

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни «Фізична хімія» для студентів
напряму 6.051301 – хімічна технологія.
Частина 1**

Затверджено
на засіданні Вченої ради
академії
Протокол № 1 від 27.01.2014

Дніпропетровськ НМетАУ 2014

УДК 541.1:536 (07)

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Фізична хімія» для студентів напряму 6.051301 – хімічна технологія. Частина 1 (російською мовою) / Укл: Л.В. Камкіна, Н.М. Великонська, І.С. Щеглова, В.В. Величко. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 72 с.

Представлена робоча програма, викладені основні закони фізичної хімії. Надані рекомендації по розрахункам типових задач, завдання для індивідуальної та контрольної роботи студентів за розділами «Хімічна термодинаміка» та «Термодинаміка розчинів». Робоча програма призначена для самостійного вивчення студентами теоретичних основ фізичної хімії, набуття навичок вирішення практичних задач.

Рекомендована для студентів напряму 6.051301 – хімічна технологія заочної форми навчання.

Укладачі: Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Н.М. Великонська, ст. викл.

І.С. Щеглова, канд. хім. наук, доц.

В.В. Величко, канд. хім. наук, доц.

Відповідальна за випуск Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Підписано до друку 18.11.2014. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский. Облік.-вид. арк. 4,24. Умов. друк. арк. 4,18. Тираж 100 пр. Замовлення № 219.

Національна металургійна академія України
49600, Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	5
1.1 Законы идеальных газов	6
1.1.1 Решение типовых задач.....	8
1.1.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	9
1.2 Первый закон термодинамики. Теплоемкость, теплота нагревания.....	10
1.2.1 Применение первого закона термодинамики.....	10
1.2.2 Теплоёмкость. Теплота нагревания	11
1.2.3 Решение типовых задач.....	15
1.2.4 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	17
1.3 Термохимия. Тепловой эффект реакций.....	18
1.3.1 Решение типовых задач.....	24
1.3.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	26
1.4 Второй закон термодинамики. Энтропия	28
1.4.1 Решение типовых задач.....	34
1.4.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	36
1.5 Термодинамические потенциалы. Химическое сродство.....	37
1.5.1 Методы расчета стандартного химического сродства.....	40
1.5.2 Решение типовых задач.....	41
1.6 Химическое равновесие. Константа химического равновесия.....	43
1.6.1 Смещение химического равновесия. Принцип Ле–Шателье	46
1.6.2 Методы расчета константы равновесия	49
1.6.3 Решение типовых задач.....	50
1.6.4 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	52
2 ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	54
2.1 Растворы. Способы выражения концентрации растворов.....	54
2.2 Идеальные растворы. Законы идеальных растворов	57
2.3 Реальные растворы.....	62
2.4 Решение типовых задач	63
2.5 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы	66
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	68

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение физической химии как науки уходит своими корнями в середину XVIII столетия. Основоположником физической химии можно считать М. В. Ломоносова, но только через сто лет идея плодотворного слияния физики и химии получила признание в трудах многих выдающихся ученых. Огромный вклад в развитие данной области научной деятельности внесли В. Оствальд, М. Фарадей, Д.И. Менделеев, Д. Гиббс, Ф. Рауль, В. Нернст, С. Аррениус, А.И. Коновалов, Я. Вант-Гофф. В Украине первое отделение физической химии было организовано в 1863г. М. М. Бекетовым на базе Харьковского университета.

Знание физической химии дает теоретическую основу для изучения химических процессов в металлургии, химической, пищевой, фармацевтической и многих других отраслях промышленности, открывает возможности изучения путей протекания процессов и их интенсификации.

Данные методические указания содержат 5 основных разделов, представленных в двух частях, материал которых соответствует принятым для студентов металлургических вузов рабочим программам. При составлении методических указаний были использованы материалы наиболее распространенных учебников, задачников, монографий и справочников. Материалы переработаны в соответствии с современной терминологией, обозначениями, единицами измерения физических величин в системе СИ.

В методических указаниях, после изложения теоретических вопросов, представлены решения типовых задач с пояснениями, задачи для выполнения контрольных работ.

При изучении курса студентам рекомендуется следующий порядок. Материал необходимо изучать последовательно, используя рекомендуемую литературу. Содержание и объем дисциплины определяется учебным планом и программой, в которой учтены особенности курса физической химии.

Количество контрольных работ, разделов, входящих в работу, определяется специальностью студента. В каждом разделе приведено 10 вариантов заданий. Вариант работы определяет преподаватель или может быть рассчитан по двум последним цифрам студенческого билета.

**Распределение учебных часов по дисциплине «Физическая химия»
Направление 6.051301 «Химическая технология и инженерия»
специализация – ХТ и ХС**

	Всего	Семестр	
		V	VI
Всего часов по учебному плану	360	180	180
в том числе: аудиторные занятия	56	28	28
из них:			
– лекции	24	12	12
– лабораторные занятия	16	8	8
– практические занятия	16	8	8
– семинары	–	–	–
Самостоятельная работа	304	152	152
Количество и семестр выдачи контрольных работ	2	1	1
Итоговый контроль (экзамен, зачет)		экзамен	экзамен

1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Одним из основополагающих разделов физической химии является химическая термодинамика. Химическая термодинамика – это раздел физической химии, изучающий законы взаимных превращений различных видов энергии, состояния равновесия и их зависимость от внешних факторов, а также возможность, направление и глубину протекания самопроизвольных процессов. Термодинамика использует математический аппарат и базируется на трех основных положениях – законах (началах), в основе которых лежит многовековой опыт. Справедливость этих законов подтверждается тем, что ни одно из их следствий не противоречит опыту.

Первый закон термодинамики – это закон эквивалентности энергии. Он дает возможность выражать разные виды энергии некоторыми эквивалентными величинами.

Второй закон термодинамики определяет возможность, направление и глубину протекания самопроизвольного процесса.

Третий закон – это закон об абсолютном значении энтропии. Он позволяет проводить расчеты химических равновесий без проведения эксперимента.

В решении тех или иных вопросов термодинамика использует свой термодинамический (феноменологический) метод. Суть метода заключается в обобщении экспериментальных данных с дальнейшим использованием полученных результатов (в виде законов) без учета строения рассматриваемых систем. Особенностью термодинамического метода является его применимость к системам, состоящих из большого количества отдельных частиц (т.е. метод носит статистический характер), а так же рассматривает возможность вероятности протекания процессов. Вопросы скорости процессов термодинамическим методом определить невозможно. Несмотря на свою ограниченность, термодинамический метод более точный, чем статистический и квантово-механический методы исследования. Этот метод не требует допущений, связанных со сложностью реальных систем, что необходимо учитывать при использовании статистических или квантовых методов.

Предметом исследования термодинамики является система. Система – это тело или совокупность тел, которые можно физически или мысленно выделить из окружающей среды. Термодинамической называют систему, состоящую из большого числа частиц, такой, чтобы в системе имел место процесс диффузии и теплопередачи.

Свойства, которые однозначно определяют состояние системы, называются параметрами состояния системы: температура, давление, объем. Изменение состояния системы (изменение хотя бы одного из параметров состояния) называется процессом.

1.1 Законы идеальных газов

Идеальным считают газ, удовлетворяющий следующим требованиям:

- газ образован большим числом молекул или атомов;
- молекулы газа характеризуются определенной массой, однако их собственным объемом можно пренебречь;

- молекулы находятся в непрерывном беспорядочном движении;
- столкновения молекул между собой, а также молекул со стенками сосуда – упругие. Это значит, что кинетическая энергия может передаваться от одной молекулы к другой, но она не переходит в другие формы энергии, например, в теплоту;
- взаимодействия между молекулами и атомами не существует.

Закон Бойля – Мариотта

При постоянной температуре (изотермический процесс) произведение объёма газа на его давление – величина постоянная

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n \quad \text{или} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.1)$$

Закон Гей – Люссака

При постоянном давлении (изобарный процесс) объёмы данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n}. \quad (1.2)$$

Закон Шарля

При постоянном объёме (изохорный процесс) отношение давления данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n}. \quad (1.3)$$

Объединенное уравнение закона идеального газа имеет вид

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}. \quad (1.4)$$

Уравнение Менделеева – Клапейрона

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT, \quad (1.5)$$

где m – масса данного газа, г; M – молекулярная масса газа, г/моль; n – число молей газа, моль; R – газовая постоянная (в системе СИ $R = 8,314$ Дж/моль·К).

Закон Авогадро

В равных объёмах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)_{P,T} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{P,T} . \quad (1.6)$$

Очень важны следствия из этого закона.

1. При нормальных условиях ($T=273 \text{ К}$; $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$). 1 моль любого газа занимает объём 22,415 л;

2. 1 моль любого вещества (не обязательно газа) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро – N_A).

Закон Дальтона

Если в ограниченном пространстве объёма V смешать несколько идеальных газов, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, называемое парциальным давлением, такое по величине, как если бы этот газ один занимал весь объём V . Общее наблюдаемое давление будет равно сумме парциальных давлений каждого газа смеси.

$$P_{\text{общ.}} = P_A + P_B + \dots + P_i, \quad (1.7)$$

где P_A, P_B, \dots, P_i – парциальные давления каждого газа смеси.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i} P_{\text{общ.}} . \quad (1.8)$$

1.1.1 Решение типовых задач

Задача 1. Смесь водорода с азотом при $27 \text{ }^\circ\text{C}$ находится в сосуде ёмкостью 10 л под давлением $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определите парциальное давление азота в данной смеси и количество молей азота в смеси, если количество водорода равно 0,8 моль.

Решение. По уравнению Менделеева – Клапейрона (1.5) определяем парциальное давление водорода

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V} = \frac{0,8 \cdot 8,31 \cdot 300}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,994 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Парциальное давление азота из известного общего и парциального давления водорода по уравнению Дальтона будет равно

$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{общ.}} - P_{\text{H}_2} = 2,5 \cdot 10^5 - 1,994 \cdot 10^5 = 0,506 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Тогда количество молей азота

$$n_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{N}_2} V}{RT} = \frac{0,506 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300} = 0,203 \text{ моль.}$$

Задача 2. В закрытом сосуде находится кислород при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и $T=290$ К. После нагревания газа давление увеличилось в два раза. Рассчитайте конечную температуру газа.

Решение. Поскольку процесс идет при $V=\text{const}$, применим закон

$$\text{Шарля } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \text{ откуда } T_2 = \frac{T_1 \cdot P_2}{P_1} = \frac{290 \cdot 2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 580 \text{ К.}$$

1.1.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. 20 м^3 газа, находящегося при нормальном давлении, сжали при постоянной температуре до 10 м^3 . Найдите конечное давление газа.

2. Рассчитайте, на сколько градусов надо нагреть газ, находящийся в закрытом сосуде при 0°C , чтобы давление его увеличилось вдвое.

3. Рассчитайте давление, создаваемое 2 моль водорода, находящегося в замкнутом сосуде емкостью 2000 л при 310 К.

4. При температуре 27°C и давлении 720 мм рт. ст. объем газа равен 10 л. Определите, какой объем займет газ при 37°C и давлении $2,026 \cdot 10^5$ Па.

5. Вычислить объем кислорода, находящегося при 17°C и давлении 1,5 атм. Масса газа 3,2 кг.

6. Рассчитайте объем, который займет при нормальных условиях водород, находящийся в баллоне емкостью 30 л при 20 атм и 27°C . Используя закон Авогадро, найдите массу газа.

7. При температуре 27°C газ занимает объем 1,5 л. Найдите, какой объем займет газ при 127°C , если давление газа останется неизменным.

8. 1,5 кмоль азота при давлении 500 мм рт. ст. занимают объем 60 м^3 . Определите температуру газа.

9. В сосуде емкостью 30 л при 273 К находится 84 г азота и 64 г кислорода. Рассчитайте парциальное давление каждого из газов и выразите состав смеси газов в объемных процентах.

10. Некоторая масса воздуха при температуре 27°C и давлении $2,026 \cdot 10^5$ Па занимает объем 120 л. Найдите массу воздуха и температуру, которую будет иметь воздух при изменении объема до $0,15 \text{ м}^3$. Молярная масса воздуха 29 кг/кмоль.

1.2 Первый закон термодинамики. Теплоемкость, теплота нагревания

1.2.1 Применение первого закона термодинамики

Многочисленными опытами было установлено, что различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах. В результате обобщения этих исследований был открыт закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики:

1. Энергия изолированной системы постоянна.
2. Невозможно создать вечный двигатель первого рода, т.е. машину, производящую работу без затраты энергии.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Разные формы энергии превращаются друг в друга в эквивалентных соотношениях.
4. В любом процессе изменение внутренней энергии ($\Delta U = U_2 - U_1$) системы равняется количеству сообщенной системе теплоты (Q) минус количество работы (W), которую выполнила система.

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.9)$$

Основные уравнения для расчетов термодинамических функций обратимых процессов в зависимости от условий ведения процесса

1. Рассмотрим изохорный процесс ($V = \text{const}$). В соответствии с первым законом термодинамики (1.9)

$$Q_V = \Delta U, \text{ так как } W_V = \int_{V_1}^{V_2} PdV; \quad dV=0; \quad W_{\text{об.}}=0, \quad (1.10)$$

$$Q_V = n\bar{C}_V(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_V T_1}{P_1}(P_2 - P_1). \quad (1.11)$$

Тогда изменение энтальпии системы равно изменению внутренней энергии $\Delta H_V = \Delta U_V$

2. При изобарном процессе $P = \text{const}$

$$\Delta U = Q_P - W_P; \quad (1.12)$$

$$Q_P = n\bar{C}_P(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_P T_1}{V_1}(V_2 - V_1); \quad (1.13)$$

$$W_{\text{об.}} = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = \Delta nRT; \quad (1.14)$$

$$\Delta H = Q_p; \Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.15)$$

3. Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Используем уравнение Менделеева–Клапейрона (1.5), тогда

$$\Delta U_T = 0; \quad (1.16)$$

$$Q_T = W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.17)$$

4. Адиабатный процесс ($Q = 0$)

$$\Delta U_{\text{ад.}} = -W_{\text{ад.}}; \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} W_{\text{ад.}} &= \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = n \bar{C}_v (T_1 - T_2) = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Для идеальных газов $\bar{C} = C$, коэффициент Пуассона $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

1.2.2 Теплоёмкость. Теплота нагревания

Теплоёмкость – одна из важнейших термодинамических характеристик, используемых при расчетах теплоты процессов, тепловых эффектов химических реакций, тепловых балансов процессов.

Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Теплоемкость обозначается буквой C .

Теплоемкость классифицируется по трем направлениям.

В зависимости от единицы массы вещества различают:

- молярную (мольную) теплоёмкость (C). Молярная теплоемкость показывает количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на один кельвин. Она измеряется в Дж/моль·К;
- удельную теплоёмкость $C_{\text{уд.}}$. Удельная теплоемкость показывает количество теплоты, необходимой для нагревания одного килограмма вещества на один кельвин. Удельная теплоемкость измеряется в Дж/кг·К.

Удельная теплоёмкость связана с молярной теплоёмкостью соотношением

$$C_{\text{уд.}} = \frac{C}{M}. \quad (1.20)$$

Теплоемкость не является функцией состояния системы, а определяется характером процесса. В прямой связи с характером производственных металлургических процессов наибольший интерес представляет изобарная теплоемкость (C_p) – теплоемкость при постоянном давлении.

