

**Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

«Вятский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра неорганической и физической химии

Ю.Н. Ушакова

Л.А. Калинина

Е.Г. Фоминых

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ
МНОГОВАРИАНТНЫХ ЗАДАЧ**

*Рекомендовано Ученым
советом ВятГУ в качестве
учебного пособия*

Киров 2009

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Вятского государственного университета
УДК 544 (07)
К 172

Рецензент:

ведущий научный сотрудник Института химической кинетики и горения СО
РАН, доктор физико-математических наук (02.00.04) М.П. Анисимов

Ушакова Ю.Н. Практикум по физической химии. Примеры решения
многовариантных задач: учебное пособие / Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина,
Е.Г. Фоминых. – Киров: Изд-во ВятГУ, 2009. – 94 с.

Предлагаемое учебное пособие – руководство по решению многовариантных
задач по курсу физической химии. По каждой теме изложены теоретические
основы и приведены примеры решения многовариантных задач. Данное
пособие служит основой для самостоятельной работы студентов дневной и
заочной форм обучения, способствует наиболее глубокому анализу и усвоению
теоретического материала при изучении соответствующих разделов курса,
формируют навыки решения прикладных задач.

Редактор Е.Г. Козвонина

Подписано в печать

Бумага офсетная

Заказ

Текст печатается с оригинала-макета, предоставленного авторами.

Усл. печ. л.

Печать копир

Бесплатно

610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

Оформление обложки, изготовление – ПРИП ВятГУ.

© Ю.Н. Ушакова, Л.А. Калинина, Е.Г. Фоминых, 2009

© Вятский государственный университет, 2009

ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

1. Основы термодинамики

Само название *термодинамика* указывает на происхождение этой науки, которая первоначально занималась изучением передачи теплоты. В дальнейшем помимо теплоты термодинамика стала рассматривать процессы взаимного превращения разных видов энергии. Кроме того, термодинамика изучает и может предсказать условия равновесия, а также направление и предел самопроизвольно идущего процесса.

1.1. Химическая термодинамика и ее особенности

Различают общую, техническую и химическую термодинамику. Общая термодинамика рассматривает фундаментальные основы науки и их приложение преимущественно к физическим явлениям. В технической термодинамике излагаются основные законы применительно к взаимному превращению теплоты и работы.

Химическая термодинамика позволяет применить законы и положения классической термодинамики к химическим и физико-химическим процессам.

Химическая термодинамика позволяет:

- рассчитать тепловой эффект процесса, на базе которого можно определить тепловой баланс технологического цикла, а затем и всего производства;
- определить возможность, направление и полноту протекания самопроизвольных процессов и условия равновесия;
- рассмотреть оптимальные условия проведения процесса и его изменения в зависимости от внешних условий, главным образом от температуры и давления.

1.2. Основные понятия и определения

Термодинамической системой называется тело или группа тел, находящихся во взаимодействии между собой и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой (границей). Системы бывают:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее состояние. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами и функциями.

Различают экстенсивные и интенсивные термодинамические параметры.

Экстенсивные параметры зависят от общего количества вещества в системе. К ним относятся: объем, масса, число молей n компонентов системы и др.

Интенсивные параметры не зависят от количества вещества в системе; к ним относятся температура, давление, мольная доля i -го компонента системы и др. Значения интенсивных параметров определяются в каждой точке системы: они могут быть одинаковыми во всей системе или изменяться от точки к точке в пределах одной системы.

Термодинамические параметры связаны между собой определенными соотношениями. По этой причине для характеристики состояния системы не обязательно фиксировать все параметры, а достаточно ограничиться некоторыми из них. Параметры, которые выбираются в качестве независимых переменных и которые определяют состояние системы, называют *параметрами состояния системы*. К параметрам состояния относят переменные величины,

которые непосредственно могут быть заданы и измерены: температура, объем, давление, относительное содержание компонентов. Уравнение, описывающее взаимосвязь параметров состояния, называется *уравнением состояния*.

К термодинамическим функциям относят переменные величины, зависящие от параметров состояния, которые не могут быть непосредственно измерены. Термодинамические функции разделяют на:

- *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено. К функциям состояния относятся: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) G и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца) F .
- *функции процесса*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

1) бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);

2) изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется следующим соотношением: $\int_1^2 df = f_2 - f_1 = \Delta f$, т.е. изменение функции состояния

не зависит от пути протекания процесса, а зависит от начального и конечного состояний;

3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

К функциям процесса относятся теплота (Q) и работа (A). Таким образом, теплота и работа – это два способа передачи энергии, но с различными формами перехода. Теплота – передача энергии за счет хаотического движения молекул от одной системы к другой. Работа – передача энергии за счет направленного движения молекул от системы к системе.

Функции процесса характеризуются следующими свойствами:

1) бесконечно малое изменение функции процесса описывается бесконечно малым приращением (обозначается δ);

2) бесконечно малое изменение функции процесса зависит от пути протекания

процесса: $\int_1^2 \delta A = A$ или $\int_1^2 \delta Q = Q$;

3) в результате любого циклического процесса происходит изменение функция

процесса: $\oint dA \neq 0$ или $\oint dQ \neq 0$.

Термодинамические переменные могут изменяться в некоторых пределах или оставаться постоянными. Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, а в обобщенном пространстве независимых термодинамических переменных, т.е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Все термодинамические свойства строго определены только в равновесных состояниях. Различают следующие состояния термодинамических систем:

- *стационарное*, когда независимые переменные постоянны в каждой точке, но в системе есть потоки (например, массы или энергии);
- *равновесное*, когда независимые переменные постоянны и нет потоков. При этом выделяют: *устойчивое* (стабильное) *состояние* - состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;
- *метастабильное* – состояние, обладает свойствами устойчивого состояния при конечной последовательности бесконечно малых воздействий, но некоторое малое воздействие может вызывать конечное изменение состояния, которое не исчезает при устранении этого воздействия;
- *неравновесное* (*неустойчивое, лабильное*) – предельное метастабильное состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

Любое изменение одного или нескольких параметров системы называют *термодинамическим процессом*. Различают обратимые, квазистатические, необратимые процессы.

- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;
- *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры изменяются с конечной скоростью, нарушающей условия для обратимых процессов.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на трех постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах).

1.3. Постулаты термодинамики

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:
любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц.

Второе исходное положение описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система A находится в тепловом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то система A и C также находятся в тепловом равновесии.

Второй постулат говорит о существовании особой переменной, характеризующей состояние теплового равновесия – температуры. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру.

Равенство температуры во всех частях системы, находящейся в равновесии, называют *нулевым началом* термодинамики.

1.4. Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики – есть выражение закона сохранения энергии, и устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или отданной в процессе, работой и изменением внутренней энергии.

Существует несколько формулировок первого начала:

- разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях;
- в любой изолированной системе запас внутренней энергии остается постоянным;
- невозможно получить работу без затраты энергии;
- теплота, сообщаемая системе, идет на приращение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой.

Таким образом, первое начало термодинамики можно представить в виде следующего математического выражения:

$$\delta q = dU + \delta A \quad (1)$$

или

$$q = \Delta U + A \quad (2)$$

Уравнение (1) можно представить в виде:

$$dU = \delta q - \delta A \quad (3)$$

на основании уравнения (3) формулировка первого начала термодинамики выглядит следующим образом:

изменение внутренней энергии системы является следствием передачи теплоты и совершения работы.

Существуют разные виды работы: механическая, электрическая, магнитная, поверхностная и др. Все виды работ, не связанные с изменением объема системы, вводят под определение полезной работы и обозначают $\delta A'$. С учетом этого дифференциальное выражение первого начала термодинамики можно представить в виде:

$$dU = \delta q - pdV - \delta A'_{\text{пол}} \quad (4)$$

В случае идеальных газов полезная работа отсутствует, т. е. $\delta A' = 0$ и уравнение (4) упрощается:

$$dU = \delta q - pdV . \quad (4a)$$

Равенства (1), (3) и (4) они фиксируют идентичность термодинамических изменений величины (δq) с изменением термодинамической функции состояния (dU) .

В формуле (1) только выражение для внутренней энергии является полным дифференциалом и, следовательно, функцией состояния, а сообщенная системе теплота δq и совершаемая ею работа δA не являются функциями состояния.

Работа расширения идеального газа при разных равновесных процессах выражается различными уравнениями, вытекающими из уравнения состояния. Приведем соответствующие уравнения для работы расширения при некоторых процессах.

Так для изохорных процессов, когда $dV = 0$ и $V = \text{const}$, по формуле (4a) получаем

$$\delta q = dU . \quad (5)$$

Равенство (5) означает, что теплота процесса равна изменению внутренней энергии, являющейся функцией состояния. Прирост внутренней энергии равен количеству перешедшей теплоты, а все формы работ, отличающиеся от работы расширения и определяемые величиной pV , запрещены.

Для изобарных процессов, когда $P = \text{const}$ и $dP = 0$ на основе первого начала термодинамики вместо уравнения (4а) можно написать

$$\delta q = dH . \quad (6)$$

Равенство (6) означает, что теплота процесса равна изменению энтальпии, т. е. прирост энтальпии равен количеству теплоты, перешедшей к системе при постоянном давлении.

Между внутренней энергией и энтальпией существует связь, выраженная уравнением:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT, \quad (7)$$

т.е. соотношение между внутренней энергией и энтальпией зависит от изменения числа молей газообразных веществ в процессе реакции. Для химических реакций в конденсированных средах (жидкость, твердое тело) различие между ΔH и ΔU несущественно – им обычно пренебрегают.

1.5. Теплоемкость

Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости*. Различают истинную и среднюю молярные теплоемкости. Истинная теплоемкость:

$$C = \frac{\delta q}{dT} . \quad (8)$$

Если нагревание происходит при постоянном объеме или давлении, то теплоемкость обозначают соответствующим нижним индексом:

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P . \quad (9)$$

Средняя молярная теплоемкость численно равна количеству теплоты, которое надо сообщить одному молю вещества, чтобы нагреть его на 1 К:

$$\bar{C}_m = \frac{q}{T_2 - T_1} . \quad (10)$$

Истинная и средняя теплоемкости связаны между собой:

$$C_m = \left(\lim_{T_2 - T_1 \rightarrow 0} \overline{C}_m \right), \quad \overline{C}_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_m dT. \quad (11)$$

Из определения (8) следует, что конечную теплоту, полученную системой при нагревании, можно рассчитать как интеграл:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (12)$$

Теплоемкость с учетом уравнений (5) и (6) можно связать с изменением внутренней энергии и энтальпии следующими уравнениями:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (13) \quad \text{и} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (14)$$

Из соотношения между внутренней энергией и энтальпией следует, что для моля идеального газа:

$$C_P - C_V = R.$$

Таким образом, разность ($C_P - C_V$) представляет собой работу изобарного расширения одного моля идеального газа при повышении температуры на один градус. Жидкость и твердые тела характеризуются незначительным увеличением объема при нагревании. Поэтому для конденсированных тел можно считать, что $C_P \approx C_V$.

1.6. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций

Любая химическая реакция сопровождается поглощением или выделением теплоты – тепловым эффектом. Определить тепловой эффект реакции можно по закону Гесса:

при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути протекания процесса.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции при $P, V = \text{const}$ равен изменению функции состояния. Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов с учетом их стехиометрических коэффициентов (ν_i):

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_{i,\text{прод}} \Delta H_{T,i,\text{прод}}^0 - \sum_i \nu_{i,\text{исх}} \Delta H_{T,i,\text{исх}}^0 . \quad (15)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии.

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_{i,\text{исх}} \Delta H_{\text{сгор},i,\text{исх}}^0 - \sum_i \nu_{i,\text{прод}} \Delta H_{\text{сгор},i,\text{прод}}^0 . \quad (16)$$

Стандартной энтальпией сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества до образования высших оксидов элементов или соединений этих элементов.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергией связи А-В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разделения образующихся частиц на бесконечное расстояние.

1.7. Зависимость тепловых эффектов от температуры (закон Кирхгофа)

Приведенные ранее расчеты тепловых эффектов на основе закона Гесса по теплоте образования и сгорания ограничены стандартными условиями. Для практических целей необходимо рассчитать тепловые эффекты при конкретных условиях, отличных от стандартных. К расчету тепловых эффектов при любой температуре можно перейти, используя закон Кирхгофа.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left(\frac{dH_2}{dT} \right) - \left(\frac{dH_1}{dT} \right) = C_{p_2} - C_{p_1} = \Delta C_p. \quad (17)$$

В этом уравнении величина ΔC_p - это разность молярных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Для вычисления теплового эффекта реакции при заданной температуре T необходимо проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (18)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (19)$$

При использовании истинных теплоемкостей необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры. В широком интервале температур зависимость теплоемкости веществ от температуры выражается в виде эмпирических уравнений:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}. \quad (20)$$

В этом случае по справочным таблицам [1-4] находятся коэффициенты a , b , c , c' для продуктов реакции и исходных веществ, вычисляются $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$, как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ. Далее зависимость

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (21)$$

подставляют под знак интеграла в уравнение (18) и производят расчет ΔH_T в соответствии с правилами интегрирования. В результате интегрирования получают следующее уравнение для расчета ΔH_T :

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (22)$$

При условии, если $\Delta C_p \neq f(T)$, величина ΔC_p является постоянной и может быть вынесена из-под знака интеграла уравнения (19)

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta C_p (T - 298). \quad (23)$$

Если в интервале температур $(T - 298)$ или $(298 - T)$ происходят фазовые превращения то уравнение (19) примет вид:

$$\Delta H_{T_2}^o - \Delta H_{T_1}^o = \sum \int_{T(298)}^{298(T)} \Delta C_p dT + \sum \Delta H_{\text{ф.н.}}, \quad (24)$$

где $\Delta H_{\text{ф.н.}}$ - теплота фазового перехода (кристаллизации, плавления, испарения, аллотропного превращения).

При отсутствии экспериментальных данных для оценки теплоемкости можно использовать *правило Дюлонга-Пти*, согласно которому теплоемкость твердых соединений C_V приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; при этом принимают, что для простых веществ они одинаковы и равны $25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 3R$ (исключение составляют легкие элементы). Для многих соединений выполняется приблизительное *правило Неймана-Коппа* (правило аддитивности) – теплоемкость C_p сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ. Мольные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей.

1.8. Второй закон термодинамики. Расчет изменения энтропии

Второй закон термодинамики устанавливает критерий направленности термодинамических процессов. Известно много формулировок второго закона термодинамики, которые эквивалентны друг другу.

Существует функция состояния – *энтропия* S , которая обладает следующим свойством:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (25)$$

где знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «больше» - к необратимым.

Для изолированных систем второй закон утверждает:

$$dS_{U,V} \geq 0, \quad (26)$$

т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума.

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на свойствах частных производных энтропии по термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad . \quad (27)$$

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении или объеме определяют по уравнениям:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}, \quad (28)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}. \quad (29)$$

Рассмотрим интегрирование уравнения (28) в граничных условиях.

- Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то урав. (28) принимает вид:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (30)$$

- Если теплоемкость зависит от температуры, то в урав. (28) вместо C_p необходимо подставить степенной ряд зависимости теплоемкости от температуры, т. е. урав. (21) и проинтегрировать:

$$\Delta S = \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b(T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta c'}{2}\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right). \quad (31)$$

- Если вещество испытывает фазовое превращение, то изменение энтропии при фазовом переходе вычисляется по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (32)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, $T_{\text{ф.п.}}$ – теплота и температура фазового перехода, соответственно.

- Если при нагревании или охлаждении вещество испытывает несколько фазовых превращений, то расчет изменения энтропии проводят по уравнению:

$$\Delta S = \sum \int \frac{\Delta C_p}{T} dT + \sum \Delta S_{\text{ф.п.}}. \quad (33)$$

1.9. Термодинамические потенциалы. Расчет изменения энергии Гиббса

Термодинамическими потенциалами, или *характеристическими функциями*, называют термодинамические функции, посредством которых и их производных по соответствующим независимым переменным (*естественным*) могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала: внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

Существует еще один термодинамический потенциал – это энтропия, который в условиях постоянства $U, V = \text{const}$ или $H, P = \text{const}$ является единственным возрастающим термодинамическим потенциалом. Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным уравнением термодинамики, которое объединяет первое и второе начала термодинамики. Это уравнение можно записать в следующих эквивалентных формах:

$$dU = TdS - PdV, \quad (34)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (35)$$

$$dF = -PdV - SdT, \quad (36)$$

$$dG = VdP - SdT, \quad (37)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + Rd \ln V, \quad (38)$$

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP = \frac{C_P}{T}dT - Rd \ln P. \quad (39)$$

Уравнения (34) - (39) записаны в упрощенном виде – для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Если принять, что в системе происходят химические реакции или система открыта, т.е. обменивается с окружением веществом и энергией, то необходимо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества вещества n .

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказать направление термодинамических процессов.

Любой термодинамический потенциал в самопроизвольных процессах при постоянстве естественных переменных уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	S=const, V=const	dU<0	dU=0, d ² U>0
H	S=const, P=const	dH<0	dH=0, d ² H>0
F	T=const, V=const	dF<0	dF=0, d ² F>0
G	T=const, P=const	dG<0	dG=0, d ² G>0
S	U=const, V = const	dS>0	dS=0, d ² S<0
S	H=const, P = const	dS>0	dS=0, d ² S<0

Расчет изменения функций в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим три из них на примере энергии Гиббса.

- По определению $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$. При этом можно рассматривать два способа расчета энергии Гиббса.

а) если $\Delta H \neq f(T)$ и $\Delta S \neq f(T)$, то тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования ($\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0$), а стандартное изменение энтропии – по абсолютным энтропиям участников реакции ($\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0$). Стандартные величины участников реакции рассчитываются с привлечением закона Гесса.

