

Рассчитать изменение энтропии при смешении 200 м³ азота при 700 К и 500 м³ гелия при $T = 300$ К по $P = 1$ атм.

Дано:

$$V(\text{N}_2) = 200 \text{ м}^3 ; V(\text{He}) = 500 \text{ м}^3 ;$$

$$T(\text{N}_2) = 700 \text{ К}; T(\text{He}) = 300 \text{ К}$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

$$\Delta S = ?$$

Решение.

Расчет ΔS смешения проводится по уравнению $\Delta S = -R \sum (n_i \ln x_i)$. Это уравнение можно использовать, если давление и температура обоих газов одинаковы. В данном случае давление равно, а температура при смешении газов выравнивается, поэтому необходимо найти температуру смеси ТХ. При смешении температура азота уменьшается, то есть азот передает какое-то количество теплоты гелию, а гелий принимает эту теплоту и повышает свою

температуру. По абсолютной величине количество теплоты одно и то же, но знаки различны, поэтому, чтобы составить уравнение теплового баланса, следует одну из теплот взять с обратным знаком, то есть $Q(N_2) = -Q(He)$

Примем $C_p = \text{const}$ и рассчитаем по классической теории. Молярная теплоемкость для двухатомных газов $C_p = 7/2 R$, для одноатомных $C_p = 5/2 R$, Дж/моль·К; $R = 8,31$ Дж/моль·К;

$$C_{p, N_2}^{заг} = n_{N_2} \cdot C_{p, N_2} = 3,48 \cdot 10^3 \cdot 29,1 = 101 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$C_{p, He}^{заг} = n_{He} \cdot C_{p, He} = 20,3 \cdot 10^3 \cdot 20,8 = 422 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$n_{He} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 500}{8,31 \cdot 300} = 20,3 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$n_{N_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 200}{8,31 \cdot 700} = 3,48 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$x_{He} = \frac{20,3 \cdot 10^3}{20,3 \cdot 10^3 + 3,48 \cdot 10^3} = 0,85$$

$$x_{N_2} = 1 - x_{He} = 0,15$$

$$Q(N_2) = \int_{700}^{T_x} C_p^{заг}(N_2) dT = C_p(N_2)(T_x - 700)$$

$$Q(He) = - \int_{300}^{T_x} C_p^{заг}(He) dT = -C_p^{о}(He)(T_x - 300)$$

$$101 \cdot 10^3 (T_x - 700) = -422 \cdot 10^3 (T_x - 300)$$

$$T_x = 377 \text{ К}$$

При выравнивании температур произошло изменение энтропии азота и гелия

$$\Delta S_{N_2} = \int_{700}^{T_x} \frac{C_p^{о}(N_2) dT}{T} = 101 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{700} = -62,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_{He} = \int_{300}^{T_x} \frac{C_p^{о}(He) dT}{T} = C_p^{о}(He) \ln \frac{T_x}{T_{He}} = 422 \cdot 10^3 \ln \frac{377}{300} = 530 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

Теперь рассчитываем изменение энтропии при смешении

$$\Delta S = -R(n_{N_2} \cdot \ln x_{N_2} + n_{He} \cdot \ln x_{He}) = -8,31 \cdot (3,48 \cdot 10^3 \ln 0,15 + 20,3 \cdot 10^3 \ln 0,85) = 82,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

Общее изменение энтропии системы равен сумме изменений энтропии всех стадий процесса

$$\Delta S = -62,5 \cdot 10^3 + 530 \cdot 10^3 + 82,3 \cdot 10^3 = 549 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$$

Задача 10.

Рассчитать ΔS реакции $2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ SO}_3$ при стандартных условиях. Можно сделать вывод о возможности окисления SO_2 кислородом при этих условиях?

Решение.

$$\Delta S_{\text{реак}} = \sum n_i S_{\text{прод}}^{\circ} - \sum n_i S_{\text{вих}}^{\circ} = 2S_{\text{SO}_3}^{\circ} - 2S_{\text{SO}_2}^{\circ} - S_{\text{O}_2}^{\circ}$$

Величины абсолютных значений энтропии берем из справочника

$$S_{\text{SO}_3}^{\circ} = 256,69 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$S_{\text{SO}_2}^{\circ} = 248,07 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \quad S_{\text{O}_2}^{\circ} = 205,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{реак}} = 2 \cdot 256,69 - 2 \cdot 248,07 - 205,04 = -187,8 \text{ Дж/К}$$

Полученное значение нельзя использовать для определения возможности процесса, поскольку реакция идет при стандартных условиях, то есть при P и $T = \text{const}$, а не в изолированной системе.