Для теоретических расчетов пользуются также изохорной теплоемкостью (C_v) – теплоемкостью при постоянном объеме.

Понятно, что для всех веществ $C_p > C_v$, поскольку при $P=\text{const}$ часть теплоты расходуется на работу против сил внешнего давления. Однако для твердых и жидкостей работа расширения мала и ею в практических расчетах пренебрегают. Исходя из этого, а также учитывая смысл понятий мольной теплоемкости и объемной работы, можно получить следующие соотношения между изобарной и изохорной теплоемкостями:

$$\text{для газов (Уравнение Майера)} \quad C_p = C_v + R. \quad (1.21)$$

$$\text{для жидких и твердых веществ} \quad C_p \approx C_v. \quad (1.22)$$

В зависимости от температуры, к которой относится теплоемкость, различают истинную и среднюю теплоемкости.

Истинная теплоемкость (C) – это теплоемкость при определенной температуре. Она равна отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), сообщенной единице массы вещества, к бесконечно малому изменению температуры системы (dT), которое при этом происходит

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.23)$$

На практике используют среднюю теплоёмкость ($\bar{C}_{T_1+T_2}$). Средняя теплоемкость равна отношению количеств теплоты, сообщенное единице массы вещества (Q), к соответствующему изменению температуры.

$$\bar{C}_{T_1+T_2} = \frac{Q_{T_1+T_2}}{T_2 - T_1}. \quad (1.24)$$

Средняя теплоемкость постоянна в интервале температур от T_1 до T_2 . Соотношение между истинной и средней теплоемкостью:

$$\bar{C}_{P,T_1+T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT}{T_2 - T_1}; \quad (1.25)$$

$$Q_{P,T_1+T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT. \quad (1.26)$$

Теплота нагревания – это количество теплоты, необходимое для нагревания данной массы вещества от T_1 до T_2 при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

Влияние различных факторов на величину теплоемкости

Теплоемкость зависит от природы вещества, его агрегатного состояния, давления и температуры.

Влияние давления на величину теплоемкости незначительно. Например, при повышении давления азота в 500 раз, его теплоемкость увеличивается всего на 70 %.

Влияние температуры на теплоемкость существенно. При абсолютном нуле (0 К) теплоемкость любого кристаллического вещества (рисунок 1.1) равна нулю (постулат Планка). При повышении температуры теплоемкость веществ (кроме инертных газов) возрастает.

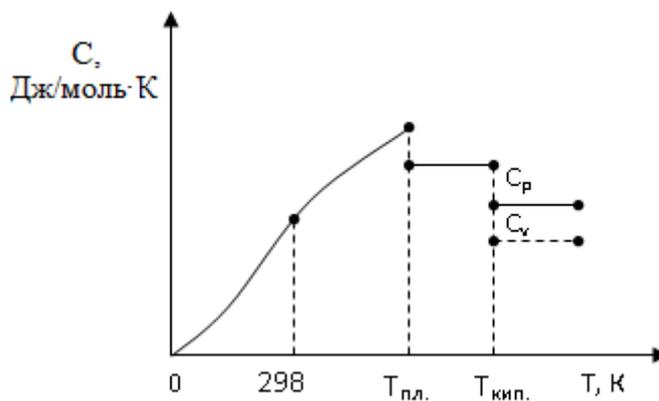


Рис. 1.1 – Схема зависимости теплоемкости металлов от температуры

Количественно зависимость теплоемкости от температуры не может быть определена на основании других свойств вещества с помощью законов термодинамики. Поэтому она исследуется в каждом отдельном случае экспериментально, тогда как теория этой проблемы разрабатывалась на основе квантовой статистической физики.

Зависимость молярной истинной изобарной теплоемкости от температуры в широком интервале температур, соответствующих

существованию вещества в данном агрегатном состоянии, достаточно хорошо описывается эмпирическими степенными рядами, а также с помощью функций теплосодержания.

Теплосодержание – величина, показывающая количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) от 0 до T К (рисунок 1.2). Величина теплосодержания приведена в справочниках. Размерность – Дж/моль.

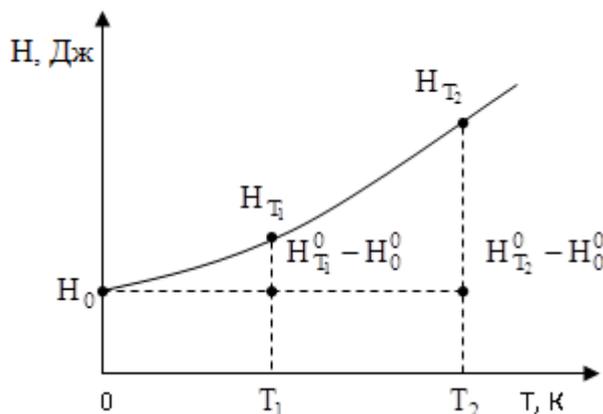


Рис. 1.2 – Схема, показывающая физический смысл функций теплосодержания

Методы расчета теплоёмкости и теплоты нагревания

1. Для идеальных газов истинная изохорная теплоёмкость

$$\text{– одноатомных} \quad C_v = \frac{3}{2} R ; \quad (1.24)$$

$$\text{– двухатомных} \quad C_v = \frac{5}{2} R ; \quad (1.25)$$

$$\text{– трехатомных} \quad C_v = 3R . \quad (1.26)$$

2. Истинная молярная изобарная теплоёмкость

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2} , \quad (1.27)$$

где a, b, c, c^1 – величины, постоянные для каждого вещества, определённые опытным путём и справедливые в определённом интервале температур, не зависят от температуры, а зависят от природы и агрегатного состояния веществ.

3. Средняя молярная изобарная теплоёмкость

$$\bar{C}_{P,T_1+T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT}{T_2 - T_1} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2) + \frac{c^1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (1.28)$$

$$\bar{C}_{P,T_1+T_2} = \frac{(H_{T_2}^{\circ} - H_0^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_0^{\circ})}{T_2 - T_1}, \quad (1.29)$$

где $(H_T^{\circ} - H_0^{\circ})$ – теплосодержание веществ.

4. Молярная теплоёмкость смеси веществ

$$C = \frac{C_1 \cdot \%n_1 + C_2 \cdot \%n_2 + \dots + C_i \cdot \%n_i}{100}, \quad (1.30)$$

где $\%n_1, \%n_2, \dots, \%n_i$ – число молей каждого вещества; C_1, C_2, \dots, C_i – молярная теплоёмкость, Дж/моль·К.

5. Удельная теплоёмкость смеси веществ

$$C_{уд.} = \frac{C_{уд.1} \cdot w_1 + C_{уд.2} \cdot w_2 + \dots + C_{уд.i} \cdot w_i}{100}, \quad (1.31)$$

где w_1, w_2, \dots, w_i – массовая доля в процентах каждого вещества; $C_{уд.1}, C_{уд.2}, \dots, C_{уд.i}$ – удельная теплоёмкость веществ, Дж/г·К.

6. Теплота нагревания 1 моля вещества

$$Q_{P,T_1+T_2} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}. \quad (1.32)$$

$$Q_{P,T_1+T_2} = (H_{T_2}^{\circ} - H_0^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_0^{\circ}). \quad (1.33)$$

7. Теплота нагревания смеси веществ

$$Q_{P,T_1+T_2,смеси} = n_1 \cdot Q_1 + n_2 \cdot Q_2 + \dots + n_i \cdot Q_i, \quad (1.34)$$

где n_1, n_2, \dots, n_i – количество моль вещества.

8. Теплота нагревания вещества с учетом фазового превращения

$$Q_{P,T_1+T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT + Q_{ф.п.} \quad (1.35)$$

1.2.3 Решение типовых задач

Задача 1. 10 кг водорода, взятого при $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 300$ К, сжимают изотермически до объёма 1 м^3 . Определите теплоту, работу процесса и конечное давление в системе.

Решение. Начальный объём водорода определим по уравнению Менделеева-Клапейрона (1.5)

$$V_1 = \frac{mRT_1}{P_1M} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 123,87 \text{ м}^3.$$

Конечное давление находим по уравнению Бойля-Мариотта (1.1)

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 123,87}{1} = 1,25 \cdot 10^7 \text{ Па}.$$

Теплоту и работу изотермического процесса рассчитаем по уравнению (1.17)

$$Q_T = W_T = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{123,87} = -60020 \text{ кДж}.$$

Задача 2. Рассчитайте истинную изобарную и изохорную молярную теплоемкость FeO при 1000 К, а так же среднюю удельную изохорную теплоемкость в интервале температур от 300 до 700 К.

Решение. Значения коэффициентов температурного степенного ряда возьмем из таблицы термодинамических величин (Приложение 1). Истинную молярную изобарную теплоемкость при 1000 К рассчитаем по уравнению (1.27).

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2} = 50,80 + 8,61 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 + (-3,31 \cdot 10^5) \cdot 1000^{-2},$$

$$C_{p,1000} = 59,08 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Истинная молярная изохорная теплоемкость для FeO по уравнению (1.22)

$$C_{v,1000} = 59,08 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Расчет средней удельной теплоемкости в заданном интервале температур проведем по уравнению (1.28)

$$\bar{C}_{p,T_1+T_2} = 50,80 + \frac{8,61 \cdot 10^{-3}}{2} (700 + 300) - \frac{3,31 \cdot 10^5}{700 \cdot 300} = 53,52 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Удельная теплоемкость:

$$\bar{C}_{уд.v} = \frac{\bar{C}_v}{M_{FeO}} = \frac{53,52}{71,8 \cdot 10^{-3}} = 0,74 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}.$$

Задача 3. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 5кг железа, которое имеет начальную температуру 300 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15,5 кДж/моль.

Решение. Теплота нагревания 1 моля вещества с учетом фазового превращения рассчитывается по уравнению (1.35)

$$Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + Q_{\text{ф.п.}}$$

После математических преобразований и с учетом данного количества железа в молях уравнение приобретает вид

$$Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m}{M} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} + Q_{\text{ф.п.}} \right],$$

где a, b, c, c^1 – температурные коэффициенты, которые берем из таблицы термодинамических характеристик веществ (Приложение 1); для железа

$$a = 17,50 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; b = 24,78 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}^2; c = c^1 = 0.$$

$$Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{5 \cdot 10^3}{56} \left[17,50(1812 - 300) + \frac{24,78 \cdot 10^{-3}}{2}(1812^2 - 300^2) + 15500 \right] = 2,85 \cdot 10^7 \text{ Дж}.$$

1.2.4 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. Определите истинную молярную изобарную и изохорную теплоемкость CO_2 при 1000 К.

2. Алюминий плавится при 659 °С, его удельная теплота плавления равна 95,6 кал/г. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 1 кг алюминия, если начальная его температура 298 К.

3. Среднее значение молярной теплоемкости метана при постоянном объеме выражается уравнением

$$\bar{C}_{v, 273 \rightarrow 800} = 6,01 + 37,33 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,71 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найдите значение истинной молярной изобарной теплоемкости метана при 500 К.

4. Резервуар емкостью 1 м³ наполнен азотом до давления 5,065·10⁵ Па. Начальная температура газа 300 К. Средняя молярная изобарная теплоемкость азота 29,1 Дж/моль·К. Рассчитайте количество тепла, которое необходимо отнять, чтобы резервуар остался при прежней температуре.

5. Вычислить количество тепла, необходимого для нагревания 10 кг смеси веществ от 300 до 500 К. Смесь имеет состав (по массе): 40 % Fe₂O₃ 60 % FeO.

6. Рассчитайте количество тепла, необходимого для нагревания 5 кг железа от 298 до 2000 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15,5 кДж/моль.

7. Рассчитайте среднюю молярную изобарную и изохорную теплоемкость CO_2 в интервале температур 298 – 1000 К.

8. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 15 кг железа, имеющего начальную температуру 298 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15,5 кДж/моль.

9. Средняя молярная теплоемкость газа в интервале от 298 К до 1000 К выражается уравнением

$$\bar{C}_{p,298-1000} = 14,32 + 76,66 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найдите значение истинной теплоемкости при 800 К.

10. Смешали 2 г водорода и 16 г кислорода. Их удельные теплоемкости равны 14,41 и 0,92 кДж/кг·К соответственно. Рассчитайте потерю тепла при охлаждении смеси на 100 °С при постоянном объеме. $\gamma=1,4$ (для обоих газов).

1.3 Термохимия. Тепловой эффект реакций

Результатом какого-либо перераспределения энергии вследствие протекания реакции является выделение или поглощение теплоты. Термохимия рассматривает вопросы экспериментального изучения тепловых эффектов химических реакций, их сравнением и систематизацией, установлением закономерностей, позволяющих определять тепловые эффекты процессов, в которые невозможно определить экспериментально.

Тепловой эффект реакции – это изменение энтальпии (ΔH) или внутренней энергии (ΔU) химической системы, рассчитанное на стехиометрические количества реагирующих веществ.

Различают изобарный – ΔH (при $P, T = \text{const}$) и изохорный – ΔU (при $V, T = \text{const}$) тепловые эффекты.

Соотношение между изобарным и изохорным тепловым эффектом описывается уравнениями:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$ – изменение числа моль газообразных веществ в реакции; n_2 и n_1 – число моль начальных и конечных газов; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, при которой протекает реакция, К.

Для систем, в которых реагируют только конденсированные вещества, изменение объема мало, $P\Delta V \rightarrow 0$ и $\Delta H \approx \Delta U$. При 0 К $\Delta nRT = 0$ и $\Delta H_0 = \Delta U_0$.

Тепловой эффект реакции зависит от природы реагирующих веществ, агрегатного состояния и от температуры. Часто пользуются стандартным тепловым эффектом. Стандартный тепловой эффект реакции – это тепловой эффект реакции при условии $T = 298\text{К}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{Па}$, величина справочная. Размерность – кДж/моль.

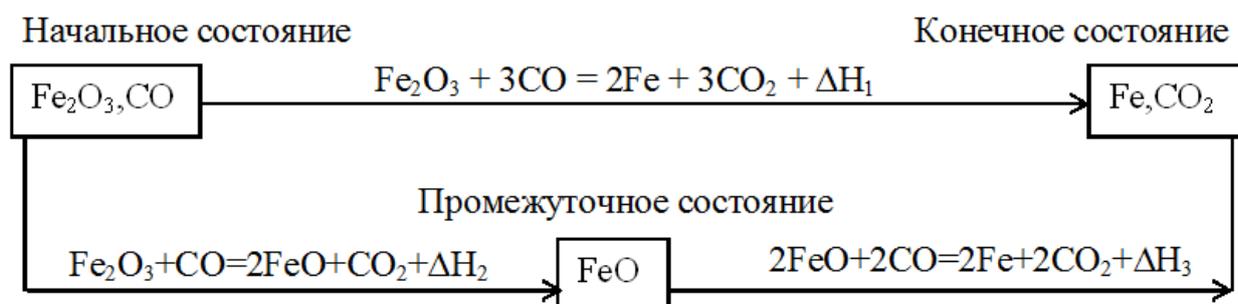
Если $\Delta H < 0$ – реакция экзотермическая, т.е. система теряет энергию. Если $\Delta H > 0$ – реакция эндотермическая, т.е. система поглощает энергию из внешней среды. Тепловой эффект и теплота реакции не всегда совпадают. Только для случая, когда полезная работа, совершаемая системой, равна нулю, тепловой эффект и теплота процесса совпадают.