б) при условии, что $\Delta S_T^0 = f(T)$ расчет энергии Гиббса основан на уравнении:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT . \quad (40)$$

$$\Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S \cdot dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left(\int \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \right) \cdot dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left(\int \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}}{T} \cdot dT \right) \cdot dT .$$

$$\Delta G_{T_2}^0 - \Delta G_{T_1}^0 = -\Delta a T_2 \ln T_2 + \Delta a T_1 \ln T_1 + \Delta a T_2 - \Delta a T_1 - \frac{\Delta b T_2^2}{2} + \frac{\Delta b T_1^2}{2} - \frac{c}{2} \cdot \frac{T_2^3}{3} + \frac{c}{2} \cdot \frac{T_1^3}{3} - \frac{\Delta c'}{2 T_2} + \frac{\Delta c'}{2 T_1} - \left(\Delta S_{T_1} - \Delta a \ln T_1 - \Delta b T_1 - \frac{\Delta c T_1^2}{2} + \frac{\Delta c'}{2 T_1^2} \right) \cdot (T_2 - T_1) \quad (41)$$

- По определению $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$. Функции ΔH_T^0 и ΔS_T^0 рассчитываются с учетом их зависимости от температуры по уравнениям:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T_2}{298} + \Delta b (T_2 - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T_2^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{298^2} \right), \quad (42)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (43)$$

Затем полученные значения функций ΔH_T^0 и ΔS_T^0 подставляют в исходное уравнение для расчета ΔG_T^0 .

- По уравнению Темкина-Шварцмана. Вывод данного уравнения основывается на зависимости $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (44)$$

Эмпирические значения постоянных M_0, M_1, M_2, M_{-2} при заданной температуре находят в справочнике [1]. Величины $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ вычисляются, как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ. Коэффициенты a, b, c, c' для исходных веществ и конечных продуктов находят в справочных таблицах [1-4].

1.10. Химический потенциал

Полезная работа, в случае протекания химической реакции – это работа, связанная с изменением структуры вещества (разрыв одних связей, возникновение других, появление и исчезновение индивидуальных веществ и т.д.), то есть это работа химических сил, которые являются факторами интенсивности. Такие факторы называются химическими потенциалами

веществ (μ_i). Фактором емкости в случае химических превращений является число молей вещества (n_i). Таким образом, элементарная химическая работа выражается уравнением

$$\delta A' = -\sum_i \mu_i dn_i \quad (45)$$

Для расчета химического потенциала i -го вещества можно использовать любой термодинамический потенциал.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (46)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{i \neq j}} \quad (47)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (48)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{i \neq j}} \quad (49)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (50)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \quad (51)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (52)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (53)$$

Таким образом, химический потенциал i -го компонента есть частная производная любой функции состояния системы по числу молей i -го компонента при тех условиях, когда данная функция состояния становится термодинамическим потенциалом, и при условии, что число молей всех других компонентов, кроме i -го, постоянно.

Так как характеристические функции G , F , U , H представляют экстенсивные свойства системы, (то есть изменяются с изменением массы), то химический потенциал, согласно уравнениям (47, 49, 51, 53), является парциальной молярной величиной.

Для рассмотрения физического смысла химического потенциала решим уравнение (52) в граничных условиях, когда P , T величины постоянные:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i, \quad (54)$$

то есть энергия Гиббса есть однозначная, однородная, непрерывная функция массы. Следовательно, для решения урав. (54) можно применить теорему Эйлера.

$$G = n_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial G}{\partial n_2} + \dots = n_i \sum \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (55)$$

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = \sum n_i \mu_i \quad (56)$$

$$G = G_1 + G_2 + \dots = \sum G_i \quad (57)$$

Таким образом, на основании урав. (56, 57), химический потенциал есть доля свободной энергии, которую 1 моль i -го компонента вносит в общую свободную энергию всей системы.

Для вывода зависимости химического потенциала i -го компонента от парциального давления решим уравнение (52) в граничных условиях, когда T и n_i будут величинами постоянными.

$$dG = VdP, \quad (58)$$

Проведем преобразование урав. (58) в соответствии с физическим смыслом химического потенциала. Для этого заменим левую часть уравнения на величину $d\mu_i$, а правую часть преобразуем в соответствии с уравнением закона идеальных газов. Таким образом, получаем следующее уравнение

$$\int_1^2 d\mu_i = \int_1^2 RT d \ln P_i, \quad (59)$$

которое после интегрирования урав. (59) принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (60)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал – это та часть химического потенциала, которая не зависит от парциального давления i -го компонента.

Любые самопроизвольные процессы превращения веществ – будь то химическая реакция, агрегатные превращения, растворение и т.п. – идут в направлении от больших величин химических потенциалов к меньшим. В состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы одного и того же компонента, но в разных фазах, одинаковы и переход в прямом и обратном направлении процессов становится равновероятным.

1.11. Примеры решения задач

ЗАДАЧА 1

Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта ΔH_T^0 реакции А от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости $C_p^0 = f(T)$ возьмите из справочника [1, табл. 44]. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре Т. Постройте графики зависимости $\sum C_{p_{\text{прод}}}^0 = f(T)$, $\sum C_{p_{\text{исх}}}^0 = f(T)$, и $\Delta H_T^0 = f(T)$ в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$. Определите графически $(\partial \Delta H / \partial T)$ при температуре T_1 . Рассчитайте ΔC_p^0 реакции А при этой температуре.

Таблица 1

№ варианта	Реакция А	T, К	T ₁ , К
1	$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \leftrightarrow NH_3(g)$	1000	500

Для решения данной задачи в начале необходимо заполнить таблицу термодинамических свойств веществ, в соответствии с табличными данными справочника [1, табл. 44]:

Таблица 2

Вещество	n_i	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_p^0 = f(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$		
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
NH ₃	1	-45,94	192,66	-16,48	29,8	25,48	-1,67
$\sum n_{i,\text{прод}} \cdot \Phi_{i,\text{прод}}$		-45,94	192,66	-16,48	29,8	25,48	-1,67
H ₂	3/2	0	130,52	0	27,28	3,26	0,50
N ₂	1/2	0	191,50	0	27,88	4,27	-
$\sum n_{i,\text{исх}} \cdot \Phi_{i,\text{исх}}$		0	291,53	0	54,86	7,025	0,75
$\Delta \Phi_i$		-45,94	-98,87	-16,48	-25,06	18,455	-2,42

Функция $\Delta \Phi_i$ рассчитывается исходя из соотношения:

$$\Delta \Phi_i = \sum n_{i,\text{прод}} \cdot \Phi_{i,\text{прод}} - \sum n_{i,\text{исх}} \cdot \Phi_{i,\text{исх}} \quad (61)$$

Для построения графика зависимости $\Delta C_{p,\text{прод}}^0 = f(T)$ и $\Delta C_{p,\text{исх}}^0 = f(T)$ в заданном интервале температур необходимо составить зависимости изменения изобарной теплоемкости для продуктов и исходных веществ. Таким образом, изменение изобарной теплоемкости продуктов реакции в соответствии с табличными данными будет выражаться уравнением:

$$\sum C_{p,\text{прод}} = \sum a + \sum bT + \sum c'T^{-2} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2}, \quad (62)$$

а исходных веществ:

$$\sum C_{p,\text{исх}} = \sum a + \sum bT + \sum c'T^{-2} = 54,84 + 7,025 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,75 \cdot 10^5}{T^2}. \quad (63)$$

Интервал температур разбивают так, чтобы на графике было 6-8 точек зависимости, например в рассматриваемом варианте выбирают шаг расчета изменения теплоемкости через 100К ($\sum C_{p,300}$, $\sum C_{p,400}$, $\sum C_{p,500}$, $\sum C_{p,600}$, $\sum C_{p,700}$,

$\sum C_{p,800}, \sum C_{p,900}, \sum C_{p,1000}$). Полученные значения теплоемкостей продуктов и исходных веществ заносят в таблицу.

Зависимость изменения теплоемкости продуктов и исходных веществ

Таблица 3

T, K	$\sum C_{p, \text{прод}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$\sum C_{p, \text{исх}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
300	35,588	56,115
400	38,948	57,181
500	41,872	58,053
600	44,624	58,847
700	47,295	59,605
800	49,923	60,343
900	52,526	61,070
1000	55,113	61,790

На основании данных табл. 3 строят график зависимости $\sum C_{p, \text{прод}}^0 = f(T)$, $\sum C_{p, \text{исх}}^0 = f(T)$. По графику (рис.1) при температуре T_1 находят изменение теплоемкости реакции. Оно должно быть равно:

$$\Delta C_p = \sum n_{i, \text{прод}} \cdot C_{p_i, \text{прод}} - \sum n_{i, \text{исх}} \cdot C_{p_i, \text{исх}} .$$

Изменение теплоемкости реакции можно рассчитать, аналитически по уравнению (21) взяв изменения эмпирических коэффициентов реакции.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T_1 + \Delta c' T_1^2 = -25,06 + 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 500 - \frac{2,42 \cdot 10^5}{500^2} = -16,80 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} . \quad (64)$$

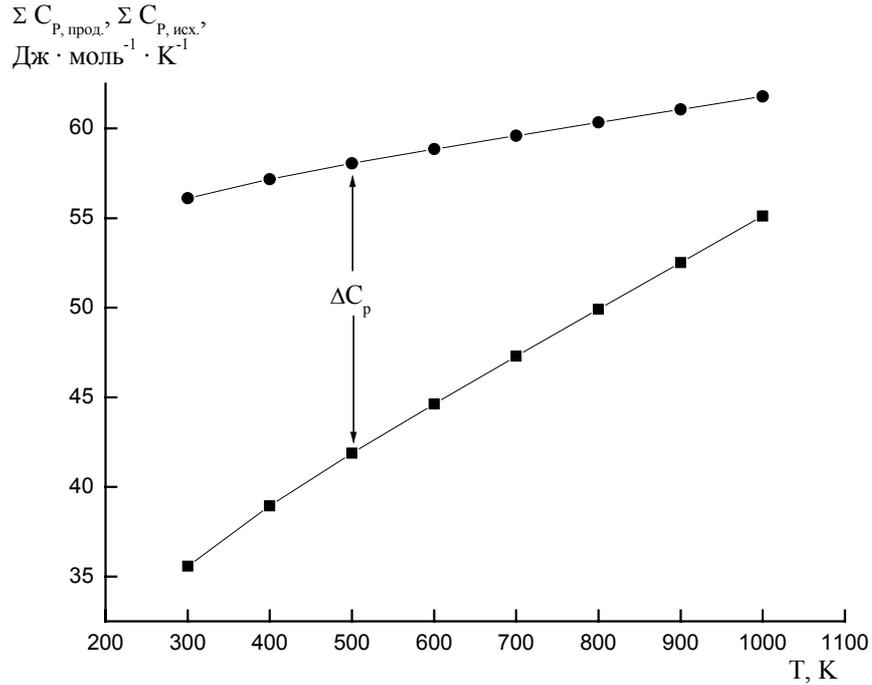


Рис. 1. Зависимость $\Sigma C_{P_{\text{прод.}}}^0, \Sigma C_{P_{\text{исх.}}}^0 = f(T)$.

Вычисление тепловых эффектов реакции в интервале температур (298 – T) проводят по урав. (22). Для упрощения расчетов первоначально рассчитывают гипотетический тепловой эффект реакции при абсолютном нуле по уравнению:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta c'}{298}. \quad (65)$$

С учетом урав. (65) тепловой эффект реакции при температуре T можно рассчитать используя следующее уравнение:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (66)$$

Шаг расчета ΔH_T^0 такой же, как и при расчете изменения теплоемкости.

$$\begin{aligned} \Delta H_0^0 &= \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c'}{298} = \\ &= -45,94 \cdot 10^3 + 25,06 \cdot 298 - \frac{18,455 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 298^2 - \frac{2,42 \cdot 10^5}{298} = -40,103 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] \end{aligned}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c'}{T} = -40,103 \cdot 10^3 - 25,06 \cdot T + \frac{18,455 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T^2 + \frac{2,42 \cdot 10^5}{T}$$

Расчетные данные зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$

Таблица 4

T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta H_T^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-45,984	-48,046	-49,842	-51,414	-52,778	-53,942	-54,914	-55,693

На основании данных таблицы 4 строят график зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$ (рис. 2). По графику определяют $(\partial \Delta H / \partial T) = \Delta C_p$, как тангенс угла наклона касательной при температуре T_1 .

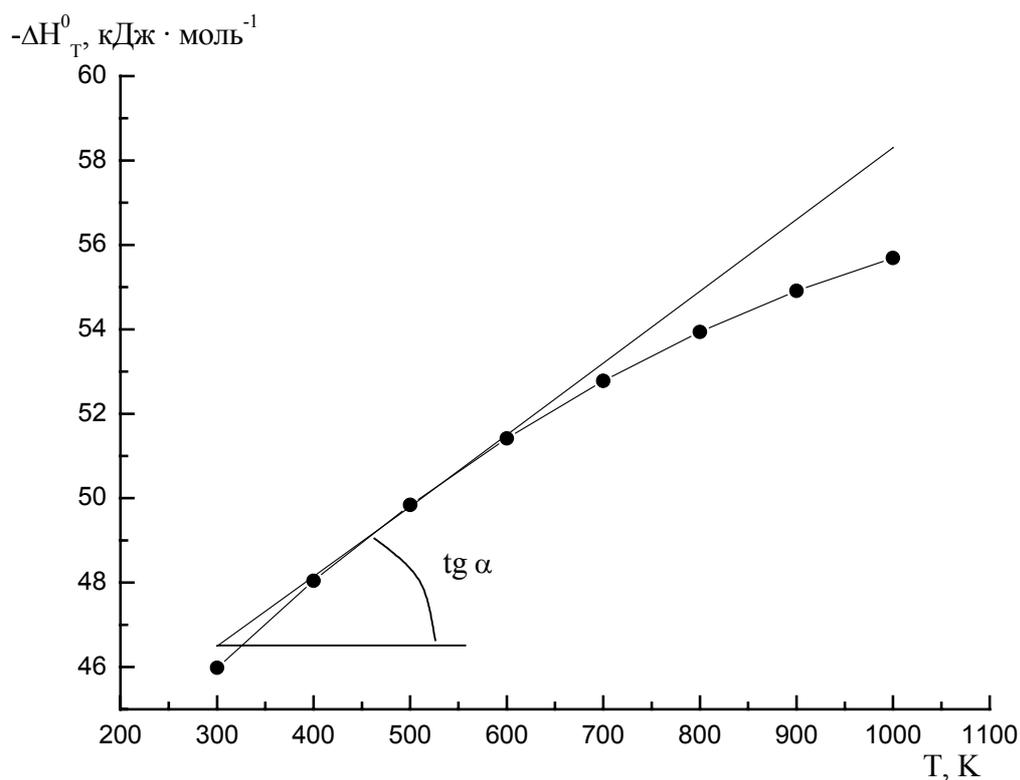


Рис. 2. Зависимость $\Delta H_T^0 = f(T)$

ЗАДАЧА 2

Рассчитайте изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG^0_T при протекании реакции А (см. условие задачи 1) при $T=1000$ К четырьмя возможными способами: а) $\Delta G^0_T = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S \cdot dT$, при условии, что $\Delta S^0_T \neq f(T)$ и при условии, что $\Delta S^0_T = f(T)$; б) $\Delta H^0_T = f(T)$ и $\Delta S^0_T = f(T)$; в) по уравнению Темкина-Шварцмана [1, табл. 45],

Для решения данной задачи воспользуемся термодинамическими данными веществ имеющихся в таблицах 2, 4, задачи № 1.

I способ расчета

а) $\Delta G^0_T = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S \cdot dT$, при условии, что $\Delta S^0_T \neq f(T)$ основан на уравнении:

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{298} - \Delta S^0_{298}(T - 298) \quad (67)$$

С учетом данных таблицы 2 рассчитываем ΔG^0_{1000} :

$$\Delta G^0_T = \Delta G^0_{298} - \Delta S^0_{298}(T - 298) = -16,48 \cdot 10^3 + 98,87(1000 - 298) = 52,926 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

б) $\Delta G^0_T = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S \cdot dT$, при условии, что $\Delta S^0_T = f(T)$ основан на уравнении:

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S \cdot dT = -\int_{T_1}^{T_2} \left(\int \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \right) \cdot dT = -\int_{T_1}^{T_2} \left(\int \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}}{T} \cdot dT \right) \cdot dT .$$

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = -\Delta a T_2 \ln T_2 + \Delta a T_1 \ln T_1 + \Delta a T_2 - \Delta a T_1 - \frac{\Delta b T_2^2}{2} + \frac{\Delta b T_1^2}{2} - \frac{c}{2} \cdot \frac{T_2^3}{3} + \frac{c}{2} \cdot \frac{T_1^3}{3} - \frac{\Delta c'}{2T_2} + \frac{\Delta c'}{2T_1} - \left(\Delta S_{T_1} - \Delta a \ln T_1 - \Delta b T_1 - \frac{\Delta c T_1^2}{2} + \frac{\Delta c'}{2T_1^2} \right) \cdot (T_2 - T_1) .$$

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = 25,06 \cdot 1000 \ln 1000 - 25,06 \cdot 298 \ln 298 - 25,06 \cdot 1000 - \Delta a T_1 + 25,06 \cdot 298 - \frac{18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2}{2} + \frac{18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2}{2} + \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 1000} - \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 298} -$$

$$- \left(-98,87 + 25,06 \ln 298 - 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - \frac{2,42 \cdot 10^5}{2 \cdot 298^2} \right) \cdot (1000 - 298) = 78,28 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right)$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = \Delta G_{T_1}^0 + 78,28 \cdot 10^3 = -16,48 \cdot 10^3 + 78,28 \cdot 10^3 = 61,8 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = 61,8 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

II способ расчета

при условии, что $\Delta H_T^0 = f(T)$ и $\Delta S_T^0 = f(T)$ основан на уравнении:

$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, с учетом уравнений (38,39).

$$\begin{aligned} \Delta S_{1000}^0 &= -98,87 - 25,06 \ln \frac{1000}{298} + 18,455 \cdot 10^{-3} (1000 - 298) + \frac{2,42 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{1000^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\ &= -117,496 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= -45,94 \cdot 10^3 - 25,06(1000 - 298) + \frac{18,455 \cdot 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) + 2,42 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -55,694 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right] \end{aligned}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -55,694 \cdot 10^3 + 117,496 \cdot 1000 = 61,802 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$$

III способ расчета

по методу Темкина-Шварцмана основан на уравнении (40).