При P и $T = \text{const}$ следует рассчитать значения.

$$\Delta G_{\text{реак}}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{\text{прод}}^{\circ} - \sum n_i \Delta G_{\text{вих}}^{\circ} = 2 \cdot (-371,17) - 2 \cdot (300,21) = -141,9 \text{ кДж}$$

Поскольку изменение энергии Гиббса меньше нуля, следовательно, реакция при данных условиях пойдет в прямом направлении.

Задача 11.

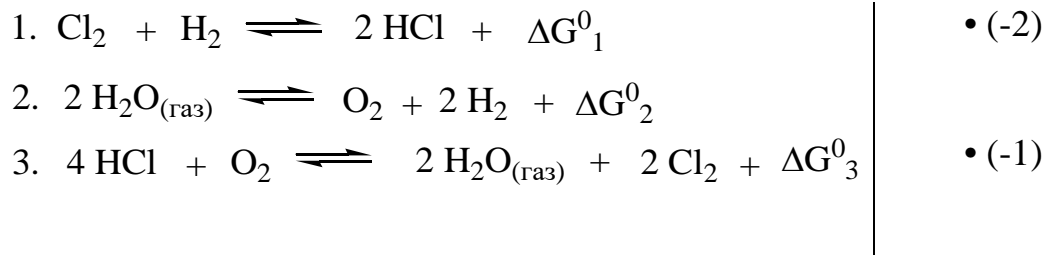
Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{ HCl}$

при 1000 К равна $2,67 \cdot 10^{10}$. При этой температуре и давлении 1 атм степень диссоциации водяного пара равна $2,52 \cdot 10^{-7}$. Определить константу равновесия реакции

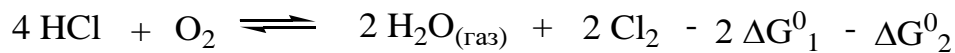


Решение.

Определяем константу равновесия реакции со значением ΔG^0 для этой реакции, которое найдем методом комбинирования



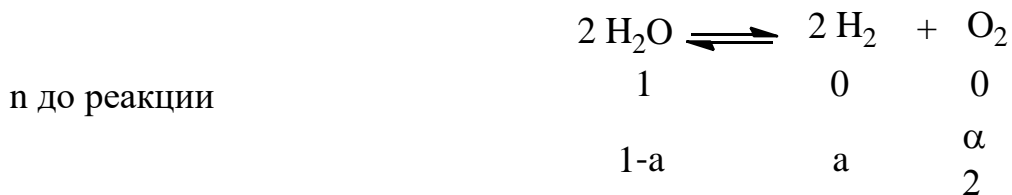
Комбинируя уравнения 1 и 2 необходимо получить уравнения 3. Для этого первое уравнение умножим на (-2), а второе на (-1). После чего составим левые и правые части полученных уравнений. Видим, что полученное уравнение аналогично уравнению 3:



Таким образом $\Delta G^0_3 = -2 \Delta G^0_1 - \Delta G^0_2$

По уравнению $\Delta G^0_{298} = -RT \ln K$

$$-RT \ln K_3 = 2RT \ln K_1 + RT \ln K_2 \Rightarrow K_3 = \frac{1}{K_1^2 K_2}$$



n равновесное

$$\Sigma n_{\text{уравн.}} = 1 + 0,5\alpha$$

$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$K_2 = K_n \left(\frac{P_{\text{заг}}}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} = \frac{\alpha^2 \cdot \alpha / 2}{(1-\alpha)^2} \cdot \frac{1}{(1+0,5\alpha)} = 810^{-21}$$

$$K_3 = \frac{1}{(2,67 \cdot 10^{10})^2 \cdot 8 \cdot 10^{-21}} = 0,176$$

Задача 12.

Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 360°C равен 0,015, а при 444°C равна 0,020. Найти среднее значение теплового эффекта реакции в этом интервале температур и рассчитать константу равновесия при 400°C .

Дано:

$$t_1 = 360^\circ\text{C}, T_1 = 633 \text{ K}; t_2 = 444^\circ\text{C}, T_2 = 717 \text{ K}; t_3 = 400^\circ\text{C}, T_3 = 673 \text{ K}$$

$$K_1 = 0,015; K_2 = 0,020; \Delta H = ? K_3 = ?$$

Решение.

Интеграция уравнения изобары при $\Delta H = \text{const}$ дает уравнение (1.27):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ звідки}$$

$$\Delta H = -\frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\ln \frac{0,020}{0,015}}{\frac{1}{717} - \frac{1}{633}} = 13,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

По этому же уравнению находим K_3 , используя найденное значение ΔH :

$$\ln \frac{K_3}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_3}{K_1} = -\frac{13,0 \cdot 10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{633} \right) = 0,147$$

$$\frac{K_3}{K_1} = e^{0,147} = 1,16$$

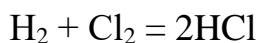
$$K_3 = K_1 \cdot 0,16 = 0,017$$

Задача 13.

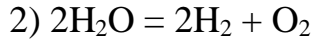
Определить тепловой эффект реакции:



при 1000 K, если известна зависимость $\lg K = f(T)$ для двух реакций:



$$\lg K_1 = \frac{9400}{T} - 1,353 \lg T + 5,0315$$



$$\lg K_2 = -\frac{24820}{T} + 3,130 \lg T - 0,301 \cdot 10^{-3} T - 4,397$$

Решение.

Сложная зависимость $\lg K = f(T)$ (нелинейная) говорит о зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

Для нахождения ДН используем уравнение изобары Вант Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \text{ отсюда } \Delta H = \left(\frac{d \ln K}{dT} \right) \cdot RT^2$$

Зависимость $\ln K = f(T)$ искомой реакции найдем методом комбинирования, воспользовавшись данными, полученными в задании 1, где

рассматривается эта же реакция. $-RT \ln K_3 = 2RT \ln K_1 + RT \ln K_2$ используем
 $\ln K_3 = -2 \ln K_1 - \ln K_2$

соотношение $\ln K = 2,3 \lg K$

$$\begin{aligned} \ln K_3 &= -2 \left(\frac{9400 \cdot 2,3}{T} - 1,353 \ln T + 5,0315 \cdot 2,3 \right) - \\ &- \left(-\frac{24820 \cdot 2,3}{T} + 3,130 \ln T - 0,301 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot T - 4,397 \cdot 2,3 \right) = \\ &= \frac{13846}{T} + 5,836 \ln T + 0,692 \cdot 10^{-3} T - 13,032 \end{aligned}$$

$$\frac{d \ln K_3}{dT} = -\frac{13846}{T^2} + \frac{5,836}{T} + 0,692 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H = \left(\frac{d \ln K_3}{dT} \right) \cdot RT^2 = -13846 \cdot R + 5,836 \cdot RT + 0,692 \cdot 10^{-3} \cdot RT^2 = -60,8 \text{ кДж}$$

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Chemical thermodynamics in pharmacy. (Хімічна термодинаміка у фармації). Навчальний посібник до практичних занять для студентів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А. Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, [та ін.].– Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 73 с.
2. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів: навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, [та ін.]. – Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 478 с.
3. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна, [та ін.]. – Запоріжжя: ЗДМУ, 2015. – 72 с.
4. Фізична та колоїдна хімія: збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський, [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
5. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. Фізична та колоїдна хімія: навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ». [Електронне видання]/ А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
7. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» заочної форми навчання / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак, [та ін.]. – Запоріжжя, 2017. – 73 с.

Дополнительная:

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - Київ: Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
5. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
7. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
8. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
9. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
10. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
11. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
12. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Москва: Высшая школа, 2001. – 527 с.

13. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.
14. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.
15. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.
16. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.
17. Физическая химия: Учебник. в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К.С. Краснова. - 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2001. - 512 с.
18. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третяков О. М., 2018. - 507 с.
19. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.