Термохимия базируется на двух законах: Гесса и Кирхгофа.

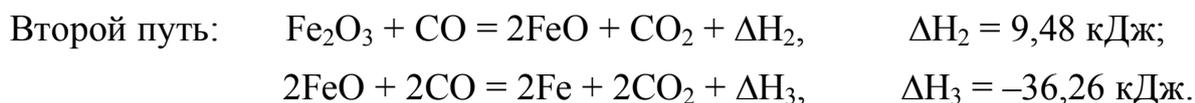
Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Закон Гесса справедлив при условии, что давление или объём системы при процессе остаются постоянными. При этом система не совершает никакой работы, кроме работы расширения. Проиллюстрируем закон Гесса на примере реакций восстановления оксидов железа до железа оксидом углерода, проходящих в доменном процессе. Восстановление Fe_2O_3 возможно как непосредственно до железа, так и через промежуточную стадию образования FeO . Приведем схему процессов:



Первый путь: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \Delta H_1$, $\Delta H_1 = -26,78 \text{ кДж}$.



При складывании реакций, протекающих по второму пути, получим термохимическую реакцию $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3$, которая соответствует реакции первого пути. Следовательно, тепловые эффекты реакций одинаковы. Поэтому можно записать

$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3,$$

что подтверждается расчетами. Действительно,

$$-26,78 = 9,48 + (-36,26) = -26,78.$$

Закон Гесса имеет большое значение, так как позволяет определить тепловой эффект реакции без проведения эксперимента. Если реакции протекают при высоких температурах, давлениях, идут не однозначно и не до конца, для расчетов используют закон Гесса и следствия из закона.

Следствия из закона Гесса:

– Тепловые эффекты прямой и обратной химических реакций одинаковы по величине и противоположны по знаку

$$\Delta\text{H}_{\text{пр.}} = -\Delta\text{H}_{\text{обр.}}$$

– Стандартный тепловой эффект химической реакции равен алгебраической сумме стандартных теплот образования конечных веществ (продуктов) минус алгебраическая сумма стандартных теплот образования начальных (исходных) веществ

$$\Delta\text{H}_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta\text{H}_{298}^{\circ} f, \text{прод.} - \sum n_i \Delta\text{H}_{298}^{\circ} f, \text{исх.}, \quad (1.36)$$

где $\Delta\text{H}_{298}^{\circ} f, \text{прод.}$, $\Delta\text{H}_{298}^{\circ} f, \text{исх.}$ – соответственно стандартные тепловые эффекты образования продуктов и исходных веществ реакции, кДж/моль;

n_i – стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

– Стандартный тепловой эффект реакции можно рассчитать путем алгебраического суммирования уравнений вспомогательных реакций в соответствии с правилом: если $X = \pm m\text{I} \pm n\text{II} \pm \dots \pm i\text{I}$,

$$(1.37)$$

то

$$\Delta\text{H}_{298,x}^{\circ} = \pm m\Delta\text{H}_{298,\text{I}}^{\circ} \pm n\Delta\text{H}_{298,\text{II}}^{\circ} \pm \dots \pm i\Delta\text{H}_{298,\text{I}}^{\circ}, \quad (1.38)$$

где X – основная (базовая) реакция, для которой необходимо рассчитать стандартный тепловой эффект $-\Delta\text{H}_{298,x}^{\circ}$; I, II, ..., I – вспомогательные

реакции, стандартные тепловые эффекты которых известны – $\Delta H_{298,1}^0$ и т.д.; m, n, \dots, i – коэффициенты, которые подбираются для каждой вспомогательной реакции.

Для проведения расчетов по этому правилу необходимо соблюдать следующие условия:

– подобрать вспомогательные реакции. Их выбирают таким образом и столько, чтобы вещества базовой реакции встречались в вспомогательных реакциях минимум раз, а вещества, не входящие в базовое уравнение, должны встречаться во вспомогательных реакциях минимум дважды (оптимально выбирать две реакции);

– подобрать для каждой вспомогательной реакции индикатор – вещество, находящееся в данной вспомогательной реакции и в базовых реакциях, но отсутствует в других вспомогательных реакциях;

– подобрать для каждой вспомогательной реакции знаки по правилу: если индикатор во вспомогательной и в базовой реакциях находится по одну сторону от знака равенства, берут знак «+», по разные стороны – знак минус;

– подобрать коэффициенты для каждой вспомогательной реакции по правилу: коэффициент определяется делением стехиометрического коэффициента перед индикатором базового уравнения на стехиометрический коэффициент перед индикатором вспомогательной реакции;

– провести проверку правильности выполнения приведенных выше условий. Если проверка положительна (т.е. в результате алгебраического суммирования вспомогательных реакций получаем базовую реакцию), то рассчитывают $\Delta H_{298,x}^0$ по уравнению (1.38).

Закон Кирхгофа

Металлургические процессы проводятся не при комнатной температуре, а при более высоких температурах, поскольку реакции окисления–восстановления и разложения при низких температурах идут с маленькой скоростью. Вычислить тепловой эффект реакции при любых температурах можно сделать по закону Кирхгофа.

Истинный температурный коэффициент изобарного теплового эффекта равен изменению мольной изобарной теплоёмкости веществ в ходе реакции.

Для изобарного процесса математическое выражение закона Кирхгофа в дифференциальной форме имеет вид

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_{p,i}, \quad (1.39)$$

где $\Delta C_{p,i}$ – изменение теплоемкости в ходе реакции, которое можно рассчитать по уравнению $\Delta C_{p,i} = \sum n_i \cdot C_{p,prod.,i} - \sum n_i \cdot C_{p,исх.,i}$.

Анализ уравнения (1.39) свидетельствует о сложной зависимости теплового эффекта от температуры. Следует заметить, что изменение теплоемкости при изменении температуры не одинаково. Могут быть случаи, когда при одних температурах $\Delta C_{p,i} > 0$, а при других $\Delta C_{p,i} < 0$ и на оборот. В этом случае зависимость теплового эффекта от температуры описывается кривыми, приведенными на рисунке 1.3.

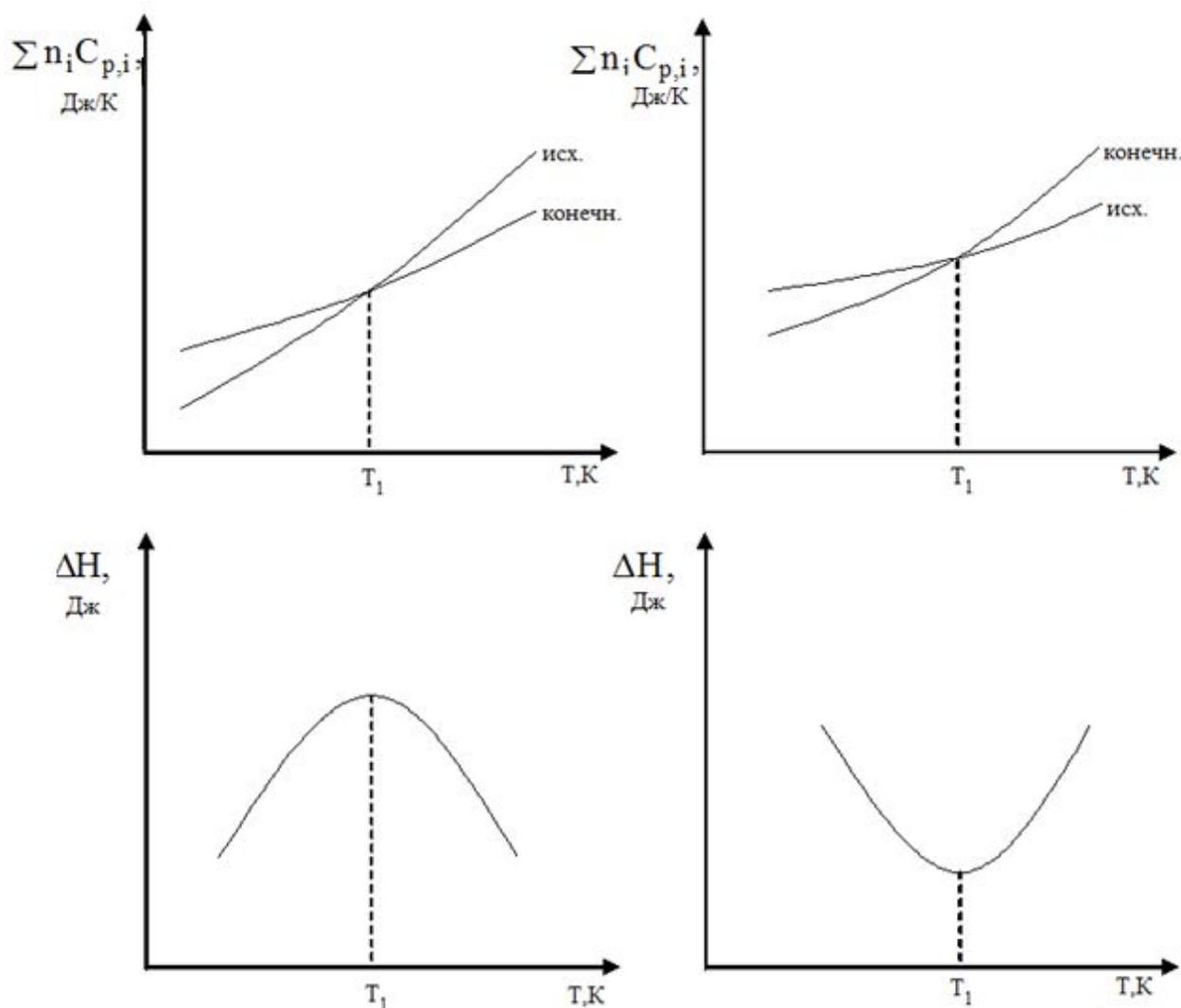


Рис. 1.3 – Зависимость теплового эффекта реакции от температуры в условиях изменения знака величины $\sum n_i \cdot C_{p,i}$

Закон Кирхгофа в дифференциальной форме позволяет лишь качественно оценить влияние температуры на тепловой эффект реакции. Для

количественной оценки влияния температуры на скорость химической реакции при любых температурах необходимо проинтегрировать уравнение (1.39) в интервалах температур от T_1 до T_2

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_{p,i}; \quad d\Delta H = \Delta C_{p,i} \cdot dT; \quad \int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,i} \cdot dT;$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,i} \cdot dT. \quad (1.40)$$

Уравнение (1.40) известно как закон Кирхгофа в интегральной форме: тепловой эффект реакции при любой температуре (T_2) равен тепловому эффекту этой реакции при известной температуре (T_1) плюс интеграл Кирхгофа.

На практике чаще берут $T_1=298$ К, поскольку стандартные тепловые эффекты многих реакций известны, а при необходимости их можно рассчитать по закону Гесса. Поэтому закон Кирхгофа можно представить уравнением

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,i} \cdot dT. \quad (1.41)$$

Решать интеграл Кирхгофа можно двумя методами. Первый метод заключается в использовании эмпирического температурного ряда теплоемкости

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c^1(T - 298)}{T \cdot 298}, \quad (1.42)$$

где $\Delta a = \sum n_i \cdot a_{i, \text{прод}} - \sum n_i \cdot a_{i, \text{исх}};$

$$\Delta b = \sum n_i \cdot b_{i, \text{прод}} - \sum n_i \cdot b_{i, \text{исх}};$$

$$\Delta c = \sum n_i \cdot c_{i, \text{прод}} - \sum n_i \cdot c_{i, \text{исх}};$$

$$\Delta c^1 = \sum n_i \cdot c_{i, \text{прод}}^1 - \sum n_i \cdot c_{i, \text{исх}}^1;$$

Δa , Δb , Δc и Δc^1 – изменение коэффициентов температурного ряда теплоемкости участников реакции.

При расчете интеграла Кирхгофа по второму методу пользуются функциями теплосодержания реагирующих веществ

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ) - \Delta(H_{298}^\circ - H_0^\circ), \quad (1.43)$$

где $\Delta(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ и $\Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)$ – соответственно изменение теплосодержаний веществ при 298 и температуре T , кДж/моль.

$$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = \sum n_i (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{исх.}} ;$$

$$\Delta(H_T^{\circ} - H_0^{\circ}) = \sum n_i (H_T^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_T^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{исх.}} .$$

Если в интервале температур от 298 до T К есть фазовые превращения, расчет теплового эффекта необходимо вести по уравнению (1.43), в котором учтены все фазовые превращения. При использовании уравнения (1.42) необходимо учитывать теплоты фазовых превращений, а так же изменение теплоемкости, происходящих при этих фазовых превращений. В этом случае уравнение имеет вид:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{\text{пл.}}} \Delta C_{(тв),i} \cdot dT + Q_{\text{пл.}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \Delta C_{(ж),i} \cdot dT + Q_{\text{кип.}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \Delta C_{(г),i} \cdot dT . \quad (1.44)$$

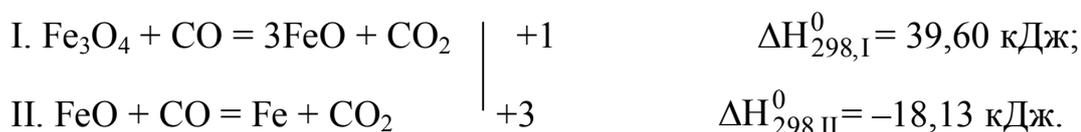
1.3.1 Решение типовых задач

Задача 1. Вычислить тепловые эффекты реакции (X)

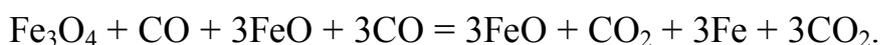


при 298 и 1000 К. Сделайте вывод о влиянии температуры на тепловой эффект реакции.

Решение. Стандартный тепловой эффект реакции рассчитаем путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, которые подбираем, пользуясь справочными данными (Приложение 1):



Проверка. Суммируя вспомогательные реакции (1.37), получим



После сокращения и объединения одинаковых величин, получим уравнение $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{Fe} + \text{CO}_2$, соответствующее базовому уравнению (X). Проверка положительна. Тепловой эффект реакции рассчитываем по уравнению (1.38)

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298,\text{I}}^0 + 3\Delta H_{298,\text{II}}^0 = 39,60 + 3(-18,13) = -14,79 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta H_{298}^0 < 0$, то при 298 К реакция идет с выделением теплоты (экзотермическая реакция).