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^0 &= -45,94 \cdot 10^3 - 10^3 \cdot 98,87 - \\ &- 10^3 \cdot \left((-25,06) \cdot 0,5088 + 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 - 2,42 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5} \right) = 61,80 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) \end{aligned}$$

По результатам расчета $\Delta G_{1000}^0 > 0$, поэтому можно сделать вывод, что реакция при температуре 1000К самопроизвольно в прямом направлении протекать не будет, а самопроизвольно будет протекать в обратном направлении.

ЗАДАЧА 3

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании (охлаждении) g кг вещества А в изобарных условиях в интервале температур от T_1 до T_2 , если известны его температуры плавления и кипения, теплоты плавления и испарения, изобарные теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Таблица 5

№ варианта	Вещество А	g, кг	T ₁ , К	T ₂ , К
1	C ₅ H ₁₀ (циклопентан)	5	165	370

Рассмотрим процессы, происходящие при нагревании циклопентана от температуры 165К до 370К. Процесс состоит из пяти стадий, две из которых являются фазовыми переходами.

- 1 стадия: нагрев C₅H₁₀ (тв) от 165К до температуры плавления;
- 2 стадия: фазовый переход – плавление циклопентана;
- 3 стадия: нагрев C₅H₁₀ (ж) от 179К до температуры кипения;
- 4 стадия: фазовый переход – испарение циклопентана;
- 5 стадия: нагрев C₅H₁₀ (г) от 322К до температуры T₂.

Расчет ΔS всех стадий основан на решении уравнений (31, 32), для этого из справочников [1-4] выписываем температуры плавления и кипения, теплоты плавления и испарения, изобарные теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях для циклопентана.

Термодинамические характеристики веществ

Таблица 6

Твердое состояние	Фазовый переход	Жидкое состояние			Фазовый переход	Газообразное состояние		
		$C_p, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$				$C_p, \frac{Дж}{\text{моль} \cdot К}$		
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
-	ΔH _{пл} =0,61 кДж/моль T _{пл} =179К	126,82	-	-	ΔH _{исп} =28,53 кДж/моль T _{пл} =322К	-42,43	475,30	-182,51

- 1 стадия: для расчета ΔS_1 необходимо эмпирически рассчитать C_p циклопентана в твердом состоянии используя справочник [1, табл.51]:

$$C_{p,m} = \sum C_i \cdot n_i = 5 \cdot 7,53 + 10 \cdot 9,62 = 133,85 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

$$\Delta S_1 = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 133,85 \ln \frac{179}{165} = 10,90 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

- 2 стадия: фазовый переход – плавление циклопентана:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{0,61 \cdot 10^3}{179} = 3,41 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

- 3 стадия: нагрев C_5H_{10} (ж) от 179К до 322К.

$$\Delta S_3 = a \ln \frac{T_2}{T_1} = 126,82 \ln \frac{322}{179} = 74,46 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

- 4 стадия: фазовый переход - испарение циклопентана:

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{28,53 \cdot 10^3}{322} = 88,60 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

- 5 стадия: нагрев C_5H_{10} (г) от 322К до 370К.

$$\begin{aligned} \Delta S_5 &= \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b(T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{2}(T_2^2 - T_1^2) = \\ &= -42,43 \ln \frac{370}{322} + 475,30 \cdot 10^{-3}(370 - 322) - \frac{182,51 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot (370^2 - 322^2) = 13,89 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) \end{aligned}$$

Просуммируем изменения энтропий отдельных стадий и учтем, что необходимо нагреть 10 кг циклопентана:

$$\Delta S = n_i \cdot \sum \Delta S_i = \frac{10000}{70,14} (10,90 + 3,41 + 74,46 + 88,60 + 13,89) = 27,67 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{К}} \right),$$

где n_i – число молей i - вещества ($n_i = \frac{m}{M}$, где m – масса вещества, а M - молекулярная масса вещества).

При условии $T_2 < T_1$ необходимо учесть знак фазовых переходов: $\Delta H_{\text{пл}} = -\Delta H_{\text{крист}}$; а $\Delta H_{\text{исп}} = -\Delta H_{\text{конд}}$.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. Основные понятия и определения

Термодинамическая система - это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Система называется *гомогенной*, если она состоит из одной фазы. Система называется *гетерогенной*, если она состоит из двух или более фаз.

Фазой называется совокупность однородных частей системы (т. е. одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам), отделенная от других частей системы физической (реально существующей) поверхностью раздела. Индивидуальное вещество в твердом агрегатном состоянии всегда образует самостоятельную фазу. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Если вещество содержится одновременно в разных фазах и происходит его переход из одной фазы в другую, то такой переход называется *фазовым*. Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется *фазовым равновесием*.

Компонентами (составляющими веществами) называются все химические вещества, которые могут выделены из системы и существовать вне ее. Число компонентов обычно обозначают R .

Определим число компонентов в водном растворе хлорида натрия. Хлорид натрия, являясь сильным электролитом, в водном растворе находится в виде гидратированных ионов Na^+ и Cl^- , при выделении их из раствора они объединяются в кристалл NaCl . Таким образом, в данной системе два компонента: NaCl и H_2O .

Число независимых компонентов (K) это минимальное число компонентов, необходимое для образования каждой из фаз данной системы. Если в системе не протекает химическая реакция (компоненты химически не

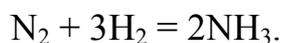
взаимодействуют друг с другом), то число независимых компонентов (K) равно числу компонентов (R): $K = R$

Если между компонентами в системе протекают химические реакции, то число независимых компонентов меньше числа компонентов: $K < R$, так как какие-то компоненты будут получены в ходе этих реакций.

Из химической термодинамики мы знаем, что каждая химическая реакция характеризуется константой равновесия (K_p) - уравнением, связывающим концентрации всех веществ, участвующих в реакции. Константа химического равновесия имеет строго определенное значение при данной температуре. Следовательно, концентрация одного из компонентов, образующих данную систему, будет определяться этим уравнением, будет зависимой от него.

Таким образом, число независимых компонентов (K) равно числу компонентов (R) минус число математических уравнений, связывающих концентрации компонентов.

Например, система состоит из трех газов: азота, водорода и аммиака, связанных химической реакцией:



Уравнением, связывающим концентрации компонентов в данной системе, будет являться константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \quad (68)$$

$$K = R - 1 = 3 - 1 = 2 \quad (69)$$

Чтобы получить данную систему, в произвольном количестве можно взять только два газа: N_2 и H_2 ; N_2 и NH_3 ; H_2 и NH_3 , количество третьего газа определится константой равновесия.

Числом термодинамических степеней свободы (C) называется число параметров (температура, давление, концентрации независимых компонентов), которые можно произвольно в определенных пределах изменять, не изменяя числа и вида фаз в системе.

Число степеней свободы можно рассчитать, пользуясь *правилом фаз Гиббса*:

$$C = K - \Phi + n, \quad (70)$$

где K - число независимых компонентов; Φ - число фаз; n - число внешних параметров, влияющих на состояние фазового равновесия. Такими внешними параметрами могут быть температура и давление. Если P и T - величины переменные, то $n = 2$. При $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$, то $n = 1$. Если и $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то $n = 0$.

По своему физическому смыслу C не может быть отрицательной величиной. Если $C = 0$, то система называется *инвариантной (безвариантной)*. Если $C = 1$, то система называется *моновариантной*. Если $C = 2$, то система называется *бивариантной*.

Правило фаз Гиббса дает возможность вычислить максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии:

$$\Phi = K + n - C. \quad (71)$$

Число фаз достигает своего максимального значения когда $C = 0$:

$$\Phi_{\max} = K + n - 0. \quad (72)$$

В однокомпонентной системе ($K = 1$) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем:

$$\Phi_{\max} = 1 + 2 = 3, \quad (73)$$

в двухкомпонентной – $\Phi_{\max} = 2 + 2 = 4$, в трехкомпонентной – $\Phi_{\max} = 3 + 2 = 5$ и т. д.

2. Однокомпонентные системы

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного и того же вещества, но находящегося в различных агрегатных состояниях или в различных твердых модификациях. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем, в этом случае $C = 0$, то есть в системе ни один параметр нельзя изменять без изменения фазового состояния.

Влияние разных параметров на состояние фазового равновесия выражается графически с помощью *диаграмм состояния (фазовых диаграмм)*.

Диаграммы состояния строят на основе экспериментальных данных. В основе их анализа лежат два принципа *физико-химического анализа*:

1) *Принцип непрерывности*: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз также меняются непрерывно (свойства же всей системы в целом меняются непрерывно только до тех пор, пока не меняется число или природа фаз). При образовании новых фаз или исчезновении старых свойства системы меняются скачкообразно;

2) *Принцип геометрического соответствия*: на диаграмме состояния каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. Для однокомпонентной системы: плоскость - это одна фаза - $C=1-1+2=2$ (система бивариантна); линия пересечения двух плоскостей - равновесие соответствующих двух фаз - $C=1-2+2=1$ (система моновариантна); точка пересечения трех линий - равновесие трех фаз - $C=1-3+2=0$ (система нонвариантна или инвариантна).

Рассмотрим диаграмму состояния однокомпонентной системы на примере плоской P-T-X диаграммы состояния H_2O при невысоких давлениях (рис. 3).

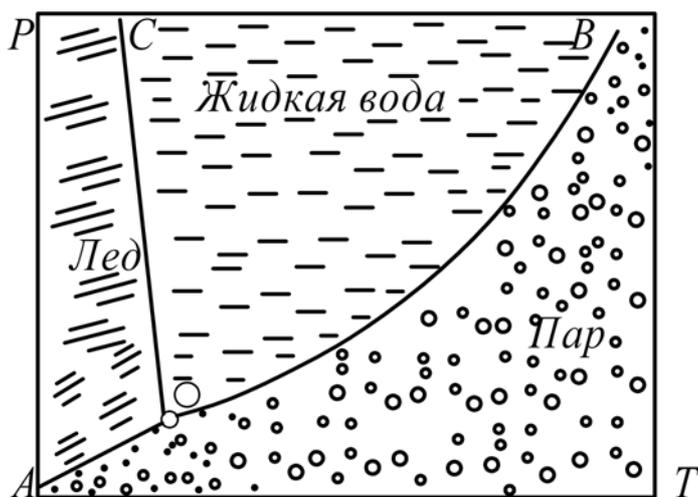


Рис. 3. Диаграмма состояния воды.

Линия OC - *кривая плавления*, она показывает зависимость температуры плавления от внешнего давления, наклон этой линии показывает, что с ростом внешнего давления температура плавления воды несколько понижается. Линия соответствует равновесию твердой и жидкой фаз.

Линия AO - *кривая возгонки*, она показывает зависимость давления насыщенного пара над льдом при повышении температуры: чем выше температура, тем выше давление насыщенного пара над льдом. Линия возгонки соответствует равновесию твердой и газообразной фаз.

Линия OB – *кривая испарения*, она выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры - чем выше температура, тем больше давление насыщенного пара. Линия испарения соответствует равновесию жидкой и газообразной фаз.

2.1. Фазовые переходы в однокомпонентных системах.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

В однокомпонентной системе условием равновесия между двумя фазами при постоянстве давления и температуры является равенство мольных энергий Гиббса компонентов в сосуществующих фазах. Если температура изменяется при постоянном давлении или давление изменяется при постоянной температуре, то равновесие нарушается, и одна из фаз исчезает.

Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления и температуры описывается *уравнением Клаузиуса-Клапейрона*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.} \cdot \Delta V_{ф.п.}}, \quad (74)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между модификациями), $\Delta V_{ф.п.}$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии, $T_{ф.п.}$ – температура фазового перехода.

В случаях испарения и возгонки уравнение (54) можно упростить, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) по сравнению с мольным объемом пара можно пренебречь, и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. В результате получаем уравнение:

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \cdot dT . \quad (75)$$

Интегрирование в предположении, что $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), дает:

$$\ln P = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (76)$$

или

$$\lg P = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} + C' , \quad (77)$$

где C и C' - константы интегрирования. Следовательно, зависимость $\ln P = f(1/T)$ или $\lg P = f(10^3/T)$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\Delta H_{\text{ф.п.}}/R$ или $-\Delta H_{\text{ф.п.}}/(2,303 \cdot R \cdot 10^3)$ (рис. 4).

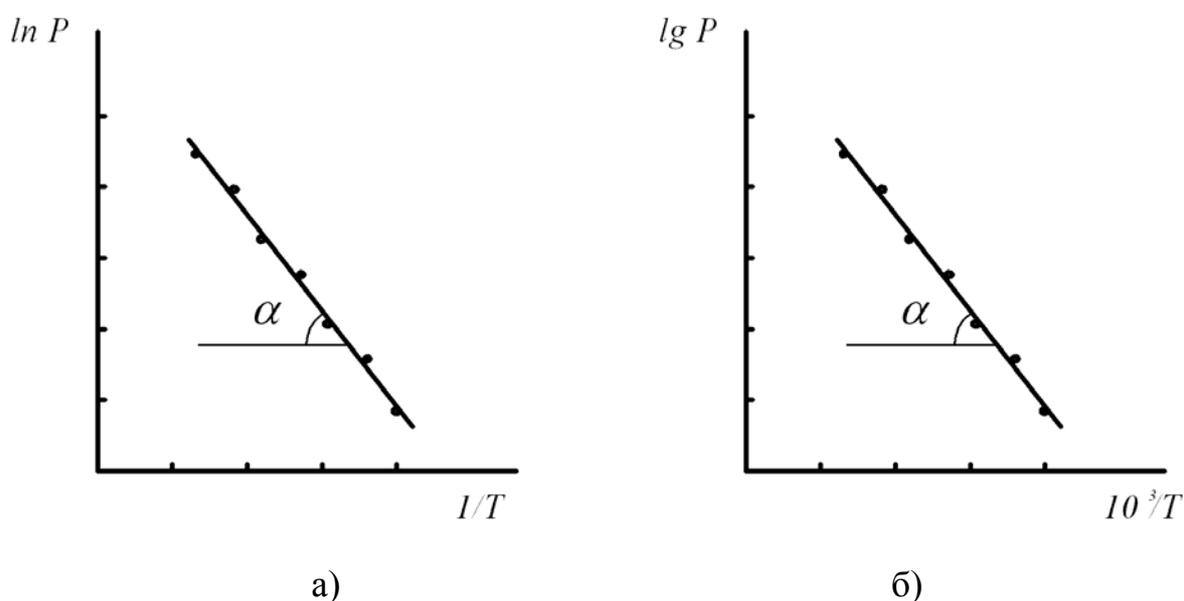


Рис.4. Зависимость давления от температуры: а) $\ln P = f(T)$; б) $\lg P = f(10^3/T)$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R}$$

или

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\lg P)}{\partial(10^3/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3}$$

Интегрирование в пределах P_1, P_2 , и T_1, T_2 дает:

$$\ln \frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (78)$$

По этому уравнению можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Если пропотенцировать уравнение (56), то мы получим уравнение, характеризующее форму кривой зависимости давления пара от температуры:

$$P = A \cdot \exp \frac{-\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT}. \quad (79)$$

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}. \quad (80)$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по *правилу Трутона*, согласно которому мольная энтальпия испарения в нормальной точке кипения (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кин}}} \approx 89,12 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (81)$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

3. Примеры решения задач

ЗАДАЧА 4

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества A с молекулярной массой M (г/моль) в твердом и жидком состояниях ($\rho_{\text{тв}}, \rho_{\text{ж}}$, кг/м³) в тройной точке (тр. т): 1) постройте график зависимости $\lg P$ от $10^3/T$; 2) определите по графику координаты тройной точки; 3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки; 4) постройте график зависимости давления насыщенного пара от температуры; 5) определите

теплоту плавления вещества при температуре тройной точки; 6) вычислите dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки; 7) вычислите температуру плавления вещества при давлении P ; 8) вычислите изменение энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 моль вещества при температуре тройной точки; 9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{тр.т}$, $P_{тр.т}$; б) $T_{нтк}$, $P=1$ атм; в) $T_{нтк}$, $P_{тр.т}$. Необходимые для расчета данные возьмите из табл. 7.

Таблица 7

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
1	236,3	133	278,6	5128,6	M=78
	253,4	667	280,6	5333	$P=890 \cdot 10^5$ Па
	261,5	1333	288,4	7999	$\rho_{ТВ}=895,1$
	270,4	2666	299,1	13330	$\rho_{ж}=879$
	278,5	5128,6	315,2	26660	
			333,6	53330	
			353,1	101320	

Для решения данной задачи и построения графиков заполним таблицу 8. Для упрощения построения и обработки графического материала обозначим жидкое состояние системы (•), твердое состояние системы (x).

Таблица 8

Твердое состояние				Жидкое состояние			
Т, К	Р, Па	lg P	$10^3/T$	Т, К	Р, Па	lg P	$10^3/T$
236,3	133	2,124	4,232	278,5	5128,6	3,710	3,591
253,4	667	2,824	3,946	280,6	5330,0	3,727	3,563
261,5	1333	3,125	3,824	288,4	7999,0	3,903	3,467
270,4	2666	3,426	3,698	299,1	13330,0	4,125	3,343
278,5	5128,6	3,710	3,591	315,2	26660,0	4,426	3,173
-	-	-	-	333,6	53330,0	4,727	2,998
-	-	-	-	353,1	101320,0	5,006	2,832

На основании данных таблицы 8 строим графики следующих зависимостей: $P=f(T)$ и $\lg P=f(10^3/T)$ рисунки (5, 6).

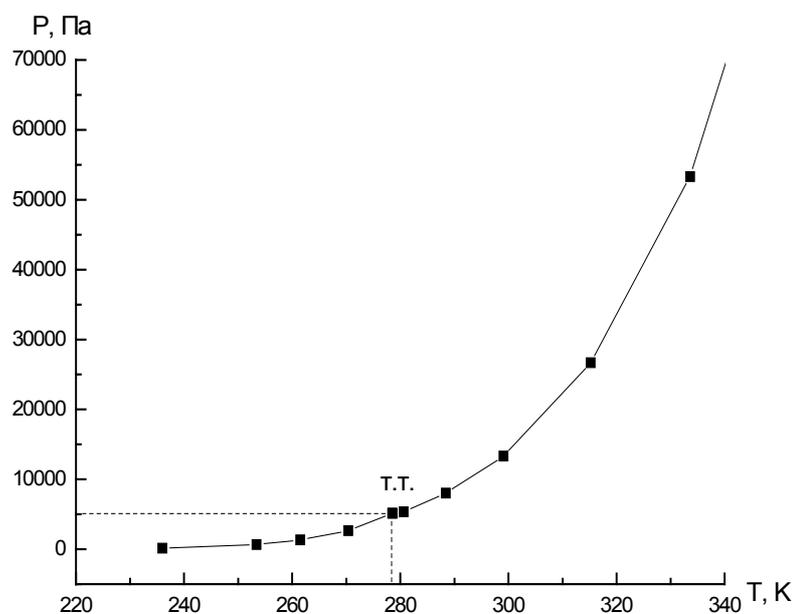


Рис. 5. Зависимость $P=f(T)$

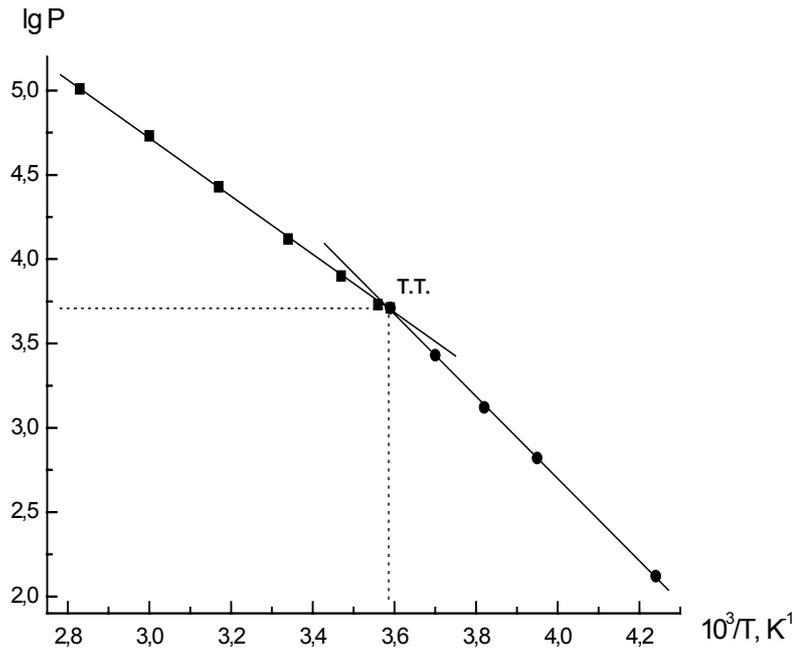


Рис. 6. Зависимость $lgP=f(10^3/T)$

Используя график зависимости $lgP=f(10^3/T)$ (рис. 6) найдем координаты тройной точки:

$$lg P = 3,71 \rightarrow P_{Т.Т.} = 5128,61 \text{ Па,}$$

$$10^3/T = 3,59 \rightarrow T_{Т.Т.} = 278,55 \text{ К}$$

или координаты тройной точки можно определить, используя график зависимости $P=f(T)$ (рис. 5):

$$P_{Т.Т.} = 5128,6 \text{ Па,}$$

$$T_{Т.Т.} = 278,5 \text{ К.}$$

Для расчета средней теплоты испарения и средней теплоты возгонки воспользуемся графиком зависимости $lgP=f(10^3/T)$ и уравнением Клаузиуса – Клапейрона в интегральном виде (урав.57).

$$lg P = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} + C' \rightarrow tg \alpha = \frac{\partial(lg P)}{\partial\left(\frac{10^3}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2,303 \cdot R \cdot 10^3}$$

Определив по графику тангенс угла наклона для жидкого и твердого состояний, определяем теплоты испарения и возгонки:

$$\Delta H_{\text{возг}}: \operatorname{tg} \alpha = \frac{3,93 - 2,69}{3,50 - 4,00} = -2,48$$

$$\Delta H_{\text{возг}} = -2,303 \cdot R \cdot 10^3 \cdot \operatorname{tg} \alpha = -2,303 \cdot 8,314 \cdot (-2,48) \cdot 10^3 = 47,423 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{\text{исп}}: \operatorname{tg} \beta = \frac{5,20 - 3,32}{2,80 - 3,80} = -1,88$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = -2,303 \cdot R \cdot 10^3 \cdot \operatorname{tg} \beta = -2,303 \cdot 8,314 \cdot (-1,88) \cdot 10^3 = 35,949 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Для определения теплоты плавления воспользуемся формулой 60:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}} = 47,423 - 35,949 = 11,474 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Для определения нормальной температуры кипения ($T_{\text{н.т.к.}}$), т.е. температуры кипения жидкости при атмосферном давлении, можно воспользоваться уравнением Трутона (урав. 81), но необходимо помнить, что оно хорошо выполняется только для неполярных жидкостей.

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{н.т.к.}}} \approx 89,12 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \text{т.е.} \quad T_{\text{н.т.к.}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{89,12} = \frac{35949}{89,12} = 403,38 \text{ К}.$$

$T_{\text{н.т.к.}}$ можно вычислить, используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона в интегральном виде (уравнение 58) приняв за P_T и T_1 – давление и температуру в тройной точке.

$$\lg \frac{P_{T_2}}{P_{T_{m.m.}}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{m.m.}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg \frac{1,0133 \cdot 10^5}{5128,6} = \frac{35949}{2,3 \cdot 8,314} \cdot \left(\frac{1}{278,5} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow T_2 = 344,73 \text{ К}.$$

На основании полученных результатов можно сказать, что исследуемая жидкость является полярной.

Для вычисления dT/dP процесса плавления при температуре тройной точки воспользуемся уравнением Клаузиуса – Клапейрона в дифференциальном виде (уравнение 54):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{Т.Т.} \cdot \Delta V},$$

где $\Delta V = V_{ж.} - V_{тв.}$, причем необходимо учесть размерности плотности и молекулярной массы, тогда формула примет вид:

$$\Delta V = M \cdot \left(\frac{1}{\rho_{ж.}} - \frac{1}{\rho_{тв.}} \right) = 78 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{879} - \frac{1}{895,1} \right) = 1,596 \cdot 10^{-6} \frac{м^3}{моль}.$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V \cdot T_{Т.Т.}}{\Delta H_{пл.}} = \frac{1,596 \cdot 10^{-6} \cdot 277}{11474} = 3,9 \cdot 10^{-8} \frac{К}{Па}.$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении P ($P=890 \cdot 10^5$ Па), принимаем, что dT/dP в интервале давлений $1,0132 \cdot 10^5 - 890 \cdot 10^5$ Па – величина постоянная, равная $3,9 \cdot 10^{-8}$ К/Па. Тогда:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 3,9 \cdot 10^{-8} \cdot \int_{P_1}^{P_2} dP, \quad \text{т.е.}$$

$$T_2 = 278,5 + 3,9 \cdot 10^{-8} (890 \cdot 10^5 - 1,0132 \cdot 10^5) = 281,97 К.$$

При определении термодинамических функций учитываем, что энтальпия возгонки определена графическим методом ранее и равна $\Delta H_{возг.} = 47,423$ кДж/моль, тогда:

$$\Delta S_{возг.} = \frac{\Delta H_{возг.}}{T_{Т.Т.}} = \frac{47423}{278,5} = 170,28 \frac{Дж}{моль \cdot К},$$

$$\Delta G_{возг.} = 0,$$

$$\Delta F_{возг.} = \Delta G_{возг.} - P\Delta V = -RT = -8,314 \cdot 278,5 = -2,315 \frac{кДж}{моль},$$

$$\Delta U = \Delta H - R \cdot T = 47423 - 8,314 \cdot 278,5 = 45,108 \frac{кДж}{моль}.$$

Для определения числа термодинамических степеней свободы при заданных значениях температуры и давления ($T_{тр.т.}$, $P_{тр.т.}$; $T_{нтк.}$, $P = 1$ атм; $T_{нтк.}$, $P_{тр.т.}$) необходимо записать правило фаз Гиббса и рассмотреть график зависимости $P=f(T)$.

а) $T_{тр.т.}$, $P_{тр.т.}$: $C = 1 - 3 + 2 = 0$, система инвариантна, т.е. нельзя менять ни один параметр состояния системы не изменив фазового состава.

б) $T_{\text{нтк}}$, $P=1 \text{ атм}$: $C = 1-2+2 = 1$, система моноварианта, т.е. можно изменить только один параметр состояния системы или давление, или температуру не изменив при этом фазовый состав.

в) $T_{\text{нтк}}$, $P_{\text{тр. т.}}$: $C = 1-1+2 = 2$, система бивариантна, т.е. можно одновременно изменять два параметра состояния системы и давление, и температуру не меняя фазовый состав системы.

4. Двухкомпонентные системы

4.1. Жидкие бинарные растворы

Жидкие бинарные растворы - это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, состоящие из двух или нескольких независимых компонентов. Компоненты в растворе равноценны, однако часто одно вещество называют растворителем, другие - растворенными веществами. Растворителем считают то вещество, которое до образования раствора находилось в жидком агрегатном состоянии, или, в общем случае, в том же агрегатном состоянии, что и раствор. В основу классификации растворов может быть положено несколько различных признаков:

- По агрегатному состоянию:

- 1) газовые растворы;
- 2) конденсированные растворы:
 - твердые растворы;
 - жидкие растворы.

- По типу межчастичных взаимодействий:

- 1) Идеальные растворы;
- 2) бесконечно разбавленные (предельно разбавленные) растворы;
- 3) реальные растворы.

Идеальный раствор - раствор, образование которого, при любом соотношении компонентов, не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{раст}}=0$), а также сжатием или расширением системы (т. е. объем раствора обладает свойством аддитивности).

$$V_{\text{р-ра}} = V_1 + V_2, \quad (82)$$

где V_1 и V_2 - соответственно объемы первого и второго компонентов до образования раствора.

Для соблюдения этих условий надо, чтобы силы взаимодействия в растворе между однородными и разнородными молекулами были одинаковыми, что, естественно, ни в одном действительно существующем растворе не выполняется.

Раствор называется *бесконечно разбавленным*, если концентрация растворенного вещества в нем бесконечно мала. В таком растворе взаимодействие между молекулами *растворенного* вещества отсутствует, так как они разделены бесконечно большим объемом растворителя.

В практике бесконечно разбавленные растворы не встречаются, но к ним близки по свойствам растворы газов в жидкости, с которой они химически не взаимодействуют.

Состав растворов обычно выражают в весовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях. Формулы для расчета различных концентраций приведены в таблице 9.

Для пересчета концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями:

$$\text{молярность} \rightarrow \text{моляльность: } m = \frac{1000C}{1000\rho - CM_2};$$

$$\text{моляльность} \rightarrow \text{мольная доля: } x_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M_1},$$

где ρ – плотность раствора, M_i – молярная масса i -го компонента раствора.

Способы выражения концентраций

Таблица 9

Процентная концентрация – количество граммов вещества, содержащегося в 100 г раствора	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum g_i} \cdot 100\%$
Массовая доля ω_i (g_i – количество i -го вещества в г)	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum g_i}$
Мольная доля x_i (n_i – количество i -го вещества в молях)	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
Моляльность m_i – количество i -го компонента (в молях) в 1000 г чистого растворителя	$m_i = \frac{1000n_i}{g_1}$
Молярность C_M – количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$C_M = \frac{n_i}{V}$
Нормальность C_N – количество i -го компонента (в грамм-эквивалентах) в 1 л раствора	$C_N = \frac{\vartheta_i}{V}$

4. 2. ЗАКОН РАУЛЯ

Давление насыщенного пара i -го компонента над раствором (P_i) прямо пропорционально его мольной доле в растворе ($x_i^{жс}$)

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i^{жс}, \quad (83)$$

где P_i^0 - коэффициент пропорциональности, равный давлению насыщенного пара над чистым i -м компонентом. В соответствии с законом Рауля графическая зависимость $P_i = f(x_i^{жс})$ выражается прямой линией, проходящей через начало координат.

4.3. Идеальный бинарный раствор с нелетучим растворенным веществом

Растворенное вещество будет нелетучим, если до образования раствора оно находилось в твердом агрегатном состоянии. Давление насыщенного пара над таким раствором (P_i) создается только молекулами растворителя, так как растворенное вещество практически не испаряется из раствора.

$$P = P_1^0 \cdot x_1^{жс}, \quad (83^a)$$

где P_1^0 - давление пара над чистым растворителем; $x_i^{жс}$ - мольная доля растворителя в растворе.

Так как в растворе $x_i^{жс}$ всегда меньше 1, то P всегда меньше, чем P_1^0 . Чтобы выяснить, как зависит P от концентрации растворенного вещества, мольную долю растворителя $x_1^{жс}$ выразим через мольную долю растворенного вещества $x_2^{жс}$:

$$x_1^{жс} = 1 - x_2^{жс}; \quad P = P_1^0 \cdot (1 - x_2^{жс}); \quad x_2^{жс} = \frac{P_1^0 - P}{P_1^0}. \quad (84)$$

Следовательно, закон Рауля только для бинарных растворов с нелетучим растворенным веществом можно сформулировать так: *относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.*

Из закона следует, что чем больше концентрация растворенного вещества, тем меньше давление насыщенного пара над таким раствором. На основе закона Рауля можно установить:

- изменение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении;
- изменение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

4.4. Температура кипения идеального бинарного раствора с нелетучим растворенным веществом. Эбуллиоскопия

Жидкость (все равно - чистая или раствор) закипает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему ($P = P_{\text{вн}}$).

Так как для раствора с нелетучим растворенным веществом при любой температуре P всегда меньше, чем P_1^0 , температура кипения раствора ($T_{\text{кип}}$) всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя ($T_{\text{кип}}^0$). Это положение можно проиллюстрировать рисунком 7.

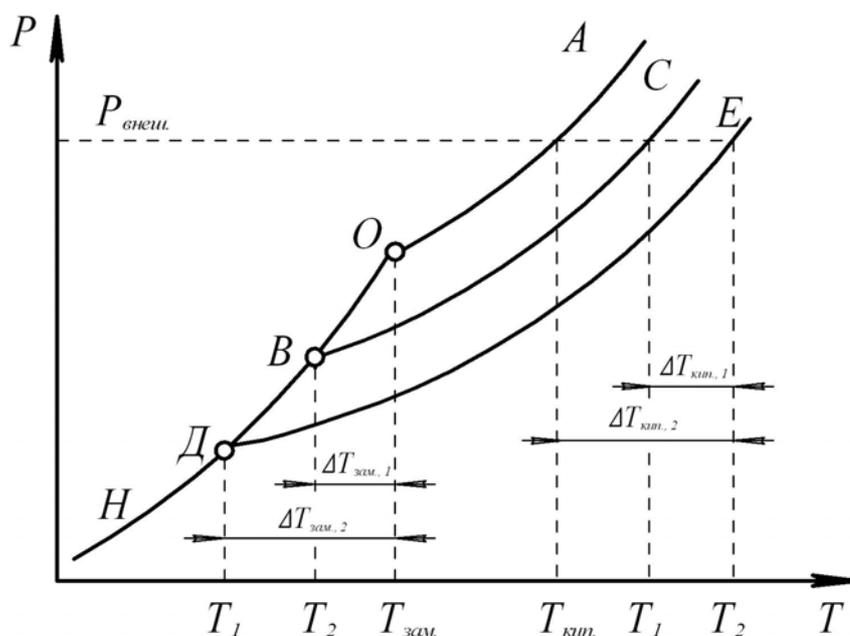


Рис.7. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов.

На графике линия OA - зависимость давления насыщенного пара над чистым растворителем ($P=f(T)$); линии BC и DE - зависимость давления насыщенного пара над раствором ($P=f(T)$); линия HO - зависимость давления

насыщенного пара над кристаллами растворителя (над чистым твердым растворителем).

Таким образом, кривая BC , отвечающая раствору, всегда будет лежать ниже кривой OA , относящейся к чистому растворителю.

Установлено, что $\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$ пропорционально концентрации раствора, выраженной через моляльность:

$$\Delta T_{кип} = E \cdot m, \quad (85)$$

где E – коэффициент пропорциональности, который называется эбуллиоскопической постоянной. Эбуллиоскопическая постоянная определяется свойствами чистого растворителя:

$$E = \frac{R \cdot (T_{кип}^0)^2}{\Delta h_{исп}^0 \cdot 1000}, \quad (86)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $T_{кип}^0, \Delta h_{исп}^0$ – соответственно температура кипения и удельная теплота испарения чистого растворителя.

Используя формулы (85, 86) можно определить молярную массу растворенного вещества (M_2):

$$M_2 = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_1}. \quad (87)$$

4.5. Температура замерзания идеального бинарного раствора с нелетучим растворенным веществом. Криоскопия

Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами. Следовательно (см. рис. 7), точка замерзания чистого растворителя лежит на пересечении кривой AO с кривой HO , а раствора – на пересечении кривой BC с кривой HO . Из точек пересечения опускают перпендикуляр на ось температуры и находят соответственно температуры

замерзания чистого растворителя ($T_{зам}^0$) и температуру замерзания раствора (T_3). Очевидно, что T_3 всегда меньше, чем $T_{зам}^0$.

$$\Delta T_3 = T_{зам}^0 - T_3 > 0. \quad (88)$$

Наблюдаемое понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя связано с концентрацией раствора уравнением:

$$\Delta T_3 = K \cdot m, \quad (89)$$

где m – моляльность раствора, K - коэффициент пропорциональности, называемый криоскопической постоянной. Криоскопическая постоянная определяется свойствами чистого растворителя:

$$K = \frac{R \cdot (T_{зам}^0)^2}{\Delta h_{пл}^0 \cdot 1000}, \quad (90)$$

где $T_{зам}^0, \Delta h_{пл}^0$ - соответственно температура замерзания и удельная теплота плавления чистого растворителя.

4.6. Летучие бинарные растворы

Насыщенный пар над идеальным бинарным летучим раствором образован обоими веществами раствора (обозначим их А и В). Давление насыщенного пара над ним (Р) равно сумме парциальных давлений (P_A и P_B): $P = P_A + P_B$.