Тепловой эффект при 1000 К вычислим по уравнению (1.42)

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(1000 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(1000^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'(1000 - 298)}{1000 \cdot 298}.$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= 3a_{\text{Fe}} + 4a_{\text{CO}_2} - a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 4a_{\text{CO}} = \\ &= 3 \cdot 17,50 + 4 \cdot 44,14 - 86,27 - 4 \cdot 28,41 = 29,15 \text{ Дж / К}; \end{aligned}$$

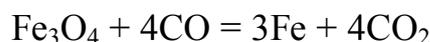
$$\begin{aligned} \Delta b &= 10^{-3}(3b_{\text{Fe}} + 4b_{\text{CO}_2} - b_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 4b_{\text{CO}}) = \\ &= 10^{-3}(3 \cdot 24,78 + 4 \cdot 9,04 - 208,92 - 4 \cdot 4,10) = -114,82 \cdot 10^{-3} \text{ Дж / К}^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c' &= 10^5(3c'_{\text{Fe}} + 4c'_{\text{CO}_2} - c'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 4c'_{\text{CO}}) = \\ &= 10^5[3 \cdot 0 + 4(-8,54) - 0 - 4(-0,46)] = -32,32 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -14790 + 29,15(1000 - 298) - \frac{114,82 \cdot 10^{-3}}{2}(1000^2 - 298^2) - \\ &- \frac{32,32 \cdot 10^5(1000 - 298)}{1000 \cdot 298} = -64252 \text{ Дж} = -64,25 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$\Delta H_{1000} < 0$, при 1000 К реакция так же проходить с выделением теплоты (экзотермическая). С ростом температуры от 298 до 1000 К тепловой эффект реакции уменьшается от -14,79 до -62,30 кДж.

Задача 2. Вычислить тепловой эффект реакции



при 1100 К. Известно, что при 1033 К железо из α -формы переходит в β -форму и теплота перехода ($Q_{\text{пер.}}$) составляет 2,76 кДж/моль.

Решение. Тепловой эффект реакции рассчитаем по уравнению (1.44), которое в данном случае имеет вид

$$\Delta H_{1100} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1033} \Delta C_{\text{ж(Fe}, \alpha)_i} \cdot dT + Q_{\text{пер.}} + \int_{1033}^{1100} \Delta C_{\text{ж(Fe}, \beta)_i} \cdot dT.$$

Используем значения Δa , Δb и $\Delta c'$ до превращения железа из предыдущей задачи, а после превращения рассчитаем аналогичным образом:

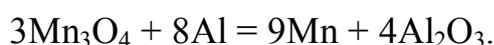
$$\Delta a = 3 \cdot 37,68 + 4 \cdot 44,14 - 86,27 - 4 \cdot 28,41 = 77,69 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta b = 10^{-3}(3 \cdot 0 + 4 \cdot 9,04 - 208,92 - 4 \cdot 4,10) = -189,16 \text{ Дж/К}^2;$$

$$\Delta c' = 10^5[3 \cdot 0 + 4 \cdot (-8,54) - 0 - 4 \cdot (-0,46)] = -32,32 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1100} &= -14790 + 29,15(1033 - 298) - \frac{114,82 \cdot 10^{-3}}{2} (1033^2 - 298^2) - \\ &- \frac{32,32 \cdot 10^5 (1033 - 298)}{1033 \cdot 298} + 2760 + 77,69(1100 - 1033) - \\ &- \frac{189,16 \cdot 10^{-3}}{2} (1100^2 - 1033^2) - \frac{32,32 \cdot 10^5 (1100 - 1033)}{1100 \cdot 1033} = \\ &= -62986,84 \text{ Дж} = -62,99 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задача 3. Марганец получают восстановлением его оксидов алюминием. Реакция протекает достаточно бурно, поэтому предварительно MnO_2 переводят в Mn_2O_3 , реагирующий с алюминием более спокойно



Вычислить тепловой эффект при 298 и 1000 К. Сделайте вывод о влиянии температуры на тепловой эффект реакции.

Решение. Стандартный тепловой эффект реакции рассчитаем по уравнению (1.36), значения $\Delta H_{f,298,i}^0$ берем из таблицы (Приложение 1).

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 9\Delta H_{f,298,\text{Mn}}^0 + 4\Delta H_{f,298,\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta H_{f,298,\text{Mn}_2\text{O}_3}^0 - 8\Delta H_{f,298,\text{Al}}^0 = \\ &= 9 \cdot 0 + 4(-1675,69) - 3(-1387,60) - 8 \cdot 0 = -2539,96 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект при 1000 К вычислим по уравнению по уравнению (1.43), используя данные таблицы (Приложение 1).

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_{1000}^0 - H_0^0) - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0); \\ \Delta(H_{1000}^0 - H_0^0) &= 9(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Mn}} + 4(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Mn}_2\text{O}_3} - \\ &- 8(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{Al}} = 9 \cdot 25,41 + 4 \cdot 87,63 - 3 \cdot 60,11 - 8 \cdot 35,28 = 116,64 \text{ кДж}; \\ \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) &= 9(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Mn}} + 4(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Mn}_2\text{O}_3} - \\ &- 8(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{Al}} = 9 \cdot 6,14 + 4 \cdot 10,04 - 3 \cdot 9,12 - 8 \cdot 4,60 = 31,26 \text{ кДж}; \\ \Delta H_{1000} &= -2539,96 + 116,64 - 31,26 = -2454,58 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Таким образом, реакция восстановления марганца протекает с выделением теплоты и при 298, и при 1000 К, то есть является экзотермической. С повышением температуры тепловой эффект реакции незначительно возрастает.

1.3.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. Вычислить ΔH_{298} реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ по стандартным теплотам образования реагирующих веществ и путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, стандартные тепловые эффекты которых известны.

2. Определите тепловой эффект реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ при 1000 К. Расчеты проведите с использованием табличных значений теплосодержаний реагирующих веществ.

3. Рассчитать тепловой эффект реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ при 900 К с использованием степенного температурного ряда теплоемкости.

4. Определить тепловой эффект реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1000 К и стандартном давлении, если стандартный тепловой эффект реакции равен $-3351,4$ кДж; температура плавления алюминия 932 К, а теплота плавления 2,5 ккал/моль.

5. Стандартная теплота образования водяного пара $-241,81$ кДж/моль, а стандартная теплота сгорания углерода $-393,51$ кДж/моль. Определите тепловой эффект реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ при 1000 К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы.

6. Определить тепловой эффект реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при 900 К и стандартном давлении с использованием температурного степенного ряда теплоемкости.

7. Найдите тепловой эффект реакции $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ при 1000 К. Значения коэффициентов уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы.

8. Вычислить ΔH_{298} реакции $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ по стандартным теплотам образования реагирующих веществ и путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, стандартные тепловые эффекты которых известны.

9. Вычислить ΔH_{298} реакции $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ по стандартным теплотам образования реагирующих веществ и путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, стандартные тепловые эффекты которых известны.

10. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ при 1000 К. Расчеты проведите с использованием табличных значений теплосодержаний реагирующих веществ.

1.4 Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики устанавливает энергетический баланс во всех возможных процессах, но не определяет в каком направлении проходит самопроизвольный процесс. Опыт показывает, что не всякий процесс, разрешенный первым началом, может протекать самопроизвольно. Например, переход теплоты от холодного тела к горячему “разрешен” первым началом термодинамики, но сам по себе он происходить не будет. Наоборот, при соприкосновении тел, имеющих разную температуру, сам по себе происходит обратный процесс – переход теплоты от горячего тела к холодному.

Руководствуясь только первым началом термодинамики, нельзя предвидеть возможное в действительности направление процесса. Для этого используют второе начало термодинамики – закон, определяющий направление и предел протекания самопроизвольного процесса, величину ожидаемой работы процесса и условия равновесия.

Различают два направления процессов: положительное и отрицательное. *Положительным* (самопроизвольным) называется такое направление процесса, в котором он протекает «сам по себе», т.е. самопроизвольно, без затраты энергии извне. Это направление приближает систему к состоянию равновесия и в этом случае может быть произведена работа против внешних сил. Примеры самопроизвольных процессов – падение груза с высоты, разряд аккумулятора, взрыв, переход тепла от горячего тела к холодному и другие.

Отрицательным (вынужденным) называется такое направление процесса, для осуществления которого необходимо затратить энергию. Это направление удаляет систему от состояния равновесия. Примеры вынужденных процессов – подъем груза, зарядка аккумулятора и др. Отрицательное направление осуществимо не для всякого процесса.

Первый закон термодинамики применим к любым большим и малым системам. Второе начало термодинамики справедливо только для термодинамических систем (состоящих из большого числа частиц), т.е. имеет статистический характер.

Основные формулировки второго начала термодинамики:

– Постулат Клаузиуса: тепло не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему.

– Постулат Томсона: невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

– Постулат Планка: любая форма энергии может полностью превращаться в теплоту, но теплота лишь частично превращается в другие формы энергии.

– Постулат Оствальда: невозможно создать вечный двигатель второго рода, то есть машину, в которой все подведенное тепло превращается в работу.

Второе начало термодинамики определяет направление обратимых равновесных процессов. Обратимым называется процесс, который может идти как в прямом, так и в обратном направлениях, не оставляя изменений в окружающей среде. Все реальные физические и химические процессы необратимы в большей или меньшей степени. Предельно необратимые процессы – взрыв, биологическое старение. Следовательно, обратимость процесса – идеальное, предельное свойство. Обратимыми могут быть только равновесные процессы. Признаки равновесного обратимого процесса:

Для определения направления самопроизвольного процесса используют методы:

– метод факторов интенсивности – направление самопроизвольного процесса определяется тем, в каком направлении идет выравнивание факторов интенсивности (T, P, C) от большего их значения к меньшему; он имеет ограниченное применение;

– метод термодинамических функций – для определения направления самопроизвольного процесса выбирают функцию состояния системы, которая увеличивается (уменьшается) при самопроизвольном процессе, а в состоянии равновесия принимает экстремальное значение (минимальное или максимальное).

Энтропия – функция состояния системы, предложенная Клаузиусом в 1854г. для определения направления самопроизвольных процессов в изолированных системах.

Энтропия системы – это функция состояния системы, дифференциал которой (dS) для элементарного равновесного процесса равен отношению

бесконечно малого количества тепла (δQ), сообщенного системе, к абсолютной температуре системы (T)

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.45)$$

Для неравновесного (необратимого) процесса $dS > \frac{\delta Q}{T}$. В изолированных и адиабатных системах самопроизвольно могут протекать только те процессы, при которых энтропия системы увеличивается ($dS > 0$).

Энтропия характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к одному градусу данной температуры. Энтропия 1 моля вещества, находящегося в стандартном состоянии, называется стандартной мольной энтропией этого вещества – единицы измерения Дж/моль·К. Величины стандартных мольных энтропий многих веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Энтропия системы – аддитивная величина, т.е. энтропия системы равна сумме энтропий составляющих систему частей.

Энтропия системы зависит от ее химической природы, температуры и массы. С ростом температуры и массы энтропия системы увеличивается, при фазовых превращениях изменяется скачкообразно. При абсолютном нуле энтропия любого кристаллического вещества равна нулю (постулат Планка): $S_{0, \text{крист.}} = 0$.

Энтропия системы – величина, связанная с термодинамической вероятностью состояния системы, а рост ее отвечает переходу из менее вероятного состояния в более вероятное, что следует из уравнения Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (1.46)$$

где S – энтропия системы; k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Для изолированных систем, где отсутствует теплообмен с окружающей средой, $\delta Q = 0$. Тогда из определения функции энтропии следует, что для обратимых процессов $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$, т.е. энтропия постоянна, а для необратимых самопроизвольных процессов $dS > 0$, т.е. энтропия в ходе процесса растет. Таким образом, определив изменение энтропии системы в

результате протекания процесса, можно сделать вывод о направлении самопроизвольного процесса в изолированных системах. Учитывая, что энтропия – функция состояния системы и dS – полный дифференциал энтропии, можно сформулировать критерии определения направления самопроизвольных процессов в изолированных системах:

– если процесс сопровождается увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), он является самопроизвольным;

– если процесс сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), он является вынужденным и не идет самопроизвольно;

– в состоянии равновесия функция энтропии достигает максимального значения, которое остается постоянным при неизменных внешних условиях, поэтому $\Delta S = 0$, $S_{\text{равн.}} = S_{\text{макс.}}$.

Рассматривая вопросы определения направления химических реакций в изолированных системах, определяют изменение энтропии системы при переходе из начального состояния, определяемого свойствами исходных веществ, в конечное состояние, которое определяется свойствами веществ – продуктов реакции. При этом условно пренебрегают изменениями, происходящими в окружающей среде при изменении направления процесса на обратное в случае изменений внешних условий.

Методы расчета энтропии вещества

1. Абсолютная энтропия вещества при данной температуре

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT, \quad (1.47)$$

где C_p – истинная изобарная молярная теплоемкость вещества, Дж/моль·К;
 T – температура, К.

2. Энтропия вещества при температуре T ($T > 298\text{K}$)

$$S_T^0 = S_{298}^0 + 2,3a \lg \frac{T}{298} + b(T - 298) + \frac{c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{c'(T^2 - 298^2)}{2T^2 \cdot 298^2}, \quad (1.48)$$

$$S_T^0 = \frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T} + \left(- \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right), \quad (1.49)$$

S_{298}^0 – стандартная молярная энтропия вещества, Дж/моль·К; a , b , c , c' – коэффициенты температурного ряда для истинной изобарной молярной теплоемкости (справочные величины); $(H_T^0 - H_0^0)$ – теплосодержание

вещества при температуре T , кДж/моль; $\left(-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$ – приведенная энергия

Гиббса вещества при температуре T , Дж/моль·К;

3. Абсолютная энтропия вещества с учетом фазовых превращений и изменения энтропии при расширении или сжатии газа от равновесного давления P_1 до давления P_2 :

$$S_T^0 = \sum_0^T \frac{C_p}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} - 2,3 \cdot R \cdot \lg \frac{P_2}{P_1}, \quad (1.50)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового превращения, Дж/моль; $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового превращения, К; P_1 и P_2 – начальное и конечное давление в системе, Па.

Изменение энтропии в процессах идеальных газов

1. При изохорном поглощении тепла ($V=\text{const.}$):

$$\Delta S_V = 2,3nC_V \lg \frac{P_2}{P_1} = 2,3nC_p \lg \frac{T_2}{T_1} - 2,3nR \lg \frac{P_2}{P_1}, \quad (1.51)$$

где C_p и C_V – соответственно истинная изобарная и изохорная молярные теплоемкости вещества, Дж/моль·К; P_1 и P_2 – начальное и конечное давление в системе, Па; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура системы; n – число молей вещества в системе.

2. При изобарном поглощении тепла ($P=\text{const.}$):

$$\Delta S_p = 2,3nC_p \lg \frac{T_2}{T_1} = 2,3nC_p \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,3nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,3nR \lg \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.52)$$

где V_1 и V_2 – начальный и конечный объем системы, м^3 .

3. При изотермическом расширении (сжатии) ($T=\text{const.}$):

$$\Delta S_T = 2,3nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,3nR \lg \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.53)$$

4. При адиабатическом расширении (сжатии) ($Q=0$):

$$\Delta S_{\text{ад.}} = 2,3nC_V \lg \frac{P_2 \cdot V_2}{P_1 \cdot V_1} = 2,3n \left(C_V \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} + C_p \cdot \lg \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (1.54)$$

5. При диффузионном смешивании двух газов ($P, T=\text{const.}$):

$$\Delta S_p = 2,3R \left(n_1 \cdot \lg \frac{V}{V_1} + n_2 \cdot \lg \frac{V}{V_2} \right), \quad (1.55)$$

если $V = V_1 + V_2$, где V_1 и V_2 – исходные объемы первого и второго газов, м^3 ;

V – общий объем системы после смешивания газов, м^3 ; n_1 и n_2 – число молей 1–го и 2–го газа, моль.