По закону Рауля: $P_A = P_A^0 \cdot x_A^{жс}$, $P_B = P_B^0 \cdot x_B^{жс}$, где P_A^0, P_B^0 - соответственно давление насыщенного пара над чистыми веществами А и В.

Графически эти зависимости выражаются прямыми линиями, проходящими через начало координат (рис.8). Общее давление насыщенного пара:

$$P = P_A^0 \cdot x_A^{жс} + P_B^0 \cdot x_B^{жс}. \quad (91)$$

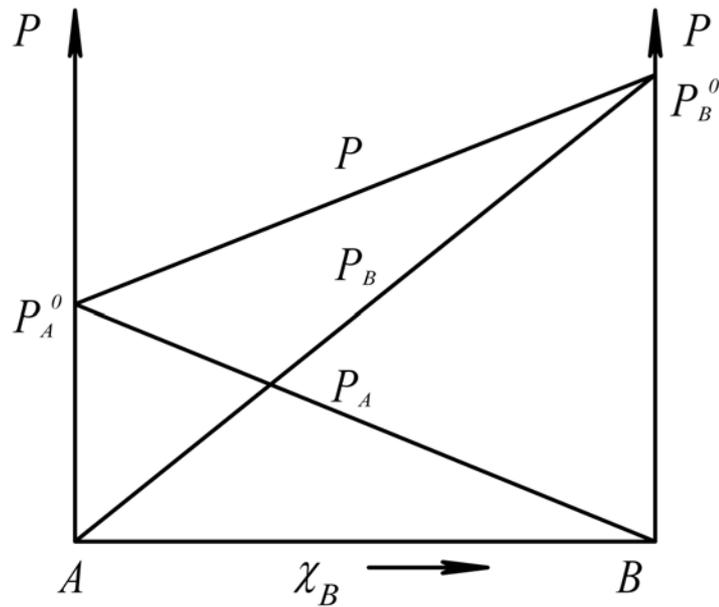


Рис.8. График закона Рауля для смеси двух летучих жидкостей.

Зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от концентрации вещества А выражается прямой линией, не проходящей через начало координат.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется *закон Генри*: парциальное давление растворенного вещества прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля.

В реальных растворах силы взаимодействия между однородными (А-А, В-В) и разнородными (А-В) молекулами не одинаковы. Это вызывает отклонения от закона Рауля. Наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения.

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие *активности*. Активность a_i – безразмерная величина, определяемая для i -го вещества как функция отношения разности химических потенциалов этого вещества в

данной фазе и стандартном состоянии при одних и тех же P , T к произведению универсальной газовой постоянной R на температуру T .

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}. \quad (92)$$

Активность можно так же определить через экспериментально измеренные величины:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (93)$$

где P_i – давление пара i -го компонента над раствором; P_i^0 – давление насыщенного пара чистого i -го вещества при заданной температуре T .

Активность a_i – выражается в виде произведения мольной доли компонента на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i. \quad (94)$$

Коэффициент активности растворителя можно рассчитать на основании отклонений от закона Рауля:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i \cdot P_i^0}. \quad (95)$$

При $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$, то есть $a_i \rightarrow x_i$.

Коэффициенты активности растворенного вещества можно рассчитать на основании отклонений от закона Генри ($P_2 = K_{\Gamma} \cdot x_2$):

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i \cdot K_{\Gamma_i}}. \quad (96)$$

При $x_i \rightarrow 0$ $\gamma_i \rightarrow 1$, то есть $a_i \rightarrow x_i$.

5. Термодинамика растворов

Раствор – фаза переменного состава. Рассмотрим при фиксированных значениях давления и температуры смесь двух простых веществ А и В, взятых в количествах n_A и n_B . Если эти вещества взаимно нерастворимы (образуют гетерогенную смесь), то энергия Гиббса такой смеси равна:

$$G_{het} = \frac{n_A}{n_A + n_B} G_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} G_B$$

Если компоненты А и В образуют раствор, то это состояние более устойчиво, чем гетерогенная смесь, а значит $G_{sol} < G_{het}$. Для того чтобы охарактеризовать состояние рассматриваемого бинарного раствора при заданных условиях, необходимо указать его состав и представить в аналитическом виде функцию G_{sol} .

Энергия Гиббса, внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гельмгольца при фиксированных интенсивных переменных обладают свойством однородности: если количества всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и значения соответствующей термодинамической функции Φ увеличиваются во столько же раз. Термодинамические потенциалы G , F , H , U являются однородными функциями от количеств веществ, поэтому для них можно применить теорему Эйлера:

$$\Phi = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq j}} n_i \quad (97)$$

В соответствии с ней внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца и Гиббса могут быть записаны в виде:

$$U = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} n_i \quad (98)$$

$$H = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} n_i \quad (99)$$

$$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} n_i \quad (100)$$

$$G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} n_i \quad (101)$$

Частные производные термодинамических функций (Φ) по количеству i -го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов получили название *парциальных мольных величин (ПМВ)*:

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (102)$$

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i \cdot n_i \quad (103)$$

где Φ – любое экстенсивное свойство, $\bar{\Phi}_i$ – соответствующая ему любая парциальная мольная величина. Частная производная энергии Гиббса по количеству вещества при фиксированных P , T представляет собой химический потенциал i -го компонента, поэтому

$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (104)$$

Для индивидуальных веществ ($i=1$) химический потенциал тождествен мольной энергии Гиббса:

$$G_m = \frac{G}{n} = \mu \quad (105)$$

Особенности парциальных величин:

- ПМВ характеризуют не само свойство, а скорость его изменения, поэтому в отличие от мольных величин ($\Phi_m = \Phi/n$) они могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевые, и даже бесконечные);
- парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому при определении численного значения парциальной величины необходимо указывать состав;
- парциальные мольные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга.

Соотношение между парциальными молярными величинами описывается уравнениями Гиббса-Дюгема:

$$\Phi_{\text{общ}} = \bar{\Phi}_1 \cdot n_1 + \bar{\Phi}_2 \cdot n_2, \quad (106)$$

$$\Phi = \frac{\Phi_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} = \bar{\Phi}_1 \cdot x_1 + \bar{\Phi}_2 \cdot x_2, \quad (107)$$

$$\bar{\Phi}_1 = \Phi - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1} \cdot x_2, \quad (108)$$

$$\bar{\Phi}_2 = \Phi + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2} \cdot (1 - x_2). \quad (109)$$

Методы определения парциальных свойств:

- Аналитические

а) дифференцирование аналитической зависимости интегрального свойства от состава раствора по количеству молей компонентов.

Если в пределах точности эксперимента зависимость $\Phi(n_2)$ может быть аппроксимирована полиномом

$$\Phi = a + bn_2 + cn_2^2 + \dots,$$

то

$$\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{P,T} = b + 2cn_2 + \dots,$$

$$\bar{\Phi}_1 = \frac{\Phi - n_2 \cdot \bar{\Phi}_2}{n_1}.$$

б) интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема.

Если известна экспериментальная зависимость парциального свойства от состава для одного компонента, то для второго ее можно получить интегрированием уравнения $\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0$. Например, для бинарного раствора:

$$n_1 d\bar{\Phi}_1 + n_2 d\bar{\Phi}_2 = 0 \Leftrightarrow x_1 d\bar{\Phi}_1 + x_2 d\bar{\Phi}_2 = 0$$

и

$$\int_{x_1(x_2=0)}^{x_2} d\bar{\Phi}_1 = - \int_{x_1(x_2=0)}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\bar{\Phi}_2.$$

- Графическое дифференцирование: основаны на построении касательных:

к кривой $\Phi(n_2) \rightarrow$ парциальное свойство $\bar{\Phi}_2$ и к кривой $\Phi(x) \rightarrow$ парциальные свойства $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ (метод пересечений).

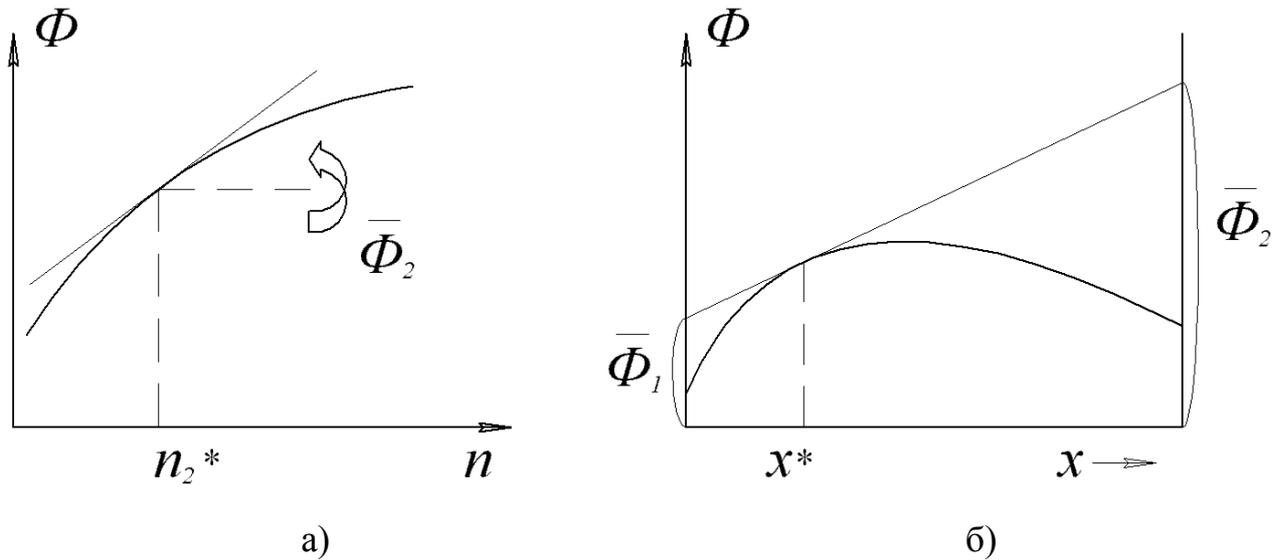


Рис.9. Зависимость функции состояния системы от:

- а) числа молей растворенного вещества;
- б) мольной доли растворенного вещества.

6. Примеры решения задач

ЗАДАЧА 5

При температуре T (К) давление пара раствора с концентрацией C (%) неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно P (Па). Молекулярная масса растворителя M_1 (г/моль) и плотность раствора ρ (г/см³) приведены в табл. 10, а зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем – в табл. 8.

- 1) Вычислите молекулярную массу растворенного вещества;
- 2) определите молярную и моляльную концентрацию раствора;

- 3) вычислите осмотическое давление раствора;
- 4) постройте кривую $P = f(T)$ для данного раствора и растворителя;
- 5) определите графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно P ;
- 6) определите графически повышение температуры кипения при давлении P раствора заданной концентрации C ;
- 7) вычислите эбуллиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравните полученные величины между собой при нормальной температуре кипения ($T_{\text{нтк}}$);
- 8) определите понижение температуры замерзания раствора;
- 9) вычислите криоскопическую постоянную всеми возможными способами, сравните полученные величины.

Таблица 10

№ варианта	$C, \%$	$M_1, \text{г/моль}$	$P, \text{Па}$	$T, \text{К}$	$\rho, \text{г/см}^3$
1	3	78	5962	285	0,75

Для вычисления молекулярной массы вещества используется закон Рауля. В соответствии, с которым относительное понижение давления пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2,$$

где P_1 -задано по условию задачи, а P_1^0 - находим по зависимости $P=f(T)$ построенной с привлечением данных задачи №4. При температуре $T=285 \text{ К}$ $P_1^0 = 6500 \text{ Па}$ (рис.10).

$$x_2 = \frac{6500 - 5962}{6500} = 0,0828.$$

В свою очередь мольная доля растворенного вещества есть отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей растворителя и растворенного вещества, поэтому:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}$$

Выразим из данного уравнения молекулярную массу растворенного вещества (M_2) и подставим необходимые данные для расчета:

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot g_2 \cdot (1 - x_2)}{x_2 \cdot g_1} = \frac{78 \cdot 3 \cdot (1 - 0,0828)}{0,0828 \cdot 97} = 26,72 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$$

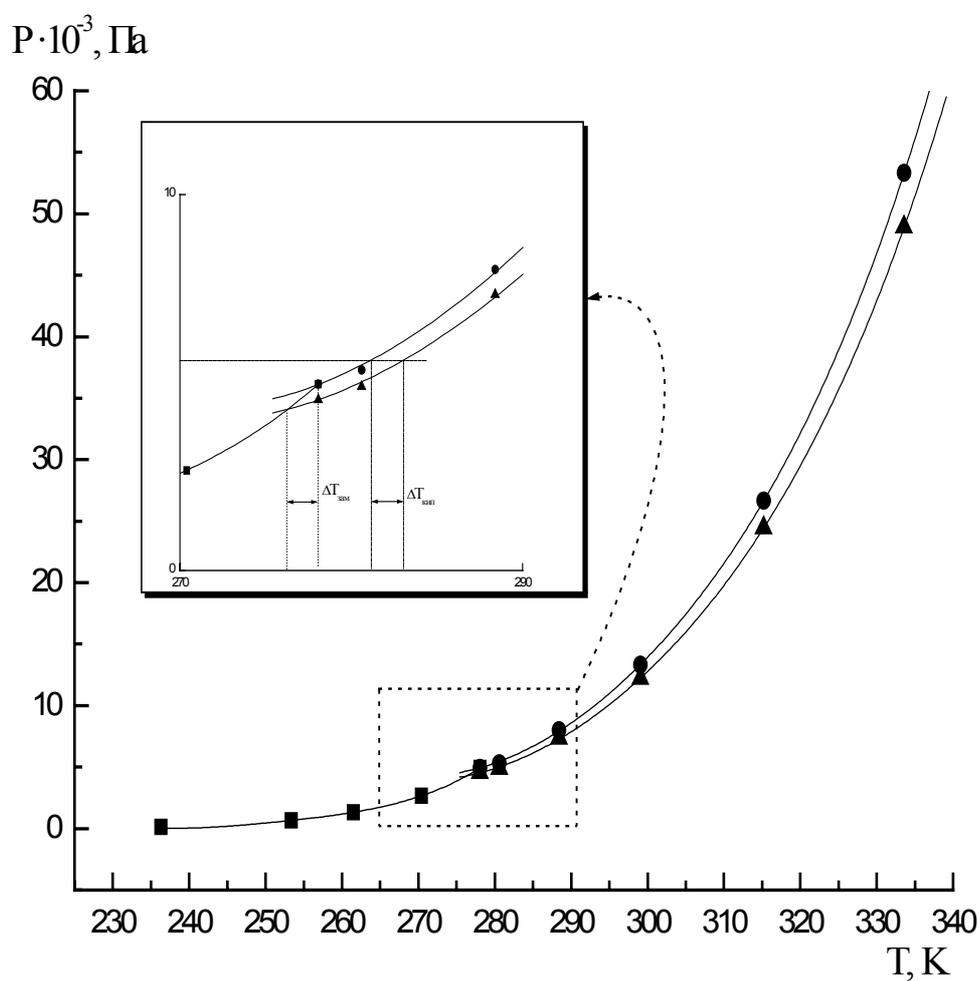


Рис.10. Зависимость $P=f(T)$.

Для определения молярной и моляльной концентрации раствора воспользуемся условием задачи. По условию задана процентная концентрация, т.е. дана масса растворенного вещества в 100г раствора. Молярная концентрация (C_M) – это число молей растворенного вещества в объеме раствора. Поэтому, исходя из процентной концентрации, определим число молей растворенного вещества и объем раствора:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} = \frac{3}{26,72} = 0,1123(\text{моль})$$

$$V = \frac{g}{\rho} = \frac{100}{0,7500} = 133,33(\text{см}^3) = 133,33 \cdot 10^{-6}(\text{м}^3)$$

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,1123}{133,33 \cdot 10^{-6}} = 8,422 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right) = 842,25 \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)$$

Моляльная концентрация (m) – это число молей растворенного вещества в 1000г чистого растворителя. Составим пропорцию, используя полученные данные:

3г р-ного. вещества (0,1123 моль) – 100г раствора – 97 г чистого растворителя
 x моль растворенного вещества – 1000г чистого растворителя

$$m = \frac{0,1123 \cdot 1000}{97} = 1,1577 \left(\frac{\text{моль}}{1\text{кг растворителя}} \right)$$

Осмотическое давление растворенного вещества равно гидростатическому давлению, достаточному, чтобы прекратить проникновение чистого растворителя в раствор через разделяющую их полупроницаемую перегородку. Для разбавленных растворов при расчете осмотического давления справедливо уравнение:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T = 842,25 \cdot 8,314 \cdot 285 = 1,996 \cdot 10^6 (\text{Па})$$

$$[\pi] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \text{К} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па}$$

Для построения кривой $P=f(T)$ данного раствора (рис. 10) воспользуемся законом Рауля в следующей формулировке: давление насыщенного пара над раствором (P_1) прямо пропорционально мольной доле растворителя в растворе.

$$\text{Тогда: } P_1 = P_1^0 \cdot x_1 = P_1^0 \cdot (1 - x_2).$$

Т, К	P_1^0 , Па	$P_1 = P_1^0 \cdot x_1 = P_1^0 \cdot (1 - x_2)$, Па
278,6	5128,6	4704
280,6	5333,0	4891
288,4	7999,0	7337
299,1	13330,0	12226
315,2	26660,0	24453
333,6	53330,0	48914
353,1	101320,0	92930

Для графического определения температуры, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно 5962 Па, воспользуемся графиком, приведенным на рис.10. Тогда при $P=5962$ Па, $T=284,5$ К.

Повышение температуры кипения при давлении $P=5962$ Па раствора концентрации $c=3\%$ определим по графику (рис. 10):

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип. р-ля}} = 284,5 - 282,5 = 2 \text{ К}$$

Вычислим эбуллиоскопическую постоянную, используя три способа расчета:

- Повышение температуры кипения разбавленного раствора от моляльной концентрации для недиссоциированных веществ выражается уравнением:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m, \quad \text{исходя, из данного уравнения можно вычислить}$$

эбуллиоскопическую постоянную: $E = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{m}$

$$E = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{m} = \frac{2}{1,1577} = 1,7276 \left[\frac{\text{К} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

- По повышению температуры кипения раствора с учетом молекулярной массы растворенного вещества, масс растворителя и растворенного вещества

можно вычислить эбуллиоскопическую постоянную по уравнению:

$$E = \frac{M_2 \cdot g_1 \cdot \Delta T_{\text{кип}}}{1000 \cdot g_2} = \frac{26,72 \cdot 97 \cdot 2}{1000 \cdot 3} = 1,7279 \left[\frac{\text{K} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

• Эбуллиоскопическую постоянную можно рассчитать, зная нормальную температуру кипения чистого растворителя ($T_{\text{н.т.к.}}$) и удельную теплоту испарения растворителя ($l_{\text{исп}}$) по уравнению:

$$E = \frac{R \cdot (T_{\text{н.т.к.}})^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}} = \frac{R \cdot (T_{\text{н.т.к.}})^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}} = \frac{8,314 \cdot 344,73^2 \cdot 78}{1000 \cdot 35949} = 2,1437 \left[\frac{\text{K} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

Понижение температуры замерзания раствора концентрации $c=3\%$ определим по графику (рис. 10):

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам. р-ля}} - T_{\text{зам. р-ра}} = 278,5 - 277 = 1,5 \text{ K}$$

Вычислим криоскопическую постоянную, используя три способа расчета:

• Понижение температуры замерзания разбавленного раствора от моляльной концентрации для недиссоциированных веществ выражается уравнением: $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot m$, исходя, из данного уравнения можно вычислить

криоскопическую постоянную: $K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{m}$

$$K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{m} = \frac{1,5}{1,1577} = 1,2957 \left[\frac{\text{K} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

• По понижению температуры замерзания раствора с учетом молекулярной массы растворенного вещества, масс растворителя и растворенного вещества можно вычислить криоскопическую постоянную по уравнению:

$$K_{\text{кр}} = \frac{M_2 \cdot g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}{1000 \cdot g_2} = \frac{26,72 \cdot 97 \cdot 1,5}{1000 \cdot 3} = 1,2959 \left[\frac{\text{K} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

• Криоскопическую постоянную можно рассчитать, зная температуру плавления чистого растворителя ($T_{\text{пл}}$) и удельную теплоту плавления растворителя ($l_{\text{пл}}$) по уравнению:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл}}^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл}}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 278,5^2 \cdot 78}{1000 \cdot 11474} = 4,38 \left[\frac{\text{K} \cdot \text{г}}{\text{моль}} \right]$$

7. Равновесия твердое вещество – жидкость

Равновесия в системах «твердое вещество-жидкость» встречаются при изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений и т. д.

Особое значение имеют исследования зависимостей температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются *фазовыми диаграммами* или *диаграммами плавкости*.

Диаграммы плавкости строятся на основании результатов термического анализа, который заключается в наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей. Изломы на кривых охлаждения (графиках в координатах «температура-время») свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.

Основные типы диаграмм плавкости для бинарных систем можно свести к следующим:

- 1) диаграммы с простой эвтектикой;
- 2) диаграммы с конгруэнтно плавящимися химическими веществами (т. е. плавящимися без разложения);
- 3) диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими веществами. Плавление называется инконгруэнтным, если состав жидкости не совпадает с составом твердого вещества, из которого данная жидкость образовалась;
- 4) диаграммы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

7.1. Диаграммы плавкости системы с простой эвтектикой

Диаграммы такого типа отвечают бинарным системам, в которых вещества неограниченно смешиваются в жидком состоянии, образуя гомогенный (однофазный) раствор и практически не растворяются в твердом состоянии, образуя гетерогенную систему из твердых фаз (рис. 11).

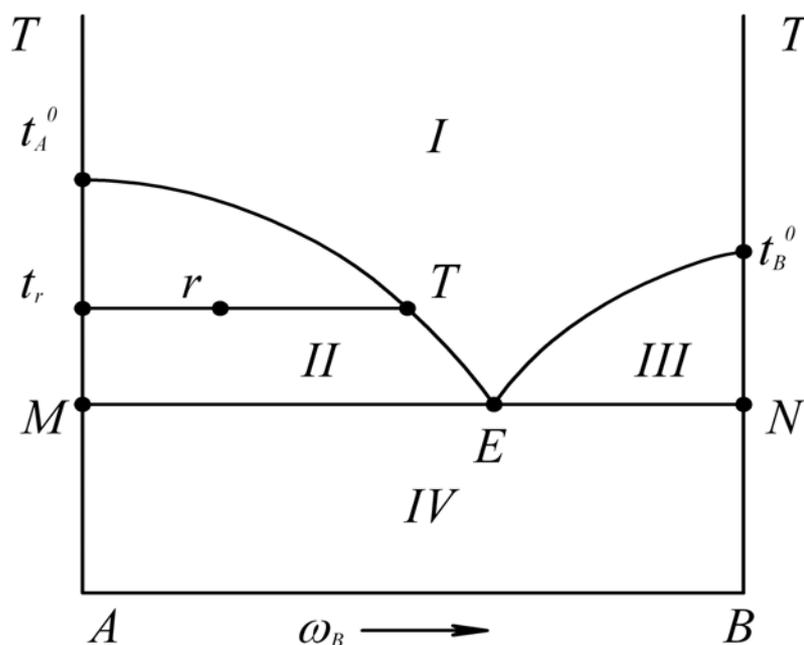


Рис. 11. Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой.

Рассмотрим построение и анализ такой диаграммы на примере системы из веществ A и B . Расплавим чистое вещество A и будем его равномерно охлаждать, фиксируя температуру. Нанеся эти данные на график, получим кривую охлаждения (рис.12). Кривая охлаждения любого чистого вещества (однокомпонентная система $K = 1$) будет состоять из трех участков: ab , bc , cd .

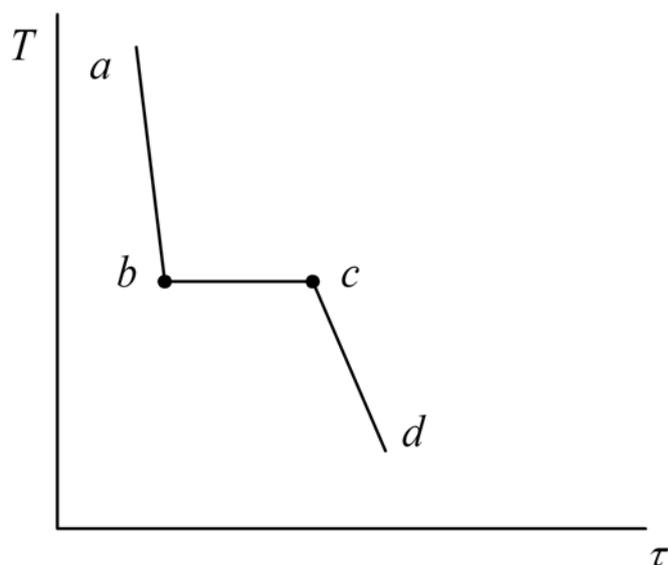


Рис. 12. Кривая охлаждения чистого вещества.

Участок *ab* соответствует охлаждению чистого жидкого вещества А, так как охлаждение ведется равномерно, то он соответствует прямой линии, наклоненной под определенным углом. Число степеней свободы (*C*) в такой системе рассчитываем по правилу фаз Гиббса:

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

Влияние давления на конденсированную систему незначительно, поэтому можно принять $P = \text{const}$, и тогда $n = 1$, а $C = 1 - 1 + 1 = 1$ (т. е. температура понижается, но при этом сохраняется жидкая фаза).

Когда в жидкости появятся первые кристаллы, система станет двухфазной (твердая и жидкая фазы), а число степеней свободы: $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Следовательно, при охлаждении однокомпонентной системы (чистого вещества) температура не может изменяться, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок - участок *bc*. Охлаждение системы компенсируется теплотой, которая выделяется при кристаллизации. Таким образом, температура горизонтального участка - это температура кристаллизации чистого вещества А.

Когда вся жидкость закристаллизуется, в системе останется одна фаза - твердая, число степеней свободы снова станет равно: $C=1-1+1=1$. Будет понижаться температура уже твердого вещества А, но с меньшей скоростью, чем жидкого, участок cd будет более пологим, чем участок ab .

Такая же кривая охлаждения соответствует и чистому веществу В, только горизонтальный участок будет наблюдаться при другой температуре (при температуре плавления В).

Теперь к твердому веществу А добавим 10% вещества В, смесь расплавим, получим гомогенный жидкий расплав и будем его охлаждать. По результатам охлаждения построим кривую охлаждения (рис. 13), она состоит из четырех участков: mn , nf , fk , ki .

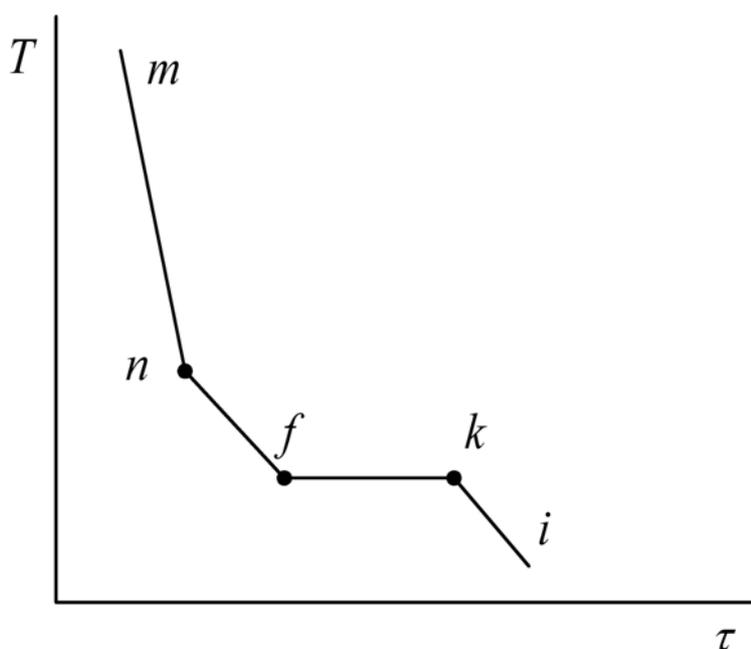


Рис. 13. Кривая охлаждения смеси

Участок mn соответствует охлаждению жидкого расплава: $C = 2-1 + 1 = 2$. Как только в расплаве появятся кристаллы вещества А ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), температура системы будет понижаться уже медленнее из-за того, что при образовании кристаллов выделяется теплота, замедляющая охлаждение, на

кривой появится изгиб (точка n), который будет указывать температуру начала кристаллизации (t_n^0). В соответствии с законом Рауля наблюдается понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого жидкого вещества, поэтому $t_n^0 < t_A^0$. Следовательно, участок nf относится к охлаждению системы, состоящей из жидкого расплава и кристаллов вещества А.

При температуре t_k^0 в системе появляются и кристаллы вещества В. Так как в твердом состоянии вещества А и В совершенно не растворяются друг в друге, а выделяются в виде самостоятельных твердых фаз, то $\Phi = 3$ (две твердые фазы и жидкая). $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Температура остается постоянной, на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок fk , температура, которая ему соответствует (t_k) - это температура конца кристаллизации 10% расплава вещества В.

После окончания кристаллизации (жидкая фаза исчезает), $\Phi = 2$ (кристаллы А и кристаллы В), наблюдается охлаждение гетерогенной твердой системы (участок ki): $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Вид кривых охлаждения для расплавов других концентраций такой же, только перегиб появляется при строго определенной температуре (т. е. температура начала кристаллизации t_n^0 для расплава индивидуальна). Но конец кристаллизации (горизонтальный участок) для расплавов всех концентраций отвечает одной и той же температуре t_k^0 , ее называют *температурой эвтектики*.

Таким образом, каждая кривая охлаждения дает возможность определить две температуры - температуру начала кристаллизации t_n^0 , и температуру конца кристаллизации t_k^0 . Для чистых жидкостей они одинаковы.

Если нанести эти температуры на график в координатах «температура - состав» и соединить между собой все точки начала кристаллизации (линия

ликвидус) и все точки конца кристаллизации (линия солидус), то получим диаграмму плавкости, общий вид которой представлен на рисунке 11.

Линия $t_A^0 Et_B^0$ - линия ликвидус, линия $t_A^0 MENt_B^0$ - линия солидус, они разбили диаграмму на четыре области:

- область I - гомогенный жидкий расплав;
- область II - гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества А и жидкого расплава переменного состава;
- область III - гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества В и жидкого расплава переменного состава;
- область IV - гетерогенная система, состоящая из смеси кристаллов А и В.

Каждая точка на диаграмме называется фигуративной и соответствует одному строго определенному состоянию системы в зависимости от того, где эта точка лежит. Чтобы найти состав сосуществующих фаз, надо через данную фигуративную точку провести горизонталь до пересечения с граничными линиями, из точки пересечения с одной граничной линией опустить перпендикуляр на ось состава - это даст состав одной фазы, из другой - состав другой фазы. Например, для того чтобы найти состав сосуществующих фаз в точке r , проведем горизонталь до пересечения с линией ликвидус и опустив перпендикуляр из точки пересечения (s), определим массовую долю В в расплаве (ω_B), второй конец горизонтали пересекается с левой осью ординат, соответствующей чистому веществу А, находящемуся при температуре t_r , ниже температуры его плавления (t_A^0), следовательно, вещество А находится в виде кристаллов.

Диаграмма плавкости позволяет определить не только число фаз и их состав, но и относительные массы фаз, используя правило рычага:

$$\frac{g_{жс}}{g_{мс}} = \frac{t_r \cdot r}{rT}$$

где $g_{ж}$ - масса жидкого расплава, г; $g_{ТВ}$ - масса кристаллов, г. Отрезки t,r и rT измеряются на диаграмме в сантиметрах или миллиметрах (рис. 11). Диаграммы плавкости других типов можно найти в учебниках.

7.2. Гетерогенное равновесие в бинарных системах, содержащих жидкую и твердую фазы

Зависимость растворимости компонента в совершенном растворе от температуры выражается уравнением Шредера:

$$\lg x_i = \frac{\Delta H_{пл,i}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_{пл,i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (110)$$

где x_i - молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе (растворимость); $\Delta H_{пл,i}$ - молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{пл,i}$ - температура плавления чистого растворенного вещества; T - температура начала кристаллизации насыщенного раствора концентрации x_i .

Уравнение Шредера для предельно разбавленных растворов имеет вид:

$$x_2^{жс} = \frac{\Delta H_{пл,1} \cdot \Delta T}{R \cdot T_{пл,1}^2 \cdot (1 - K_2)}, \quad (111)$$

где ΔT - понижение температуры кристаллизации раствора (расплава)

концентрации $x_2^{жс}$; $K_2 = \frac{x_2^{мс}}{x_2^{жс}}$; $x_2^{мс}$ - концентрация растворенного вещества в

твердом растворе; $x_2^{жс}$ - концентрация растворенного вещества в жидком

растворе (расплаве). Для неизоморфно кристаллизующихся систем $x_2^{мс} = 0$ и

$K_2 = 0$.

8. Примеры решения задач

ЗАДАЧА 6

На основании данных о температурах начала кристаллизации ($T_{кр}$, К) двухкомпонентной системы (табл. 11):

1) постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости) системы А-В;

2) обозначьте точками: I – расплав, содержащий а % вещества А (см. табл. 7) при температуре T_1 ; II – расплав, содержащий а % вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III – систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с расплавом, содержащим б % вещества А; IV – равновесие фаз одинакового состава; V – равновесие трех фаз;

3) определите составы химических соединений;

4) определите качественный и количественный состав эвтектик;

5) вычертите все типы кривых охлаждения, возможные для данной системы, укажите, каким составам на диаграмме эти кривые соответствуют;

6) укажите, в каком фазовом состоянии находятся системы, содержащие в, г, д % вещества А при температуре T_1 , а также, что происходит с этими системами, если их охладить до температуры T_2 ;

7) определите число фаз и число термодинамических степеней свободы системы при температуре эвтектик и содержании вещества А 95 % и 5 %;

8) установите, при какой температуре начнет отвердевать расплав, содержащий в % компонента А, и при какой температуре он отвердеет полностью; укажите состав первых выпавших кристаллов;

9) установите, при какой температуре начнет плавиться система, содержащая г % компонента А, и при какой температуре она расплавится полностью; укажите состав первых капель расплава;

10) вычислите теплоты плавления веществ А и В;

11) определите, какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется из системы, если 2 кг расплава, содержащего а % компонента А, охладить от T_1 до T_2 .

Таблица 11

№ варианта	Система	Молярное содержание А, %	$T_{кр}$, К	Молярное содержание А, %	$T_{кр}$, К
1	А - RbI В - AgI	0	823	40	535
		10	696	50	565
		18	588	51	585
		20	512	60	695
		24	504	70	773
		30	470	80	823
		32	492	90	873
		34	508	100	904
		36	519		

Таблица 11а

№ варианта	T_1 , К	T_2 , К	а	б	в	г	д
1	700	550	55	65	5	50	80

На основании данных таблицы 11 строим диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости) системы RbI-AgI (рисунок 14а) и все типы кривых охлаждения данной диаграммы (рисунок 14б), обозначим точками: I – расплав, содержащий 55 % вещества А (см. табл. 11а) при температуре $T_1=700\text{K}$; II - расплав, содержащий 55 % вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения (данная точка отсутствует на диаграмме); III – систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с

расплавом, содержащим 65 % вещества А; IV – равновесие фаз одинакового состава (данная точка отсутствует на диаграмме); V – равновесие трех фаз.

На диаграмме плавкости отсутствуют устойчивые химические соединения, плавящиеся конгруэнтно (без разложения), но имеются два химических соединения, плавящихся инконгруэнтно (с разложением), их состав следующий:



На диаграмме присутствует одна эвтектика, обозначенная точкой V, состава: расплав, содержащий 70% AgI ÷ 30% RbI, кристаллы химического соединения RbAg₉I₁₀ и кристаллы химического соединения Rb₂AgI₃.