6. Изменение энтропии при фазовых превращениях

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.56)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – тепловой эффект фазового превращения, кДж/моль; $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового превращения, К.

Изменение энтропии при химических реакциях:

$$\Delta S_T^0 = \sum (n_i \cdot S_{T,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \cdot S_{T,i}^0)_{\text{исх.}}, \quad (1.57)$$

$\Delta S_{T,i,\text{прод.}}^0$ и $\Delta S_{T,i,\text{исх.}}^0$ – молярная энтропия i –го исходного вещества и продукта реакции при температуре T соответственно Дж/моль·К; n_i – число молей i –го участника реакции.

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}. \quad (1.58)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + 2,3\Delta a \lg \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'(T^2 - 298^2)}{2T^2 \cdot 298^2}$$

или

$$\Delta S_T^0 = \frac{\Delta(H_T^0 - H_0^0)}{T} + \Delta \left(- \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right),$$

где Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – изменение коэффициентов температурного ряда для истинной изобарной молярной теплоемкости реагирующих веществ в ходе реакции; $T > 298$ К; $\Delta(H_T^0 - H_0^0)$ – изменение теплосодержания системы в ходе реакции при температуре T , Дж/моль; $\Delta \left(- \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)$ – изменение приведенной энергии Гиббса системы в ходе реакции при температуре T , Дж/моль·К.

Изменение энтропии химической реакции с учетом фазовых превращений и изменения энтропии вследствие расширения (сжатия) газа от давления P_1 до давления P_2 :

$$\Delta S_T^0 = \sum \int_0^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} - 2,3R \lg \frac{P_2}{P_1}, \quad (1.59)$$

где ΔC_p – изменение истинной изобарной молярной теплоемкости системы в ходе реакции.

1.4.1 Решение типовых задач

Задача 1. Найти энтропию AgCl при 900К. $T_{\text{пл. AgCl}} = 725 \text{ К}$; $\Delta H_{\text{пл.}} = 12,96 \text{ кДж/моль}$; $C_{p,\text{ж}} = 66,90 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $S_{298}^0 = 96,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
 $C_{p,\text{кр}} = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,3 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

Решение. Энтропия хлорида серебра при 900 К состоит из стандартной энтропии, изменения энтропии при нагревании твердого хлорида серебра от 298К до температуры плавления, изменения энтропии при фазовом превращении и изменения энтропии при нагревании жидкого AgCl от температуры плавления до 900 К.

Расчет энтропии AgCl проводим по уравнению:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{725} \frac{C_{p,\text{кр}} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{725}^{900} \frac{C_{p,\text{ж}} \cdot dT}{T} =$$

$$= 96,23 + 2,3 \cdot 62,26 \cdot \lg \frac{725}{298} + 4,18 \cdot 10^{-3} (725 - 298) - \frac{11,3 \cdot 10^5 (725^2 - 298^2)}{2 \cdot 725^2 \cdot 298^2} +$$

$$+ \frac{12,96 \cdot 10^3}{725} + 2,3 \cdot 66,90 \cdot \lg \frac{900}{725} = 174,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Задача 2. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 3,6 кг воды. Параметры воды: $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T=273 \text{ К}$. Параметры водяного пара: $P=0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 273 \text{ К}$. Принять $C_v = C_p = 4,2 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$, а удельная теплота испарения воды 2261 кДж/кг. Водяной пар считайте идеальным газом.

Решение. Процесс состоит из следующих стадий: а) нагревание воды при $P_1=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2= 373\text{К}$; б) изотермическое расширение водяного пара при 373К от $P_1=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $P_2=0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,3mC_p \lg \frac{T_2}{T_1} + m \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{исп.}}} + 2,3nR \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

$$\Delta S = 3,6 \cdot 4,2 \cdot 2,3 \lg \frac{373}{273} + \frac{3,6 \cdot 2261 \cdot 10^3}{373} + \frac{3,6 \cdot 8,31 \cdot 2,3}{18 \cdot 10^{-3}} \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,506 \cdot 10^5}.$$

$$\Delta S = 27,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Задача 3. Определите изменение энтропии системы в ходе реакции при 298К и направление самопроизвольного процесса (в изолированных системах): $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$, используя значения стандартных мольных энтропий реагирующих веществ.

Решение. Расчет изменения энтропии системы в результате реакции проводим по формуле:

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298,\text{Fe}}^0 + S_{298,\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - S_{298,\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 2S_{298,\text{Al}}^0$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 27,17 + 50,92 - 87,45 - 2 \cdot 28,33 = -38,85 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Вывод: $\Delta S_{298}^0 < 0$, прямая реакция сопровождается уменьшением энтропии системы. Такая реакция в изолированной системе самопроизвольно не идет в заданных условиях, является вынужденной.

Задача 4. Найдите изменение энтропии системы в ходе реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} = 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ при 1000 К. Расчет выполните при помощи табличных значений теплосодержаний и приведенных энергий Гиббса реагирующих веществ.

Решение. Расчет проведем по уравнению:

$$\Delta S_{1000}^0 = \frac{\Delta(H_{1000}^0 - H_0^0)}{1000} + \Delta\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right).$$

$$\Delta(H_{1000}^0 - H_0^0) = (H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{CO}_2} + 2(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{H}_2} - (H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{C}} - 2(H_{1000}^0 - H_0^0)_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$$\Delta(H_{1000}^0 - H_0^0) = 42,76 + 2 \cdot 29,16 - 12,83 - 2 \cdot 35,95 = 16,35 \text{ кДж}.$$

$$\Delta\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right) = \left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{CO}_2} + 2\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{H}_2} - \left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{C}} - 2\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$$\Delta\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right) = 226,41 + 2 \cdot 138,96 - 11,64 - 2 \cdot 196,74 = 95,21 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta S_{1000}^0 = \frac{16,35 \cdot 10^3}{1000} + 95,21 = 111,56 \text{ Дж/К}.$$

Вывод: при 1000 К данная реакция сопровождается увеличением энтропии системы, $\Delta S > 0$, в изолированных системах идет самопроизвольно.

1.4.2 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. Найдите энтропию 1 моля железа при 298, 600 и 1000 К. Начертите график зависимости $S = f(T)$ и сделайте вывод о влиянии температуры на энтропию вещества. Температура плавления железа 1812 К.

2. Определите изменение энтропии при нагревании 6,54 кг цинка от 298 до 1000 К. Температура плавления цинка 693 К, теплота плавления 7,28 кДж/моль. Расчеты выполните с использованием: а) температурных рядов для истинной изобарной молярной теплоемкости вещества; б) табличных значений теплосодержания и приведенной энергии Гиббса цинка. Сравните результаты, полученные различными методами расчета.

3. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 32 кг кислорода при нагревании от 273 до 373 К: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме.

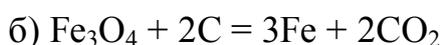
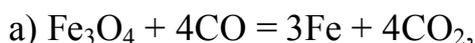
4. Рассчитайте изменение энтропии в процессе смешивания 9 кг воды при 350 К с 18 кг воды при 280 К. Теплоемкость воды считайте постоянной величиной, равной 75,3 Дж/моль·К.

5. Рассчитайте изменение энтропии в процессе смешивания 1 моля аргона, взятого при $T=273$ К и $P=1,013 \cdot 10^5$ Па, с 2 молями азота при $T=273$ К и $P=1,013 \cdot 10^5$ Па. Давление смеси газов равно $1,013 \cdot 10^5$ Па. Изохорная теплоемкость является постоянной и равна 20,78 и 20,81 Дж/моль·К для аргона и азота соответственно. Считайте газы идеальными.

6. В одном сосуде емкостью 200 л находится водород, в другой, емкостью $0,6 \text{ м}^3$ – азот. В обоих сосудах $T = 27^\circ \text{C}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при $P, T = \text{const}$. Газы считать идеальными.

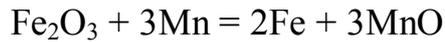
7. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 6,35 кг меди. Температура плавления меди 1083°C , удельная теплота плавления 204,4 кДж/кг.

8. Рассчитайте изменение энтропии системы в ходе реакций:



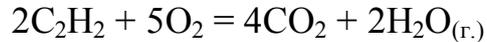
при 298 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и сделайте вывод, какая из реакций может идти самопроизвольно в изолированных системах.

9. Рассчитайте изменение энтропии системы в ходе реакции:



298 К и 1000 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Для расчета используйте значения функций теплосодержания и приведенных энергий Гиббса. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции при 298 и 1000 К.

10. Рассчитайте изменение энтропии системы в ходе реакции:



при 298 и 1000 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Для расчета ΔS_{1000} используйте температурные ряды для истинной изобарной молярной теплоемкости реагирующих веществ. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса при 298 и 1000 К.

1.5 Термодинамические потенциалы. Химическое сродство

В изолированных системах изменение энтропии служит критерием направления самопроизвольного процесса. Однако на практике большинство процессов протекает не в изолированных, а в открытых системах. Для этих случаев в качестве критерия направления процесса нужны другие термодинамические функции. Если процессы протекают при постоянной температуре, то критерием их самопроизвольного направления может служить работа. Совершаемая системой работа есть следствие изменения какой-либо функции состояния системы. Выведем эту функцию для изобарно-изотермического процесса.

Элементарная работа (δW) складывается из объемной работы ($W_{\text{об.}} = PdV$) и суммы прочих видов полезной работы

$$\delta W = PdV + W' . \quad (1.60)$$

Поскольку для обратимого процесса $\delta Q = TdS$, на основании первого закона термодинамики запишем уравнение:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W = TdS - PdV - \delta W'; \\ -\delta W' &= dU - TdS + PdV. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Так как U и S – функции состояния системы, а V – параметр состояния, уравнение (1.61) можно представить в виде

$$-\delta W' = d(U - TS + PV). \quad (1.62)$$

Введя обозначения $H = U + PV$ и $G = H - TS$, получим

$$-\delta W' = dG;$$

$$W' = G_2 - G_1 = -\Delta G,$$

(1.63)

где G – функция состояния системы, предложенная в 1875 Гиббсом в качестве критерия направления изобарно-изотермических процессов и получившая название изобарно-изотермического (коротко изобарного) потенциала системы или свободной энергии Гиббса.

Таким образом, в обратимых процессах максимальная полезная работа изобарно–изотермического процесса равна изменению изобарного потенциала. Для необратимых процессов

$$W' < -\Delta G. \quad (1.64)$$

Чтобы определить влияние температуры и давления на величину изобарного потенциала, продифференцируем уравнение

$$G = H - TS = U + PV - TS;$$

по переменным P и T $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$.

Так как $dU = TdS - PdV - \delta W'$, при условии, что система не совершает полезной работы, получим $dG = -TdS + VdP$, а для необратимых процессов $dG < -TdS + VdP$. Частные производные функции $G \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$

и $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$ показывают, что изобарный потенциал возрастает с увеличением давления и уменьшается при повышении температуры (рис. 1.4).

Изобарно–изотермический потенциал системы, находящейся при постоянных температуре и давлении, стремится к уменьшению в самопроизвольных процессах. При достижении минимального значения в системе устанавливается равновесие. Таким образом, условие равновесия: $(\partial G)_{P,T} = 0$; $(\partial^2 G)_{P,T} > 0$. Эти соотношения справедливы в случае, когда системой совершается только работа по изменению объема.

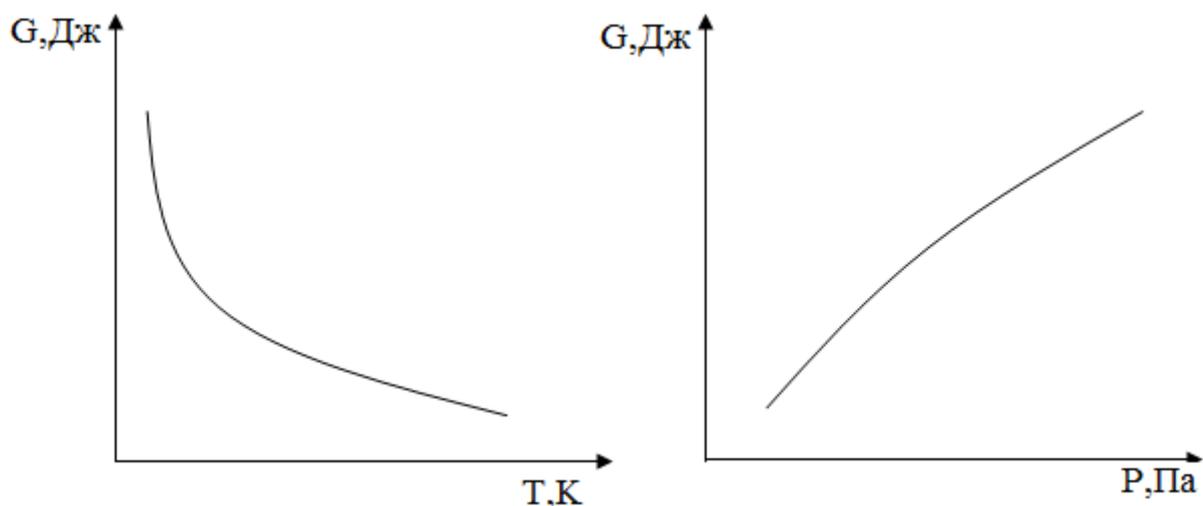


Рис. 1.4 – Влияние температуры и давления на величину изобарно-изотермического потенциала

Если выражение $G = H - TS$ записать для изобарно-изотермического процесса, получим уравнение Гиббса- Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.65)$$

которое можно переписать $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

Последнее выражение свидетельствует о том, что изменение энтальпии системы состоит из двух частей: первая – это изменение изобарного потенциала, равная работе, полученной в результате протекания обратимого процесса; вторая – $T\Delta S$, которая ни при каких условиях не переходит в работу, но при обратимом процессе передается другим системам или рассеивается в окружающей среде. Изменение изобарного потенциала называют свободной (работоспособной) частью энергии, а $T\Delta S$ – связанной (неработоспособной), поскольку она не переходит в работу.

Аналогично рассуждая, можно вывести изохорно-изотермический потенциал:

$$W' = -\Delta F,$$

где ΔF – функция состояния системы, названная изохорно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гельмгольца.

Химическое сродство – это способность веществ реагировать между собой. Мерой химического сродства принимают изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG (ΔG часто называют изобарным потенциалом реакции).

В системах при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарного потенциала, т.е. для которых $\Delta G < 0$.

Если $\Delta G > 0$, прямая реакция самопроизвольно в прямом направлении не идет (самопроизвольно протекает обратная реакция).

Условием равновесия есть достижение минимального значения изобарного потенциала ($\Delta G = 0$).

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца видно, что ΔG зависит не только от теплового эффекта реакции, но и от температуры и от давления. Вант-Гофф показал, что ΔG так же зависит от начального и конечного (равновесного) давления реагирующих веществ. В соответствии с уравнением изотермы реакции Вант-Гоффа $\Delta G = RT(\Delta \ln P_{\text{исх.}} - \Delta \ln P_{\text{равн.}})$

или

$$\Delta G = RT(\Delta \ln P_{\text{исх.}} - \ln K_{\text{р.т.}}), \quad (1.66)$$

где $P_{\text{исх.}}$ и $P_{\text{равн.}}$ – исходные и равновесные (конечные) давления реагирующих веществ; $K_{\text{р}}$ – константа равновесия реакции.