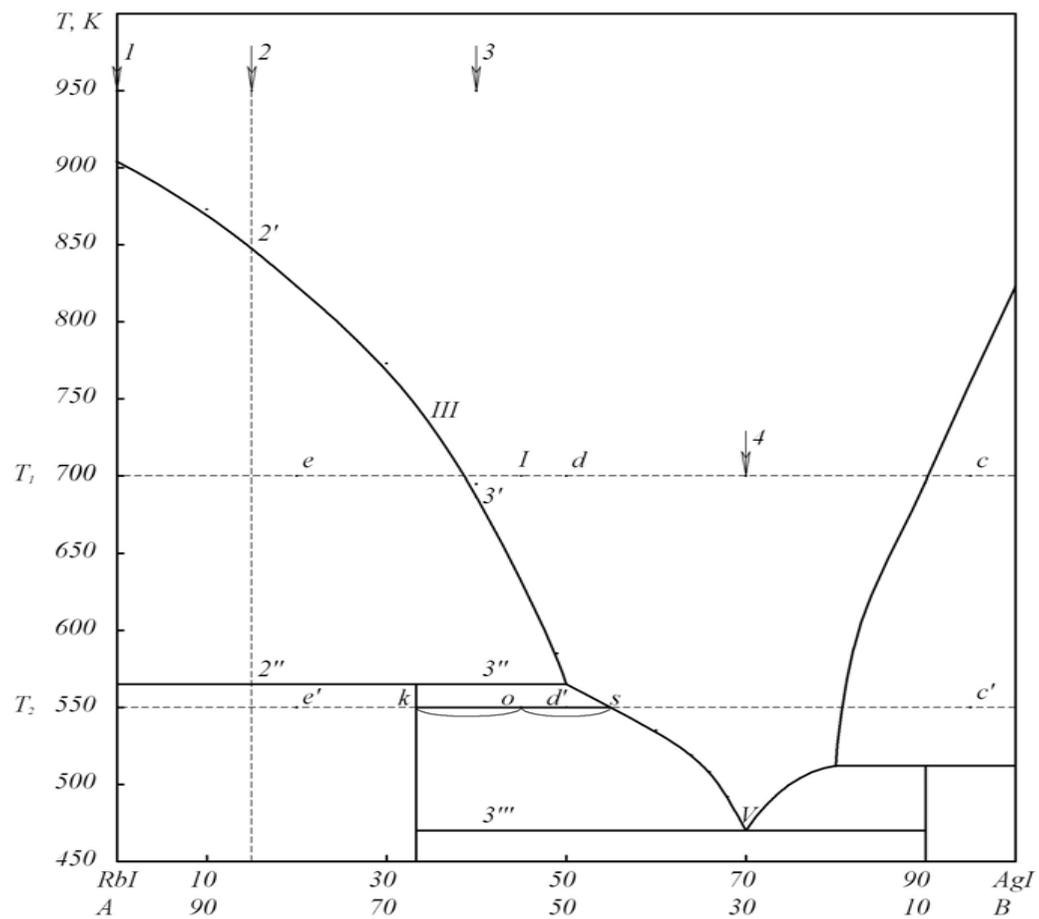
На диаграмме плавкости вычерчены все типы кривых охлаждения (рис.14б) для следующих составов:

- кривая 1 имеет состав плава : 100мол.%RbI ÷ 0мол. % AgI;
- кривая 2 имеет состав плава : 85мол.%RbI ÷ 15мол. % AgI;
- кривая 3 имеет состав плава : 60мол.%RbI ÷ 40мол. % AgI;
- кривая 4 имеет состав плава : 30мол.%RbI ÷ 70мол. % AgI.

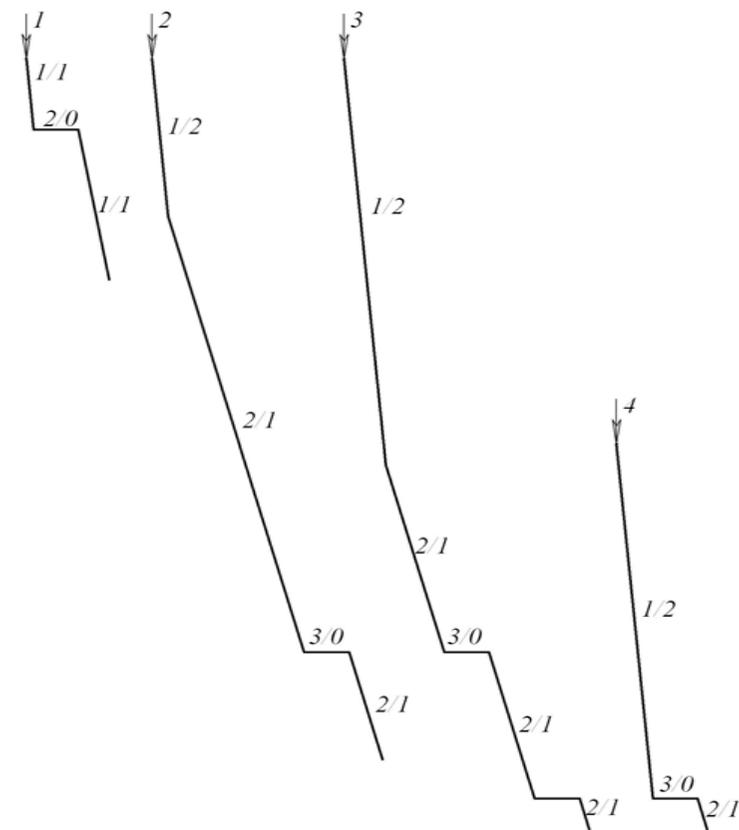
При выполнении пункта б, задачи 6 необходимо заполнить таблицу 12.

Таблица 12

Состав Т, К	в = 5мол.% А	г = 50мол.% А	д = 80мол.% А
T ₁	расплав 10мол.%RbI ÷90мол.%AgI + кр. ком-та AgI	расплав 50мол.%RbI ÷50мол.%AgI	расплав 61мол.%RbI ÷39мол.%AgI + кр. ком-та RbI
T ₂	расплав 20мол.%RbI ÷80мол.%AgI + кр. ком-та AgI	расплав 45мол.%RbI ÷55мол.%AgI + кр. соедин. Rb ₂ AgI ₃	кр. ком-та RbI +



а)



б)

Рис. 14. Диаграмма фазового состояния системы RbI-AgI (а)
и типы кривых охлаждения (б)

Определим число фаз и число термодинамических степеней свободы системы при температуре эвтектики ($T = 470 \text{ K}$) и содержании вещества А 95 % и 5 %:

- 95 мол.% RbI: $C=K-\Phi+1=2-2+1=1$;
- 5 мол.% RbI: $C=K-\Phi+1=2-2+1=1$.

Расплав, содержащий 5 мол.% компонента RbI начнет отвердевать при температуре $T = 760\text{K}$ и при температуре $T = 512\text{K}$ он отвердеет полностью; состав первых выпавших кристаллов – чистый компонент AgI.

Расплав, содержащий 50 мол.% компонента RbI начнет плавиться при температуре $T = 470\text{K}$ и при температуре $T = 564\text{K}$ он расплавится полностью; состав первых капель плава – 30мол.%RbI ÷ 70мол.%AgI.

Теплоты плавления чистых веществ А и В можно рассчитать по формуле:

$$\frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = 25,1 \pm 4,2 \text{ , } \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right].$$

$$\Delta H_{пл, AgI} = (25,1 \pm 4,2) \cdot 823 = (20,657 \pm 3,457) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta H_{пл, RbI} = (25,1 \pm 4,2) \cdot 904 = (22,690 \pm 3,797) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученные данные необходимо сравнить со справочными величинами, взятыми из [1, 3].

Для определения, какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется из системы, если 2 кг расплава, содержащего а % компонента А, охладить от T_1 до T_2 необходимо воспользоваться правилом «рычага» (см. рис.14б):

$$\frac{m_{\text{расплава}}}{m_{\text{кристаллов}}} = \frac{ok}{os}.$$

Таким образом, на основании рассмотренной диаграммы получим:

$$\frac{2-x}{x} = \frac{12}{10}.$$

$x = 0,9091$ (кг) – масса кристаллов химического соединения Rb_2AgI_3 , тогда масса расплава будет равна 1,0909 (кг).

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Изменения энергии Гиббса или энергии Гельмгольца определяют возможность самопроизвольного и равновесного процессов. Их зависимость от числа молей компонентов характеризуется с помощью химического потенциала, который является фактором интенсивности любого физико-химического процесса: чем больше различие между химическим потенциалом конечного и исходного состояния системы, тем интенсивнее самопроизвольный процесс.

Химический потенциал непосредственно связан с концентрацией и парциальным давлением компонентов системы, что позволяет численно описать равновесное состояние системы через константы равновесия. Для практики числовая характеристика химического равновесия имеет большое значение. Она позволяет выяснить, осуществима ли та или иная реакция, каковы условия ее протекания и как добиться максимального выхода необходимого продукта.

Химическое равновесие - такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором её характеристическая функция минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси. При рассмотрении второго закона термодинамики показано, что одним из его следствий является условие химического равновесия в виде:

$$G = -\sum_i \mu_i \cdot \nu_i = 0.$$

Так как сумма произведений химических потенциалов на стехиометрические коэффициенты представляет собой общую энергию Гиббса гомогенной системы, то можно сказать, что самопроизвольное протекание химической реакции характеризуется положительным значением химического сродства и сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы.

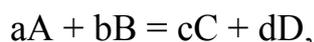
1. Константы равновесия

Самопроизвольный процесс согласно второму началу термодинамики сопровождается убылью свободной энергии системы и заканчивается установлением равновесного состояния; это состояние применительно к химической реакции характеризуется *химическим равновесием*. Напомним, что равновесное состояние – это такое термодинамическое состояние системы, при котором она не изменяется во времени.

Устойчивое равновесное состояние характеризуется неизменностью состояния системы при сохранении внешних условий; подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения воздействия, вызывающего отклонение системы от положения равновесия); динамическим характером равновесия (сохранение его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов); различием в достижении равновесного состояния (самопроизвольный и несамопроизвольный процессы); минимальным значением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца).

Химическое равновесие численно выражается *константами равновесия*, постоянными для данной температуры величинами.

Если в системе протекает обратимая химическая реакция:



то при равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси. В состоянии равновесия сумма химических потенциалов всех составляющих системы, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, равна нулю $\sum_i \mu_i \cdot \nu_i = 0$:

$$c\mu_c + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0, \quad (112)$$

Химический потенциал μ_i каждого участника реакции является функцией активности a_i этого вещества:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad , \quad (113)$$

где μ_i^0 - стандартный химический потенциал. Поэтому из уравнений (112) и (113) следует, что:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = -RT \ln K_a \quad , \quad (114)$$

где K_a – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные активности a_i реагентов:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad . \quad (115)$$

Для идеальных систем константа равновесия выражается через равновесные концентрации C_i :

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad , \quad (116)$$

через равновесные парциальные давления p_i :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad , \quad (117)$$

или через равновесные мольные доли x_i составляющих веществ:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad . \quad (118)$$

Для идеальных газов $P_i = C_i \cdot R \cdot T$ и $P_i = x_i \cdot P$, где P – общее давление, поэтому K_p , K_c и K_x связаны следующим соотношением:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} \quad , \quad (119)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в реакции: $\Delta n = c + d - a - b$.

2. Уравнение изотермы химической реакции

Чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химического потенциала реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, P и T . Рассмотрим реакцию:



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Химический потенциал каждого из участников реакции описывается выражением:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i. \quad (121)$$

С учетом этого энергия Гиббса реакции (120) равна:

$$\begin{aligned} \Delta G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \end{aligned} \quad (121)$$

Выражение

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (122)$$

называют уравнением *изотермы химической реакции*. Первое слагаемое представляет собой *стандартную энергию Гиббса реакции*, т.е. энергию Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины P_i , представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta G = 0$, и

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{равн}}. \quad (123)$$

Следует помнить, что в последнем выражении под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение *равновесных* значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим

коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции. С учетом константы равновесия уравнение изотермы химической реакции можно переписать в виде:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (124)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (125)$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

- используя справочные данные для расчета ΔG^0 , можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку ΔG судить о направлении процесса,
- второе слагаемое в уравнении изотермы представляет собой функцию текущих значений парциальных давлений (активностей, концентраций) участников реакции, поэтому с его помощью можно оценить значения активностей составляющих веществ, при которых процесс будет осуществляться в желаемом направлении при $T = const$.

3. Зависимость константы равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия от переменных P и T определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов

$$\Delta G^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0.$$

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения (101).

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right)_P = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta G^0}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P, \quad (126)$$

Решая уравнение (126) относительно $\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}$, получаем уравнение:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (127)$$

Аналогично получаем выражение и для зависимости K_C от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (128)$$

Два последних уравнения называют *уравнениями изобары и изохоры* химической реакции, соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта.

Если реакция эндотермическая, т.е.

$$\Delta H^0 > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0$$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции.

Если реакция экзотермическая, т.е.

$$\Delta H^0 < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0$$

то с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье – Брауна*):

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

При интегрировании уравнения изобары надо знать температурную зависимость $\Delta H^0 = f(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в небольшом температурном интервале, можно принять, что энтальпия реакции постоянна. Тогда интегрирование уравнения (103) в пределах K_1 , K_2 и T_1 , T_2 дает возможность рассчитать ΔH^0 реакции, зная константы равновесия при двух различных температурах:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (129)$$

Уравнение (129) дает возможность зная ΔH^0 реакции и константу равновесия при одной температуре, рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Проводя неопределенное интегрирование уравнения (127) с точностью до константы интегрирования можно определить ΔH^0 реакции графическим способом:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const. \quad (130)$$

Таким образом, зависимость $\ln K_p = f(1/T)$ должна быть линейной, а наклон прямой равен: $tg \alpha = \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$.

4. Зависимость константы равновесия от давления, присутствия катализатора и природы растворителя

Стандартный химический потенциал идеального (и реального) газа является функцией только температуры, он определяется природой данного вещества и не зависит от давления. Поэтому и константа равновесия реакции, в которой участвуют эти газы, от давления не зависит.

Стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие

константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x от давления может быть определена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial P}\right)_T = \Delta V = -RT\left(\frac{\partial(\ln K_x)}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial(\ln K_x)}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

В случае реакции, сопровождающейся увеличением объема реакционной смеси возрастание давления приводит к уменьшению численного значения константы равновесия. Наоборот, уменьшение давления приведет к ее возрастанию. Если учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления и $\ln K_x(P) \approx \ln K_x(P^0)$.

Катализаторы - вещества, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, константа равновесия не зависит от присутствия катализатора.

5. Расчеты равновесного состава

Если химические реакции протекают при $T = \text{const}$, то для расчета выхода продуктов необходимо знать энергии Гиббса участников реакции при этой температуре. В этом случае задача расчета равновесия сводится к решению уравнений или системы уравнений различной сложности. Современные вычислительные программы позволяют находить минимум энергии Гиббса систем при большом количестве переменных. Это дает возможность формулировать задачу расчета химических равновесий в самом общем виде. Такая возможность появилась не очень давно, поэтому подобные методы расчета пока реализованы только в специализированных пакетах программ. В остальных случаях при решении задачи равновесного состава используют различные способы уменьшения размерности задачи (количества переменных).

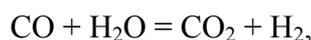
Одним из таких способов является расчет равновесного состава с помощью константы равновесия. Рассмотрим несколько вариантов равновесий в предположении, что в системе протекает только одна реакция:

- химическое равновесие в газах;
- гетерогенные реакции.

5.1. Химические равновесия в газах

5.1.1. Реакции без изменения числа молекул

Рассмотрим реакцию между идеальными газами:



в которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения одинакова (в данном случае равна 2). Для реакций такого типа $K_p = K_x = K_c$. Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

Число молей в:	CO	+	H ₂ O	=	CO ₂	+	H ₂
исходном состоянии:	a		b		-		-
прореагировало, образовалось:	-x		-x		x		x
в равновесии:	a-x		b-x		x		x
суммарное число моль:	$a-x+b-x+x+x=a+b$						
Выразим парциальное давление каждого компонента в соответствии с законом Дальтона	$\frac{a-x}{a+b} \cdot P$		$\frac{b-x}{a+b} \cdot P$		$\frac{x}{a+b} \cdot P$		$\frac{x}{a+b} \cdot P$

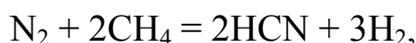
Константа равновесия этой реакции в соответствии с составленным равновесием будет выражена уравнением:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{x^2}{(a-x) \cdot (b-x)}$$

Решая полученное квадратное уравнение, определяем физически корректное значение x , а, значит, и равновесный состав смеси. Очевидно, что в рассматриваемом случае выход продукта не зависит от давления.

5.1.2. Реакции с изменением числа молекул

Рассмотрим реакцию:



для которой сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна (в данном случае $3-5=-2$). Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

Число молей в:	N_2	+	CH_4	=	HCN	+	H_2
исходном состоянии:	1		2		-		-
прореагировало, образовалось:	-x		-2x		2x		3x
в равновесии:	1-x		2-2x		2x		3x
суммарное число моль:					$1-x+2-2x+2x+3x=3+2x$		
Выразим парциальное давление каждого компонента в соответствии с законом Дальтона	$\frac{1-x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{2-2x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{2x}{3+2x} \cdot P$		$\frac{3x}{3+2x} \cdot P$

Константа равновесия этой реакции в соответствии с составленным равновесием будет выражена уравнением:

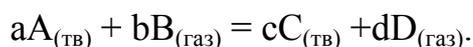
$$K_P = \frac{P_{HCN}^2 \cdot P_{H_2}^3}{P_{N_2} \cdot P_{CH_4}^2} = P^2 \cdot \frac{27x^5}{(3+2x)^2 \cdot (1-x)^3}.$$

Решая полученное уравнение, находим значение x и равновесный состав смеси. При заданной температуре константа равновесия есть величина постоянная, поэтому в рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления P . Чем больше будет P , тем меньше значение x (тем меньше выход продукта). Полученный результат согласуется с правилом Ле Шателье - Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.