Для удобства проведения расчетов и сравнения химического сродства различных реакций используют стандартное химическое сродство ΔG_{T}^0 . Это химическое сродство реакции при начальных давлениях (концентрациях) реагирующих веществ, равных единице. Тогда $\Delta \ln P_{\text{исх.}} = 0$ и уравнение Вант-Гоффа принимает вид

$$\Delta G_{\text{T}}^0 = -2,3RT \ln K_{\text{р.т.}} \quad (1.67)$$

1.5.1 Методы расчета стандартного химического сродства

1. Рассчитать стандартное химическое сродство реакции при 298 К можно с помощью стандартных изобарных потенциалов образования реагирующих веществ: стандартный изобарный потенциал при 298 К равен алгебраической сумме стандартных изобарных потенциалов образования продуктов реакции минус алгебраическая сумма стандартных изобарных потенциалов образования исходных веществ, то есть

$$\Delta G_{298}^0 = \sum n_i \Delta G_{\text{f},298\text{прод.}}^0 - \sum n_i \Delta G_{\text{f},298\text{исх.}}^0 \quad (1.68)$$

2. Путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций по правилу

$$X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI, \quad (1.69)$$

$$\Delta G_{298}^0, X = \pm m\Delta G_{298, I}^0 \pm n\Delta G_{298, II}^0 \pm \dots \pm i\Delta G_{298, I}^0, \quad (1.70)$$

где X – базовая реакция.

В расчете расчетов стандартного химического сродства при любой температуре лежит уравнение Гиббса-Гельмгольца (1.65), которое можно решить двумя способами.

Первый способ – определение ΔH_T и ΔS_T с помощью эмпирического степенного ряда теплоемкости. Тогда уравнение Гиббса-Гельмгольца превращается в уравнение Темкина-Шварцмана

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}), \quad (1.71)$$

где M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} – температурные функции Темкина-Шварцмана, зависящие только от температуры.

Если при определении ΔH_T и ΔS_T используют значение функций теплосодержания и приведенную энергию Гиббса, то уравнение Гиббса-Гельмгольца принимает вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) - T\Delta\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right). \quad (1.72)$$

1.5.2 Решение типовых задач

Задача 1. Процесс производства меди в цветной металлургии состоит из нескольких стадий. Сульфидную руду обжигают до оксидов, затем проводят плавление на штейн в присутствии кокса и песка до Cu_2S . Наконец осуществляют конвертерную плавку по реакции



И получают черновую медь.

Определить стандартное химическое сродство реакции при 298 и 1000 К. Сделать выводы о возможности самопроизвольного протекания реакции в этих условиях.

Решение. Вычислим ΔG_{298}^0 по значениям стандартных изобарных потенциалов образования веществ (данные берем из справочника П.2)

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 6\Delta G_{f,298,Cu}^0 + \Delta G_{f,298,SO_2}^0 - 2\Delta G_{f,298,Cu_2O}^0 - \Delta G_{f,298,Cu_2S}^0 = \\ &= 6 \cdot 0 + (-300,21) - 2(-150,56) - (-86,27) = 87,12 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

ΔG_{1000}^0 рассчитаем по уравнению Темкина-Шварцмана. Для этого вначале определим:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= 6\Delta H_{f,298,Cu}^0 + \Delta H_{f,298,SO_2}^0 - 2\Delta H_{f,298,Cu_2O}^0 - \Delta H_{f,298,Cu_2S}^0 = \\ &= 6 \cdot 0 + (-296,90) - 2(-173,18) - (-79,50) = 128,96 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= 6\Delta S_{298,Cu}^0 + \Delta S_{298,SO_2}^0 - 2\Delta S_{298,Cu_2O}^0 - \Delta S_{298,Cu_2S}^0 = \\ &= 6 \cdot 33,14 + 248,07 - 2 \cdot 92,93 - 120,92 = 140,13 \text{ Дж/К};\end{aligned}$$

$$\Delta a = 6a_{Cu} + a_{SO_2} - 2a_{Cu_2O} - a_{Cu_2S} = 6 \cdot 22,64 + 46,19 - 2 \cdot 56,57 - 39,25 = 23,64 \text{ Дж/К};$$

$$\begin{aligned}\Delta b &= 6b_{Cu} + b_{SO_2} - 2b_{Cu_2O} - b_{Cu_2S} = 10^{-3}(6 \cdot 6,28 + 7,87 - 2 \cdot 29,29 - 130,54) = \\ &= -143,57 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2;\end{aligned}$$

$$\Delta c' = 6c'_{Cu} + c'_{SO_2} - 2c'_{Cu_2O} - c'_{Cu_2S} = 10^5[6 \cdot 0 + (-7,70) - 2 \cdot 0 - 0] = -7,70 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^0 &= (128960 - 1000 \cdot 140,13 - 1000(23,64 \cdot 0,5088 - 143,57 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 - \\ &- 7,70 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5})) = -36646 \text{ Дж} = -36,6 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Таким образом, при 298 К $\Delta G_{298}^0 > 0$. В этих условиях изучаемая реакция самопроизвольно в прямом направлении идти не может. При 1000 К $\Delta G_{298}^0 < 0$ что свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции в прямом направлении.

Задача 2. Рассчитать стандартное химическое сродство при 298 и 1000К реакции



Используемой в производстве кремния, а так же влияние температуры на химическое сродство реакции.

Решение. Стандартное химическое сродство при 298 К вычислим путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, ΔG_{298}^0 для которых известны:

$$\text{I. } \text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO} \quad \left| \begin{array}{l} +1 \\ -2 \end{array} \right. \quad \Delta G_{298,\text{I}}^0 = 582,37 \text{ кДж};$$

$$\text{II. } \text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO} \quad \left| \begin{array}{l} +1 \\ -2 \end{array} \right. \quad \Delta G_{298,\text{II}}^0 = 432,12 \text{ кДж}.$$

Сделав проверку по уравнению (1.69), вычислим $\Delta G_{298,x}^0$ по уравнению (1.70)

$$\Delta G_{298,x}^0 = \Delta G_{298,\text{I}}^0 - 2\Delta G_{298,\text{II}}^0 = 582,37 - 2 \cdot 432,12 = -281,87 \text{ кДж}.$$

Стандартное химическое сродство рассчитаем по уравнению (1.72)

$$\Delta G_{1000,x}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0) - T\Delta\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right).$$

Стандартный тепловой эффект реакции и изменение функций теплосодержания:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298,Si}^0 + 2\Delta H_{a,298,MgO}^0 - \Delta H_{298,SiO_2}^0 - 2\Delta H_{298,Mg}^0 = \\ &= 0 + 2(-601,49) - (-910,94) - 2 \cdot 0 = -292,04 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta(H_{298}^0 - H_0^0) &= (H_{298}^0 - H_0^0)_{Si} + 2(H_{298}^0 - H_0^0)_{MgO} - (H_{298}^0 - H_0^0)_{SiO_2} - 2(H_{298}^0 - H_0^0)_{Mg} = \\ &= 3,23 + 2 \cdot 9,96 - 6,94 - 2 \cdot 5,05 = 6,17 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right) &= \left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{Si} + 2\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{MgO} - \left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{SiO_2} - \\ &2\left(-\frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{T}\right)_{Mg} = 27,20 + 2 \cdot 43,28 - 64,40 - 2 \cdot 40,21 = -31,06 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Тогда

$$\Delta G_{1000}^0 = -292040 - 6170 - 1000(-31,06) = -267150 \text{ Дж} = -267,15 \text{ кДж}.$$

Таким образом, реакция восстановления кремния при 298 К и при 1000 К самопроизвольно проходить у прямому направлению. С ростом температуры стандартное химическое сродство реагирующих веществ уменьшается.

1.6 Химическое равновесие. Константа химического равновесия

Химические реакции из начального состояния не протекают, как правило, до полного перехода в продукты. Они идут до состояния равновесия.

Чаще всего при протекании реакций в металлургических, коксохимических процессах имеют дело с устойчивым равновесием. Это состояние, при котором система, выведенная из состояния равновесия каким-либо внешним воздействием, возвращается в состояние равновесия при прекращении этого действия. Основные признаки устойчивого равновесия:

– неизменность равновесного состояния при сохранении внешних условий;

- подвижность равновесия – самопроизвольное восстановление равновесия при прекращении внешнего воздействия;
- динамический характер равновесия, то есть установление и сохранение равновесия вследствие равенства скорости прямой и обратной реакций;
- возможность подойти к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;
- минимальное значение изобарного потенциала в момент равновесия.

Константа химического равновесия – это произведение равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

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

Для реакций, протекающих между газами, константу равновесия определяют через парциальные давления реагирующих веществ по уравнению

$$aA + bB \rightleftharpoons eE + dD,$$

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (1.73)$$

где P_A и P_B – равновесные парциальные давления исходных газов А и В, Па; P_E , P_D – равновесные парциальные давления конечных газов Е и D, Па; a , b , e и d – соответственно число моль реагирующих и образовавшихся газов в уравнении реакции.

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

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (1.74)$$

где a_A , a_B , a_E и a_D – соответственно активности реагирующих веществ А, В, Е и D. Такая константа называется термодинамической константой равновесия.

Для обратимой гетерогенной реакции



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

$$K_p = \frac{P_E^e}{P_A^a}, \quad (1.75)$$

где P_A и P_E – равновесные парциальные давления реагирующих газов А и Е.

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

Для обратимых реакций разложения, например,



константа равновесия равна $K_p = P_{\text{CO}_2}$,

где P_{CO_2} – давление оксида углерода (IV), находящегося в равновесии с карбонатом кальция. P_{CO_2} называется давлением (упругостью) диссоциации карбоната кальция. Температура, при которой давление (упругость) диссоциации карбоната равна внешнему давлению ($1,013 \cdot 10^5$ Па), называется температурой разложения карбоната кальция.

Температура, при которой давление диссоциации оксида равна внешнему давлению, называется температурой разложения оксида.

Часто концентрация (особенно при реакциях между твердыми веществами или твердыми веществами и жидкостями) выражается через мольные доли – X . Мольная доля данного вещества – это отношение числа моль данного вещества к общему числу моль всех компонентов системы. В таком случае константу равновесия выражают через мольные доли реагирующих веществ.

Соотношение между константами равновесия, выраженными через концентрации, давления и мольные доли

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x (P_{\text{общ}})^{\Delta n}, \quad (1.76)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ в реакции.

Численное значение константы равновесия зависит от химической природы реагирующих веществ, температуры, но не зависит от концентрации (P , X) реагирующих веществ. K_x зависит так же от общего давления в системе.

Чем больше величина константы равновесия, тем больше концентрация (Р, Х) продуктов реакции по отношению к концентрации исходных веществ, то есть тем больше равновесие смещено вправо.

Если $K_p > 1$, равновесие химической реакции смещено в сторону продуктов реакции, выход продуктов стремится к 100%. Если $K_p < 1$, равновесие смещено в сторону исходных веществ, выход продуктов стремится к нулю. Значение константы равновесия, близкое к единице, указывает на значительную обратимость процесса при данной температуре. Выход продуктов составляет 40-60 %.

1.6.1 Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Равновесие является динамическим процессом, поскольку оно обусловлено одновременным протеканием процесса в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Изменение одного из факторов, определяющих состояние равновесия, нарушает равновесие системы. Со временем система самопроизвольно, без совершения работы, переходит из неравновесного состояния в равновесное.

Сместить равновесие реакции в нужном направлении с целью увеличения выхода продуктов можно путем изменения внешних условий: температуры, давления, концентрации веществ. Принцип смещения равновесия сформулировал Ле-Шателье.

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится тот процесс, течение которого ослабляет воздействие, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Влияние температуры на смещение равновесия зависит от знака теплового эффекта реакции. Если $\Delta H > 0$, то повышение температуры смещает равновесие вправо, в сторону образования продуктов. Если $\Delta H < 0$, то повышение температуры смещает равновесие влево, в сторону исходных веществ.

Повышение давления всегда смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ, то есть в сторону меньшего объёма.

Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Влияние температуры на константу равновесия показывает уравнение изобары – изохоры

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.77)$$

где K_p – константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления; ΔH – тепловой эффект реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Из уравнения изобары следует, что величина константы равновесия зависит от знака и величины теплового эффекта реакции. Действительно, если реакция протекает с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), то повышение температуры сопровождается увеличением константы равновесия. Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) повышение температуры приводит к уменьшению константы равновесия. Если $\Delta H = 0$, температура на величину константы равновесия не влияет (см. рис. 1.5).

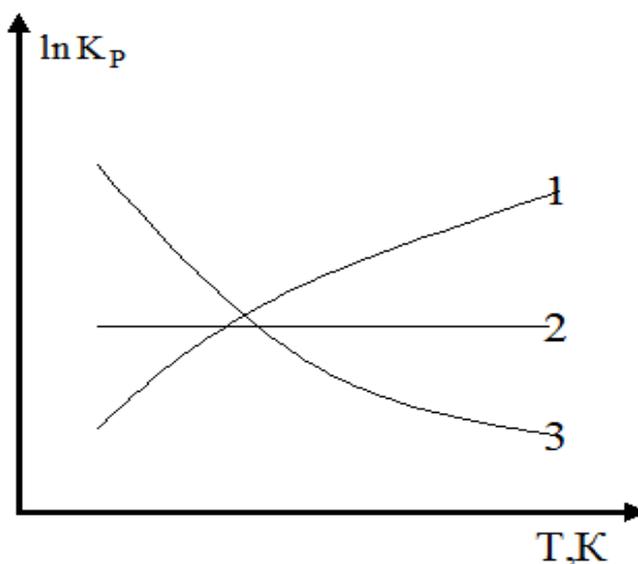


Рис. 1.5 – Зависимость $\ln K_p$ от температуры: 1. $\Delta H > 0$; 2. $\Delta H = 0$; 3. $\Delta H < 0$

Для практических количественных расчетов необходимо знать константы равновесия при различных температурах. Поэтому уравнение изобары необходимо проинтегрировать.

При интегрировании в интервале температур от 0 до T для случаев, когда тепловой эффект зависит от температуры (а это имеет место практически во всех случаях) получим уравнение

$$\ln K_{p,T} = -\frac{V\Delta H_o^0}{RT} + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT^2} \cdot dT + B,$$

где B – постоянная интегрирования, расчеты которой требуют дополнительных постулатов, которые не могут быть получены на основе первого и второго законов термодинамики. Эти постулаты получили название тепловой теоремы Нернста или третьего закона термодинамики.

Изучение зависимости ΔH и ΔG различных реакций от температуры вплоть до температур, близких к абсолютному нулю, показало, что эти зависимости имеют вид, изображенный на рис. 1.6.

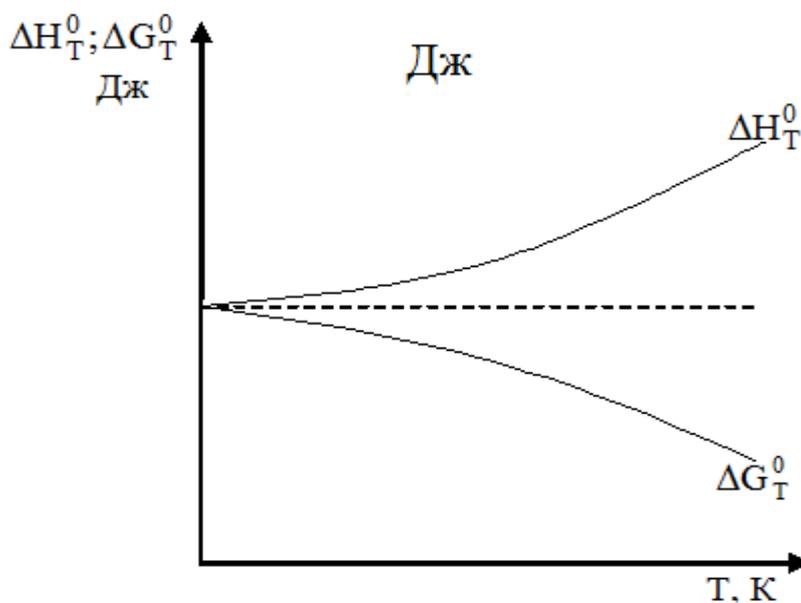


Рис. 1.6 – Зависимость ΔH и ΔG от температуры

Это позволило Нернсту сформулировать третий закон термодинамики: *Для реакций, протекающих в конденсированных системах, при приближении температуры к абсолютному нулю кривые теплового эффекта и изобарного потенциала реакций сливаются и имеют общую касательную, параллельную оси температур (абсцисс).*

В математической форме тепловая теорема Нернста имеет вид

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = 0.$$

Из тепловой теоремы Нернста вытекает ряд важных следствий:

- для реакций, протекающих в конденсированных системах, постоянная интегрирования равна нулю ($B=0$);
- при абсолютном нуле энтропия и теплоемкость любого кристаллического вещества равна нулю (постулат Планка): $S_0 = 0$ и $C_0 = 0$.

Таким образом, показано, что никакими процессами невозможно достичь температуры равной нулю кельвина. Поскольку теплоемкость веществ при приближении к нулю стремится так же к нулю, то невозможно полностью отнять тепло от охлаждаемого тела и достичь абсолютного нуля. Для реакций, которые проходят с участием газов, тепловая теорема Нернста не применима. В этом случае $B \neq 0$.

1.6.2 Методы расчета константы равновесия

Константу равновесия при стандартных условиях можно рассчитать исходя из уравнения изотермы Вант-Гоффа

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{2,3 \cdot R \cdot T}. \quad (1.78)$$

Путем алгебраического суммирования вспомогательных реакций, стандартные константы равновесия которых известны (более подробно данный метод описан для определения ΔH_{298}°). В данном случае правило определения константы равновесия имеет вид:

$$\text{если } X = \pm mI \pm nII \pm \dots \pm iI; \quad (1.79)$$

$$\text{то } \lg K_{p,298,X} = \pm m \lg K_{p,298,I} \pm n \lg K_{p,298,II} \pm \dots \pm i \lg K_{p,298,I}, \quad (1.80)$$

где X – базовое уравнение, для которого вычисляют $K_{p,298,X}$; I, II, \dots, I – вспомогательные реакции, стандартные константы равновесия которых ($\lg K_{p,298,I}$ и т.д.) известны; m, n, \dots, i – коэффициенты при вспомогательных реакциях.

Определение константы равновесия при любой температуре основано на применении уравнений изотермы реакции Вант-Гоффа и Гиббса-Гельмгольца

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,3RT}; \quad (1.81)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (1.82)$$

Можно рассчитать константу равновесия ($K_{p,298}$) также и по уравнению Темкина-Шварцмана (если для расчета ΔH_T и ΔS_T используют температурные степенные ряды)

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c^1 M_{-2}). \quad (1.83)$$

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

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta(H_{298}^\circ - H_0^\circ)}{2,3RT} + \frac{1}{2,3R} \Delta \left(-\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right). \quad (1.84)$$

Уравнение Нернста

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{3,5\Delta n}{2,3R} \lg T + \Delta i, \quad (1.85)$$

где Δn – изменение моль газообразных участников реакции; Δi – изменение изотонических коэффициентов (для H_2 коэффициент равен 1,5, для всех остальных газов равен 3).

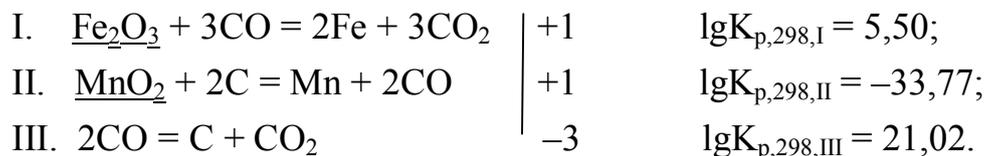
1.6.3 Решение типовых задач

Задача 1. Ферромарганец в промышленных условиях получают путем восстановления железной руды и оксида марганца (IV) коксом по реакции



Вычислить константу равновесия реакции при 298 и 1000 К и сделать вывод об условиях протекания реакции.

Решение. Константу равновесия при 298 К вычислим по вспомогательным реакциям, константы равновесия которых известны:



Для реакций I и II индикаторы (подчеркнуты), коэффициенты и знаки подбираем в соответствии с правилом. Поскольку для третьей реакции подобрать индикатор невозможно, то знак и коэффициент для нее подбирают таким образом, чтобы можно было при суммировании реакций сократить вещество, не входящее в уравнение X (CO₂). С учетом количества

моль CO_2 в уравнении I (3) и на коэффициент при уравнении (+1), выбираем для третьей реакции (-3).

Проверка позитивна. Константа равновесия при 298 К имеет значение:

$$\lg K_{p,298,x} = \lg K_{p,298,I} + \lg K_{p,298,II} - 3 \lg K_{p,298,III} = 5,50 + (-33,77) - 3 \cdot 21,02 = -90,77;$$

$$K_{p,298,x} = 1,7 \cdot 10^{-91}.$$

Константа равновесия при 298 К очень малая величина и реакция в этих условиях смещена влево на 100%. Получить при 298 ферромарганец невозможно.

Определим качественно влияние температуры на константу равновесия реакции (X). С этой целью вычислим стандартный тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{298,x}^0 = 2\Delta H_{f,298,Fe}^0 + \Delta H_{f,298,Mn}^0 + 5\Delta H_{f,298,CO}^0 - \Delta H_{f,298,Fe_2O_3}^0 - \Delta H_{f,298,MnO_2}^0 - 5\Delta H_{f,298,C}^0 =$$

$$= 2 \cdot 0 + 0 + 5(-110,53) - (-822,16) - (-521,49) - 5 \cdot 0 = 791 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta H > 0$, в соответствии с уравнением изобары можно предположить, что при повышении температуры константа равновесия возрастает. Рассчитаем константу равновесия при 1000 К по уравнению Темкина–Шварцмана

$$\lg K_{p,1000} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2});$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298,Fe}^0 + S_{298,Mn}^0 + 5S_{298,CO}^0 - S_{298,Fe_2O_3}^0 - S_{298,MnO_2}^0 - 5S_{298,C}^0 =$$

$$= 2 \cdot 27,17 + 32,01 + 5 \cdot 197,55 - 87,45 - 53,14 - 5 \cdot 2,37 = 921,66 \text{ Дж / К};$$

$$\Delta a = 2a_{Fe} + a_{Mn} + 5a_{CO} - a_{Fe_2O_3} - a_{MnO_2} - 5a_C =$$

$$= 2 \cdot 17,50 + 23,85 + 5 \cdot 28,41 - 97,74 - 69,45 - 5 \cdot 16,85 = -50,54 \text{ Дж / К};$$

$$\Delta b = 2b_{Fe} + b_{Mn} + 5b_{CO} - b_{Fe_2O_3} - b_{MnO_2} - 5b_C =$$

$$= 10^{-3} (2 \cdot 24,78 + 14,14 + 5 \cdot 4,10 - 72,13 - 10,21 - 5 \cdot 4,77) = -21,99 \cdot 10^{-3} \text{ Дж / К}^2;$$

$$\Delta c' = 2c'_{Fe} + c'_{Mn} + 5c'_{CO} - c'_{Fe_2O_3} - c'_{MnO_2} - 5c'_C =$$

$$= 10^5 [2 \cdot 0 + (-1,59) - 5(-0,46) - 12,89 - 16,23 - 5(-8,54)] = 9,69 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К};$$

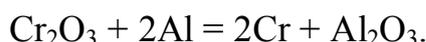
$$\lg K_{p,1000} = -\frac{791000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} + \frac{921,66}{2,3 \cdot 8,314} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,314} (-50,54 \cdot 0,5088 -$$

$$- 21,99 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + 9,69 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}) = 5,35;$$

$$K_{p,1000} = 2,2 \cdot 10^5.$$

Таким образом, реакция получения ферромарганца уже при 1000 К протекает в прямом направлении на 100%.

Задача 2. В промышленности хром получают восстановлением оксида хрома (III) алюминием по реакции



Вычислить константу равновесия реакции при 298 и 1000 К, если известно изменение теплосодержания реакции при 298 К (4,52 кДж) и изменение приведенной энергии Гиббса при 1000 К (-26,29 Дж/К).

Решение. Константу равновесия реакции при 298 К рассчитаем по уравнению Вант–Гоффа

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

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta G_{f,298,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2\Delta G_{f,298,\text{Cr}}^{\circ} - \Delta G_{f,298,\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\circ} - 2\Delta G_{f,298,\text{Al}}^{\circ} = \\ &= -1582,27 + 2 \cdot 0 - (-1058,97) - 2 \cdot 0 = -523,30 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\lg K_{p,298} = -\frac{-523300}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 91,83;$$

$$K_{p,298} = 6,8 \cdot 10^{91}.$$

Константу равновесия при 1000 К вычислим по уравнению

$$\lg K_{p,1000} = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2,3RT} + \frac{\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})}{2,3RT} + \frac{1}{2,3R} \Delta \left(-\frac{G_{1000}^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right);$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f,298,\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2\Delta H_{f,298,\text{Cr}}^{\circ} - \Delta H_{f,298,\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\circ} - 2\Delta H_{f,298,\text{Al}}^{\circ} = \\ &= -1675,69 + 2 \cdot 0 - (-1140,56) - 2 \cdot 0 = -535,13 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\lg K_{p,1000} = -\frac{-535130}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} + \frac{4520}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} - \frac{1}{2,3 \cdot 8,314} \cdot 26,29 = 26,85;$$

$$K_{p,1000} = 7,1 \cdot 10^{26}.$$

Реакция восстановления хрома из оксида алюминием проходить самопроизвольно на 100% и при 298 и при 1000 К. С ростом температуры значение константы равновесия уменьшается, что согласуется с уравнением изобары, т.к. $\Delta H < 0$. В промышленности реакцию проводят при высоких температурах, при низких скорость этой реакции мала.

1.6.4 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. Найдите стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.

Расчеты проведите с использованием стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования реагирующих веществ и по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Результаты сравните. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса в заданных условиях.

2. Вычислить константу равновесия реакции $4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, протекающей в стандартных условиях, путем алгебраического суммирования уравнений вспомогательных реакций, константы равновесия которых известны.

3. Рассчитайте константу равновесия реакции $2\text{SO}_2 + 4\text{CO} = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$ при 500 К. Для расчетов воспользуйтесь приближенным уравнением Нернста.

4. Для реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ рассчитайте изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала при 700 К по уравнению Темкина-Шварцмана. Определите, будет ли реакция протекать самопроизвольно при заданных условиях.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ при 1000 К. При вычислениях воспользуйтесь табличными значениями теплосодержаний и приведенной энергии Гиббса.

6. Для реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса при 900 К, используя табличные значения теплосодержаний и приведенной энергии Гиббса реагирующих веществ. Определите, будет ли реакция протекать самопроизвольно при заданных условиях.

7. Рассчитайте константу равновесия реакции $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ при 600 К. Для расчетов воспользуйтесь приближенным уравнением Нернста.

8. Для реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ рассчитайте константу равновесия при 700 К по уравнению Темкина-Шварцмана.

9. Для реакции $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса при 800 К, используя значения теплосодержаний и приведенной энергии Гиббса реагирующих веществ. Определите, будет ли реакция протекать самопроизвольно при заданных условиях.

10. Вычислить константу равновесия реакции $6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$, протекающей в стандартных условиях, путем алгебраического суммирования уравнений вспомогательных реакций, константы равновесия которых известны.

2 ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

2.1 Растворы. Способы выражения концентрации растворов

Практически все металлургические процессы проходят в растворах. Растворы – термодинамически стойкие системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Принято считать компонент, который количественно преобладает, растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами. Очень важной характеристикой растворов является концентрация, показывающая количество единиц массы или объема растворенного вещества, находящегося в единице объема раствора или единице массы раствора (растворителя).

В зависимости от выбранной единицы измерения растворителя концентрации разделяют на объёмные и массовые (весовые).

Объёмная концентрация показывает количество единиц массы растворенного вещества в единице объема раствора. Эти концентрации широко используются в практической работе, так как они очень удобны в расчетах и в применении, но имеют недостаток – зависят от температуры, что требует их использования только при той температуре, при которой они были приготовлены и установлены.

Различают:

1. Молярная концентрация (молярность) – это количество молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора. Обозначение: $C_M; M$. Размерность – моль/л.

Количественная характеристика C_M рассчитывается по уравнению

$$C_M = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot V_i}, \quad (2.1)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; M_i – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль; V_i – объём, в котором растворено вещество, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров в литры.

2. Молярная концентрация эквивалента (нормальность) – это количество моль – эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1000мл раствора. Обозначение: C_N ; C_H ; N ; H . Размерность – моль – экв/л.

Количественная характеристика C_H рассчитывается по уравнению

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{\mathcal{E}_i \cdot V_i}, \quad (2.2)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; \mathcal{E}_i – молекулярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль – экв; V_i – объём, в котором растворено вещество, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров в литры.

3. Титр раствора – это отношение массы растворенного вещества к объёму раствора. Обозначение: T_i . Размерность – г/мл.

Количественная характеристика T_i рассчитывается по уравнению

$$T_i = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.3)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; V_i – объём, в котором растворено вещество, мл.

$$T_i = \frac{C_{N,i} \cdot \mathcal{E}_i}{1000} = \frac{C_{M,i} \cdot M_i}{1000}, \quad (2.4)$$

где C_M и C_N – молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента, моль/л и моль – экв/л. \mathcal{E}_i и M_i – молекулярная масса эквивалента и молекулярная масса растворенного вещества, г/моль – экв и г/моль.

Массовые концентрации показывают количество единиц массы растворенного вещества в единице массы растворителя или раствора. Эти концентрации не зависят от температуры, поэтому используются в качестве

членов уравнений законов растворов, но они не очень удобны в работе, так как требуют выполнения длительной операции взвешивания.

1. Моляльная концентрация (моляльность) – это количество молей растворенного вещества, содержащихся в 1 кг растворителя. Обозначение C_m или m . Размерность – моль/кг.

Моляльная концентрация рассчитывается по уравнению

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m_p}, \quad (2.5)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; m_p – масса растворителя, кг; M_i – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль.

2. Мольная доля показывает, какую часть от общего количества молей раствора составляет один из компонентов раствора. Обозначение: X_i . Размерность – безразмерная.

Эта характеристика рассчитывается по уравнению

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.6)$$

где n_i – количество молей i -го компонента в растворе, моль; $\sum n_i$ – сумма молей всех компонентов раствора, моль.