Введение в систему инертного газа при $P=\text{const}$ эквивалентно уменьшению общего давления. В случае реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных веществ, это приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Если же реакция сопровождается увеличением количества молей газообразных веществ, то добавка инертного газа приведет к сдвигу химического равновесия в сторону продуктов реакции.

5.2. Гетерогенные реакции

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют *гетерогенными реакциями*. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный раствор). Газообразные реагенты будут представлены в константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию:



Согласно условию химического равновесия:

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_C^c \cdot P_D^d}{a_A^a \cdot P_B^b} = 0.$$

Отсюда следует, что:

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = \Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c \cdot P_D^d}{a_A^a \cdot P_B^b} = -RT \ln K.$$

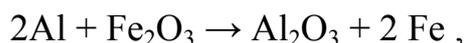
Если твердые вещества А и С не образуют растворов, их активности равны 1,

поэтому: $\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_D^d}{P_B^b}.$

Таким образом, в константу равновесия гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако следует иметь в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = -RT \ln K.$$

Если реакция происходит между веществами, не образующими растворов, то при наличии в системе всех реагирующих веществ равновесия не будет. Реакция будет идти до полного израсходования одного из реагентов (или всех, если они взяты в стехиометрических количествах). Примером могут служить реакции восстановления оксидов многих металлов алюминием:



которые характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса. Поэтому они должны идти самопроизвольно слева направо.

5.3. Расчет констант равновесия с использованием термодинамических баз данных

Одним из важнейших результатов химической термодинамики является возможность расчета констант равновесия на основе табулирования свойств участников реакции. Исходным служит соотношение:

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

Поскольку $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0$, то используя табличные значения $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$ участников реакции, можно рассчитать ΔG_{298}^0 . Расчет ΔG_T^0 и K_p для других температур можно проводить по уравнению $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ с учетом уравнений (38, 39) или по уравнению (40). Расчеты существенно упрощаются, если использовать табулированные в термодинамических справочниках функции, называемые приведенными энергиями Гиббса:

6. Примеры решения задач

ЗАДАЧА 7

Гетерогенная реакция А (табл. 13) протекает изотермически при температуре Т (К).

1) Определите стандартное сродство веществ (ΔG_T^0) А и В при температуре 298 К и Т, используя справочные данные [1, табл. 44];

2) вычислите константы равновесия реакции K_p и K_c при указанной температуре Т;

3) определите количество прореагировавшего твердого вещества А, взятого в избытке, если объем системы равен $V \times 10^{-3}$ (м³), а исходное давление газа В составляет $P_1 \times 10^2$ (Па) (объемом твердой фазы пренебречь);

4) определите изменение энергии Гиббса, отнесенное к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ В и С равны соответственно $P_2 \times 10^2$ и $P_3 \times 10^2$ (Па), а реакция протекает при температуре Т идеально обратимо;

5) объясните, как влияет давление на равновесный выход продуктов реакции.

Таблица 13

№ п/п	Реакция А	Т, К	$P_1 \times 10^{-2}$, Па	$P_2 \times 10^{-2}$, Па	$P_3 \times 10^{-2}$, Па	$V \times 10^3$, м ³
1	$C_{(ТВ)} + CO_2 = 2CO$	1100	600	186	100	18

Для решения данной задачи в начале необходимо заполнить следующую таблицу, в соответствии с табличными данными справочника [1, табл. 44]:

Термодинамические свойства веществ

Таблица 14

Вещество	n_i	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p^0 = f(T)$		
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CO	2	-110,53	-137,15	197,55	28,41	4,10	-0,46
$\sum n_{i,прод} \cdot \Phi_{i,прод}$		-221,06	-274,30	395,10	56,82	8,20	-0,92
C	1	0	0	5,74	16,86	4,77	-8,56
CO ₂	1	-393,51	-394,37	213,66	44,14	9,04	-8,54
$\sum n_{i,исх} \cdot \Phi_{i,исх}$		-393,51	-394,37	219,40	61,02	13,81	-17,08
$\Delta \Phi_i$		172,45	120,07	175,70	-4,20	-5,61	16,16

Функция $\Delta \Phi_i$ рассчитывается исходя из соотношения (41). После заполнения таблицы определим стандартное сродство веществ (ΔG_T^0) А и В при температуре 298 К и Т.

Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}^0 основан на уравнении:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 172,45 \cdot 10^3 - 298 \cdot 175,70 = 120,091 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

Полученное значение можно сравнить с табличным (табл. 14).

Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 проведем по методу Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_{1100}^0 = 172,45 \cdot 10^3 - 1100 \cdot 175,70 -$$

$$- 1100 \cdot ((-4,20) \cdot 0,5765 - 6,61 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2922 \cdot 10^3 + 16,162,42 \cdot 10^5 \cdot 0,2988 \cdot 10^{-5}) = -21,665 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

По результатам расчета $\Delta G_{1100}^0 < 0$, поэтому можно сделать вывод, что реакция при температуре 1100К протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Для вычисления K_p воспользуемся уравнением (101) – уравнением изотермы:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \Rightarrow \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{(-21665)}{8,314 \cdot 1100} = 2,369 \quad \Rightarrow \quad K_p = e^{2,369} = 10,687$$

Для идеальных газов K_p связано с K_c следующим соотношением:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad \Rightarrow, \quad K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = \frac{10,687}{8,314 \cdot 1100} = 1,169 \cdot 10^{-3}.$$

Для определения количества прореагировавшего твердого вещества А первоначально рассчитаем исходное количество моль взятого газа по закону идеальных газов (уравнение Менделеева-Клапейрона).

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{600 \cdot 10^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 1100} = 0,118 (\text{моль})$$

Если в начальный момент времени в системе присутствовали только реагенты, то:

Число молей в:	C	+	CO ₂	=	2CO
исходном состоянии:	-		0,118		-
прореагировало, образовалось:	-		-x		2x
в равновесии:	-		0,118-x		2x
равновесная концентрация $\left(\frac{n}{V} \right)$	-		$\frac{0,118-x}{V}$		$\frac{2x}{V}$

Константа равновесия этой реакции в соответствии с составленным равновесием будет выражена уравнением:

$$K_C = \frac{C_{CO}^2}{C_{CO_2}} = \frac{4 \cdot x^2 \cdot V}{V^2 \cdot (0,118 - x)} = \frac{4 \cdot x^2}{V \cdot (0,118 - x)} = \frac{4 \cdot x^2}{18 \cdot 10^{-3} \cdot (0,118 - x)} = 1,169 \cdot 10^{-3}.$$

Решая полученное квадратное уравнение, находим значение x ($x = 0,0023$ моль, реальное значение x должно быть меньше или равно числу молей вещества в исходном состоянии), а масса прореагировавшего твердого вещества будет рассчитываться по уравнению:

$$g = n \cdot M = 0,0023 \cdot 12 = 0,0276(\text{г}) - \text{масса прореагировавшего углерода.}$$

Для определения энергии Гиббса, отнесенного к началу реакции, воспользуемся полным уравнением изотермы химической реакции (ур.100):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c}{P_B^b} = -8,314 \cdot 1100 \cdot \ln 10,687 + 8,314 \cdot 1100 \cdot \ln \frac{(100 \cdot 10^2)^2}{186 \cdot 10^2} = 56,891 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

В рассматриваемом случае выход продукта зависит от общего давления P , т.к. сумма стехиометрических коэффициентов в правой и левой частях уравнения различна, т.е. реакция протекает с изменением числа молей газообразных веществ. Чем больше будет P , тем меньше значение x (тем меньше выход продукта). Полученный результат согласуется с правилом Ле Шателье - Брауна: возрастание давления должно приводить к смещению равновесия в сторону веществ, занимающих меньший объем.

ЗАДАЧА 8

Зависимость константы равновесия реакции А (табл. 15) от температуры выражается уравнением типа $\ln K = -1,04 - \frac{2088}{T} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{T^2}$. По имеющимся данным: 1) определите константу равновесия реакции А при температуре T (К); 2) постройте график зависимости $\ln K = f(T^{-1})$ в интервале температур от $(T-100)$

до (Т+100), К; 3) укажите, как изменяется константа равновесия при повышении температуры; 4) определите тепловой эффект реакции ΔH^0_T при температуре Т; 5) сопоставьте тепловой эффект, вычисленный в п.4, с тепловым эффектом, рассчитанным по закону Кирхгоффа при температуре Т; 6) определите стандартное сродство (ΔG^0_T) реагирующих веществ и изменение энтропии при температуре Т.

Таблица 15

№ в-та	Реакция А	K_p	Т, К
1	$2C_3H_6 = C_2H_4 + C_4H_8$	$K_p = \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{C_2H_4}}{P_{C_3H_6}^2}$	500

Для расчета константы равновесия данной реакции необходимо подставить в заданное уравнение температуру Т:

$$\ln K = -1,04 - \frac{2088}{T} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{T^2} = -1,04 - \frac{2088}{400} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{400^2} = -5,6234, \quad \text{тогда}$$

$$K = e^{-5,623} = 3,614 \cdot 10^{-3}.$$

$$\ln K = -1,04 - \frac{2088}{T} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{T^2} = -1,04 - \frac{2088}{500} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{500^2} = -4,808, \quad \text{тогда}$$

$$K = e^{-4,808} = 8,164 \cdot 10^{-3}.$$

$$\ln K = -1,04 - \frac{2088}{T} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{T^2} = -1,04 - \frac{2088}{600} + \frac{1,02 \cdot 10^5}{600^2} = -4,237, \quad \text{тогда}$$

$$K = e^{-4,237} = 14,451 \cdot 10^{-3}.$$

Для выполнения пунктов 2-4 необходимо, заполнить таблицу 16 и на ее основании построить график зависимости $\ln K = f(10^3/T)$ (рис. 15):

Таблица 16

Т, К	$10^3/T, K^{-1}$	$\ln K$
400	2,50	-5,623
500	2,00	-4,808
600	1,67	-4,237

Как видно из рисунка 15 и таблицы 16 с увеличением температуры уменьшается отрицательная величина $\ln K_p$, то есть увеличивается константа равновесия реакции, а, следовательно, увеличивается скорость реакции и выход продуктов реакции.

Для определения теплового эффекта реакции необходимо заданную зависимость константы равновесия реакции от температуры продифференцировать по температуре и воспользовавшись урав. (127) найти ΔH_T^0 .

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{2088}{T^2} - \frac{2 \cdot 1,02 \cdot 10^5}{T^3} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \Rightarrow$$

$$\Delta H = 8,314 \cdot 2088 - \frac{8,314 \cdot 2 \cdot 1,02 \cdot 10^5}{500} = 13967,52 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = 13,968 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right).$$

На основании урав. (130) с использованием рис. 15 найдем тепловой эффект реакции графическим способом, зная, что $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial(10^3/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot 10^3}$.

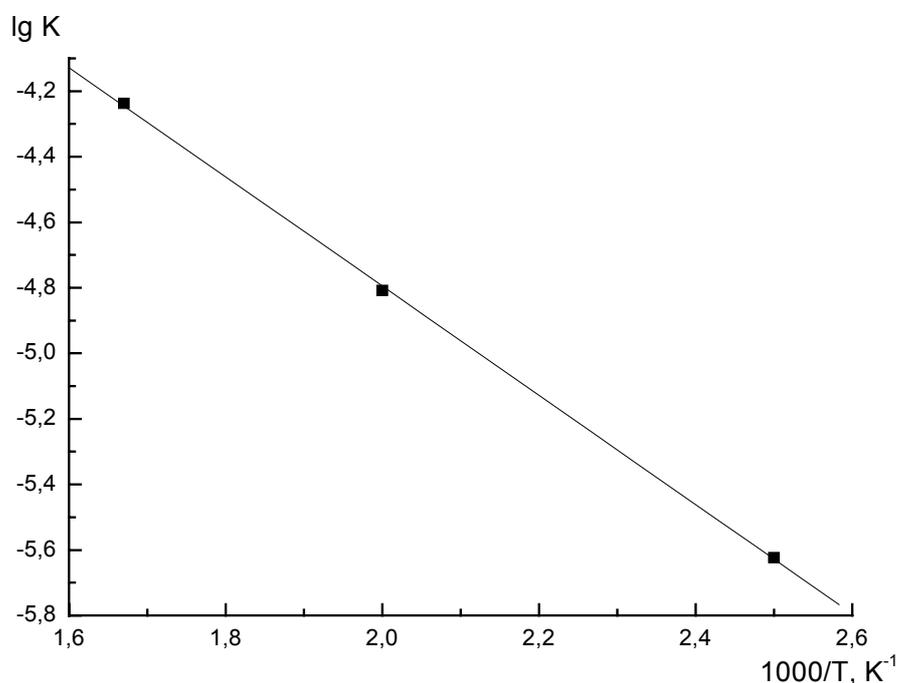


Рис. 15. Зависимость $\ln K = f(10^3/T)$

$$\Delta H_T^0 = -R \cdot 10^3 \cdot \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial(10^3/T)} = -8,314 \cdot (-1,65) \cdot 10^3 = 13,718 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right).$$

Для определения стандартного сродства (ΔG_T^0) реагирующих веществ и изменения энтропии при температуре T необходимо воспользоваться урав.

$$(125) \text{ и зависимостью } \Delta S_T^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \text{ или } \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p = 1,04 \cdot R \cdot T + 2088 \cdot R - \frac{R \cdot 1,02 \cdot 10^5}{T} =$$

$$= 1,04 \cdot 8,314 \cdot 500 + 2088 \cdot 8,314 - \frac{1,02 \cdot 10^5 \cdot 8,314}{500} = 19986,856 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = 19,987 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

$$\Delta S_T^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -\frac{\partial \left(1,04 \cdot R \cdot T + 2088 \cdot R - \frac{1,02 \cdot 10^5 \cdot R}{T} \right)}{\partial T} = -5,254 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 1,02 \cdot 10^5}{2,5 \cdot 10^5} = 6,784 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

Полученные величины теплового эффекта реакции, энергии Гиббса и энтропии реакции необходимо сравнить с теоретическими величинами. Для этого заполняют таблицу 17 на основании справочных данных, взятых из [1, 4] и рассчитывают искомые величины при температуре 500К с привлечением уравнений .22, 31, 44.

Таблица 17

Вещество	n_i	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p^0 = f(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$		
				a	b·10 ³	c·10 ⁶
C ₂ H ₄	1	52,30	219,45	11,32	122,01	-37,90
C ₄ H ₈		-0,13	305,60	21,47	258,40	-80,84
$\sum n_{i,\text{прод}} \cdot \Phi_{i,\text{прод}}$		52,17	525,05	32,79	380,41	-118,74
C ₃ H ₆	2	20,41	266,94	12,44	188,38	-47,60
$\sum n_{i,\text{исх}} \cdot \Phi_{i,\text{исх}}$		40,82	533,88	24,88	376,76	-95,20
$\Delta \Phi_i$		11,35	-8,83	7,91	3,65	-23,54

$$\Delta H_{500}^0 = 11,35 \cdot 10^3 + 7,91(500 - 298) + \frac{3,65 \cdot 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) - \frac{23,54 \cdot 10^{-6}}{3}(500^3 - 298^3) =$$

$$= 12,465 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

$$\Delta S_{500}^0 = -8,83 + 7,91 \ln \frac{500}{298} + 3,65 \cdot 10^{-3} \cdot (500 - 298) - \frac{23,54 \cdot 10^{-6}}{2}(500^2 - 298^2) = -5,856 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

$$\Delta G_{500}^0 = 11,35 \cdot 10^3 - 500 \cdot (-8,83) - 500(7,91 \cdot 0,1133 + 3,65 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0407 \cdot 10^3 -$$

$$- 23,54 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0140 \cdot 10^6) = 15,407 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

$$\Delta C_p = 7,91 + 3,65 \cdot 10^{-3} \cdot (500 - 298) - 23,56 \cdot 10^{-6} \cdot (500^2 - 298^2) = 4,85 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – СПб.: «Иван Федоров», 2003.- 240с.
2. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977.
3. Справочник химика. В 6 томах. / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия. 1964.
4. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия.

Перечень рекомендуемой литературы при подготовке к экзамену

Основная литература.

1. Курс физической химии: В 2-х т. Т 1./ Под ред. Я.И. Герасимова. Изд. 2. М.: Химия. 1969.
2. Курс физической химии: В 2-х т. Т 2./ Под ред. Я.И. Герасимова. Изд. 2. М.: Химия. 1973.
3. Стромберг А.Б., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебное пособие. М.: Высшая школа. 1999 (1988, 1973).
4. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. Пособие для вузов. М.: Издательский центр “Академия”. 2003. 464 с.

Дополнительная литература.

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия. 2001. 688 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. Учебное пособие. Изд. 3. М.: Химия. 1975.
3. Физическая химия: В 2 кн. Кн.1. Строение вещества. Термодинамика./ Под ред. К.С.Краснова.- 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высшая школа, 1995.

4. Физическая химия: Учеб. пособие / под ред. К.С.Краснова. -М.: Высшая школа, 1982.
5. Лабовиц Л., Аренс Д. Задачи по физической химии с решениями. -М.: Мир, 1972.
6. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: Учеб. пособие для вузов. М.: издательство «Экзамен», 2005. 480с.

Методическая литература.

1. Практикум по физической химии./ Под ред. С.В. Горбачева. Изд. 3. М.: Высшая школа. 1974.
2. Практикум по физической химии. / Под ред. В.В.Буданова. Изд. 5. М.: Химия. 1986.
3. Практические работы по физической химии. Учебное пособие./ Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Изд. 4. Л.: Химия. 1982.
4. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. / Учеб. Пособие. Изд. 2. М.: Высшая школа. 1975.
5. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. Учебное пособие. Изд. 4. М.: Высшая школа. 1983 (1976).
6. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по Физической химии. - М.: Высшая школа. 1991.

Ю.Н. Ушакова

Л.А. Калинина

Е.Г. Фоминых

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ
МНОГОВАРИАНТНЫХ ЗАДАЧ.**

Учебное пособие

Учебное издание

Ушакова Юлия Николаевна

Калинина Людмила Алексеевна

Фоминых Елена Геннадьевна

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ
МНОГОВАРИАНТНЫХ ЗАДАЧ.**

Учебное пособие