Для бинарных растворов, содержащих один растворенный компонент и растворитель, сумма мольных долей растворителя X_0 и растворенного вещества X_i равняется единице.

$$X_i + X_0 = 1. \quad (2.7)$$

3. Массовая доля в процентах ($w, \%$) – это количество единиц массы растворенного вещества на 100 граммов раствора.

Рассчитывается по уравнению

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ра}}, \quad (2.8)$$

где m_i – масса растворенного вещества, г; $m_{p-ра}$ – масса раствора, г.

Для перехода от массовых концентраций к объёмным, и наоборот, учитывают плотность раствора ρ или d (г/мл; кг/м³; т/м³), показывающую массу единицы объёма раствора.

$$\rho = \frac{m_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (2.9)$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, мл ; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г .

Уравнения, связывающие массовую долю в процентах с молярностью, нормальностью, моляльностью и мольной долей растворов, имеют вид

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i}; \quad (2.10)$$

$$C_N = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{\Xi_i}; \quad (2.11)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M_i \cdot (100 - w, \%)}; \quad (2.12)$$

$$X = \frac{w, \% / M_i}{w, \% / M_i + w_{\text{р-ля}}, \% / M_{\text{р-ля}}}. \quad (2.13)$$

2.2 Идеальные растворы. Законы идеальных растворов

При растворении вещества одновременно проходят два процесса:

1. Дробление вещества до молекул или ионов. Этот процесс требует затраты энергии, поэтому сопровождается поглощением тепла, расходуемого на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества или диссоциацию его молекул на ионы. Поэтому $\Delta H_{\text{дробл.}} > 0$, процесс эндотермический.

2. Взаимодействие растворенных молекул или ионов с молекулами растворителя – сольватация (гидратация, если растворитель – вода). Этот процесс сопровождается выделением тепла ($\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$) и называется экзотермическим.

В целом теплота растворения $\Delta H_{\text{раств.}}$ складывается

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{дробл.}} \quad (2.14)$$

и может быть как отрицательной, так и положительной, в зависимости от преобладания составляющих процессов.

Растворимость (L), определяемая как концентрация насыщенного раствора ($C_{н.р.}$), равняется константе равновесия процесса образования насыщенного раствора при данной температуре

$$L = C_{н.р.} = K_{равн.} \quad (2.15)$$

Поскольку растворение – это равновесный процесс, то зависимость растворимости от температуры при постоянном давлении подчиняется уравнению изобары

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{раств.}}{RT^2} \quad (2.16)$$

Если образование раствора сопровождается выделением тепла ($\Delta H_{раств.} < 0$), то растворимость вещества с повышением температуры будет уменьшаться. Если же растворение эндотермическое, т.е. идет с поглощением тепла, то при увеличении температуры растворимость возрастает.

Идеальными растворами считаются растворы, соответствующие двум требованиям:

1. Размеры молекул всех компонентов раствора нулевые.
2. Силы взаимодействия между всеми компонентами раствора отсутствуют.

Из реальных растворов таким требованиям соответствуют только разбавленные и совершенные растворы.

Разбавленными называют растворы, в которых концентрация растворенного вещества приближается к нулю.

Совершенными называются растворы, образованные веществами с очень близкими физико–химическими свойствами.

Закон Рауля. Основным законом идеальных растворов является закон Рауля.

$$P = P_0 X_0, \quad (2.17)$$

где X_0 – мольная доля растворителя в растворе; P_0 – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем, Па; P – давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па.

В случае бинарного раствора

$$\frac{P_o - P}{P_o} = X_i, \quad (2.18)$$

где X_i – мольная доля растворенного вещества в растворе.

Чрезвычайно важными являются следствия из закона Рауля.

1. Температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.о}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m, \quad (2.19)$$

где $\Delta T_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения раствора относительно чистого растворителя, К; $T_{\text{кип.}}$ и $T_{\text{кип.о}}$ – соответственно температура кипения раствора и чистого растворителя, К; C_m – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $E_{\text{кип.}}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя, кг·К/моль.

Эбулиоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора на каждый моль растворенного вещества. Она не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя.

$$E_{\text{кип.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кип.о}}^2}{Q_{\text{исп.о}} \cdot 1000}, \quad (2.20)$$

где $T_{\text{кип.о}}$ – температура кипения растворителя, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; $Q_{\text{исп.о}}$ – удельная теплота испарения растворителя, Дж/г, 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

2. Температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{кр.}} - T_{\text{кр.о}} = E_{\text{кр.}} \cdot C_m, \quad (2.21)$$

где $\Delta T_{\text{кр.}}$ – снижение температуры кристаллизации раствора относительно чистого растворителя, К; $T_{\text{кр.}}$ и $T_{\text{кр.о}}$ – соответственно температура кристаллизации раствора и чистого растворителя, К; C_m – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $E_{\text{кр.}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, кг·К/моль.

Криоскопическая постоянная не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а определяется только свойствами растворителя и может быть рассчитана

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000}, \quad (2.22)$$

где $T_{\text{кр.о}}$ – температура кристаллизации растворителя, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; $Q_{\text{кр.о}}$ – удельная теплота кристаллизации растворителя, Дж/г; 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

Если растворенное вещество является электролитом, то в указанные законы необходимо ввести изотонический коэффициент (i).

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (2.23)$$

где α – степень диссоциации растворенного вещества в растворе; ν – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы растворенного вещества.

$$\frac{P_o - P}{P_o} = i \cdot X_i; \Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E_{\text{кип.}} \cdot C_m; \Delta T_{\text{кр.}} = i \cdot E_{\text{кр.}} \cdot C_m. \quad (2.24)$$

Второе следствие из закона Рауля находит применение для экспериментального определения молярной массы растворенного вещества неэлектролита.

$$M_i = \frac{E_{\text{кр.}} \cdot m_i \cdot 1000}{m_o \cdot \Delta T_{\text{кр.}}}, \quad (2.25)$$

где $\Delta T_{\text{кр.}}$ – понижение температуры кристаллизации раствора по отношению к чистому растворителю, К; $E_{\text{кр.}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, К·кг/моль; m_i – масса растворенного вещества, г, m_o – масса растворителя, кг; M_i – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Закон Генри. Растворимость газов в жидких растворителях (не сталях) описывается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в данном растворителе прямо пропорциональна парциальному давлению данного газа над растворителем.

$$L_{\text{г/ж}} = k \cdot P_i, \quad (2.26)$$

где $L_{\text{г/ж}}$ – растворимость i -го газа в жидкости, кг/м³; P_i – парциальное давление i -го газа над жидкостью, Па; k – коэффициент Генри, кг/м³·Па.

Коэффициент Генри (константа Генри) зависит от природы газа и жидкости, а также от температуры. Так как при растворении газа в жидкости отсутствует процесс дробления вещества, то растворение является экзотермическим процессом взаимодействия газа с жидкостью. Поскольку $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$, то растворимость газов в жидкостях при повышении температуры уменьшается (см. уравнение изобары).

Закон Сивертса. В случае растворимости двухатомных газов в жидких металлах (расплавах) имеет место процесс дробления (атомизации) молекул газов. Поэтому для таких растворов $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$ и растворимость двухатомных газов в расплавах металлов при увеличении температуры увеличивается. Влияние давления на растворимость газа в расплавах металла описывается законом Сивертса: при постоянной температуре растворимость двухатомных газов в расплавленных металлах прямо пропорциональна квадратному корню из парциального давления данного газа над растворителем.

$$L_{r/Me} = k \cdot \sqrt{P_i}, \quad (2.27)$$

где $L_{r/Me}$ – растворимость i -го газа в расплаве металла, кг/м³; P_i – парциальное давление i -го газа над расплавом, Па; k – коэффициент Сивертса, кг/м³·Па^{1/2}.

Закон распределения Нернста-Шилова. Если в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, находится третье вещество, то оно распределяется между этими жидкостями, согласно закона распределения: отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная, не зависящая от относительных количеств жидкостей и от количества третьего вещества. Она определяется природой растворителей, растворенного вещества и температурой.

$$k = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (2.28)$$

где k – константа распределения; C_I и C_{II} – концентрация компонента в первой и второй несмешивающихся жидкостях соответственно.

Этот закон находит широкое применение в процессах очистки экстракцией сталей, сплавов и в получении сверхчистых веществ.

$$m = m_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n, \quad (2.29)$$

где m_0, m – соответственно начальное и конечное после n – кратных экстракций содержание третьего вещества в первой жидкости; V_1 – объём жидкости, из которой производится извлечение третьего компонента; V_2 – объём жидкости, которой проводят извлечение третьего компонента из первой жидкости; n – кратность обработки жидкости объёма V_1 жидкостью объёмом V_2 .

2.3 Реальные растворы

На практике доля идеальных растворов незначительна. Поэтому, чтобы было возможным применение законов идеальных растворов к реальным, выражение концентрации заменяют на активность (для жидких и твердых систем) или давление на фугитивность (для газовых систем).

Активность (a) – функция концентрации растворенного компонента, учитывающая отклонения данной реальной системы от идеальной, подстановка которой в уравнения законов идеальных растворов вместо концентрации делает их применимыми для расчетов свойств реальных систем. Величина активности зависит от природы растворителя, других компонентов раствора, их концентраций, температуры и давления.

Коэффициент активности (γ) – это отношение активности компонента к его истинной концентрации в растворе.

$$\gamma_x = \frac{a_x}{X}, \quad \gamma_m = \frac{a_m}{C_m}, \quad \gamma_M = \frac{a_M}{C_M}, \quad (2.30)$$

где X, C_m, C_M – соответственно мольная доля растворенного вещества, моляльность, молярность раствора; a_x, a_m, a_M – активность растворенного вещества, выраженная соответственно через мольную долю, моляльность и молярность; $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_M$ – соответствующие коэффициенты активности.

Фугитивность (f) – функция парциального давления чистого газа или газового компонента в смеси газов, при подстановке которой в закон для идеального газа можно рассчитать параметры реальной газовой системы.

Фугитивность связана с парциальным давлением газа (P_i) через коэффициент фугитивности (γ_f).

$$\gamma_f = \frac{f_i}{P_i}. \quad (2.31)$$

Рассчитать фугитивность газа приблизительно можно по уравнению

$$f_i = \frac{(P_i)^2}{P_{ид.}}, \quad (2.32)$$

где P_i – парциальное давление реального газа, Па; $P_{ид.} = \frac{RT}{V}$ – давление, которое имел бы идеальный газ при заданных условиях V, T .

2.4 Решение типовых задач

Задача 1. Температура кристаллизации сплава, содержащего 3 массовых процента некоторого элемента, составляет 484,7 К, а чистого висмута 544,2 К. Определите, что это за элемент, если теплота плавления висмута 11,01 кДж/моль; $A_{Bi} = 208,98$ г/моль.

Решение. Вначале определяем криоскопическую постоянную висмута по уравнению (2.22)

$$E_{кр.} = \frac{R \cdot T_{Bi,o}^2}{1000 \cdot Q_{кр.o}}$$

По условию дана мольная теплота плавления, которая связана с удельной теплотой плавления уравнением $Q_{пл.} = \frac{\Delta H_{пл.}}{A_{Bi}}$. Подставив это

уравнение в формулу для расчета криоскопической постоянной, получим

$$E_{кр.} = \frac{R \cdot T_{Bi,o}^2 \cdot A_{Bi}}{1000 \cdot \Delta H_{пл.}} = \frac{8,314 \cdot 544,2^2 \cdot 208,98}{11010 \cdot 1000} = 46,74 \frac{\text{кГ} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

Определяем понижение температуры кристаллизации сплава

$$\Delta T_{кр.} = T_{Bi,o} - T_{спл.} = 544,2 - 484,7 = 59,5 \text{ К.}$$

Масса висмута в сплаве составляет $100 - 3 = 97$ г.

Атомная масса легирующего элемента

$$A = \frac{E_{кр.} \cdot m_i \cdot 1000}{m_{Bi} \cdot \Delta T_{кр.}} = \frac{46,74 \cdot 3 \cdot 1000}{59,5 \cdot 97} = 24,3 \text{ г} - \text{это магний.}$$

Задача 2. Упругость пара чистой ртути – 102481 Па. В 100 г ртути растворили 1,142 г элемента. Упругость пара ртути над полученным раствором – 100521 Па. Определите атомную массу элемента и сам элемент, растворенный в ртути. $A_{\text{Hg}} = 201$ г.

Решение. По закону Рауля (2.17)

$$P_{\text{p-ра}} = P_{\text{Hg}} \cdot X_{\text{Hg}}$$

мольная доля чистого растворителя в бинарном растворе составляет

$$X_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{p-ра}}}{P_{\text{Hg}}} = \frac{100521}{102481} = 0,9809,$$

а мольная доля растворенного вещества

$$X_i = 1 - 0,9809 = 0,0191.$$

Исходя из уравнения мольной доли ртути, имеем

$$X_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hg}} / A_{\text{Hg}}}{m_{\text{Hg}} / A_{\text{Hg}} + m_s / A_s} = \frac{100 / 201}{100 / 201 + 1,142 / A_s} = \frac{0,4975}{0,4975 + 1,142 / A_s} = 0,9809.$$

Решаем полученное уравнение относительно A_s ,

$$0,4880 + \frac{1,1202}{A_s} = 0,4975, \quad A_s = \frac{1,1202}{0,0095} = 118\text{г}.$$

Этот элемент – олово.

Задача 3. Определите температуру начала кристаллизации раствора, полученного растворением 2 кг кухонной соли в 10 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия 0,89, теплота плавления воды 5,9 кДж/моль.

Решение. Так как растворенное вещество электролит и диссоциирует по реакции с образованием двух ионов



то изотонический коэффициент рассчитываем по формуле (2.23)

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,89(2 - 1) = 1,89.$$

Изменение температуры кристаллизации данного водного раствора рассчитываем по следствию из закона Рауля с учетом диссоциации растворенного вещества (2.24)

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot E_{\text{кр}} \cdot C_m.$$

Для вычисления $\Delta T_{\text{кр}}$ определяем C_m , учитывая $M_{\text{NaCl}} = 58,5$ г/моль.

$$C_m = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 10^3}{58,5 \cdot 10} = 3,419 \text{ моль/кг.}$$

Чтобы рассчитать криоскопическую постоянную

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000},$$

необходимо вычислить удельную теплоту плавления, используя данную

$$\text{молярную теплоту } Q_{\text{кр.о}} = \frac{\Delta H}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5900}{18} = 333,14 \text{ Дж/г.}$$

$$E_{\text{кр.}} = \frac{8,314 \cdot (273)^2}{333,14 \cdot 1000} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль.}$$

Тогда

$$\Delta T_{\text{кр.}} = 1,89 \cdot 3,419 \cdot 1,86 = 12,02 \text{ К,}$$

$$T_{\text{кр.р-ра}} = T_{\text{кр.Н}_2\text{О}} - \Delta T_{\text{кр.}} = 273 - 12,02 = 260,98 \text{ К.}$$

Задача 4. В 1 л водного раствора содержится 0,15 г йода. Какова степень извлечения йода из данного раствора с помощью 40 мл четыреххлористого углерода: а) при однократном извлечении всем количеством органического растворителя; б) при четырехкратном извлечении порциями по 10 мл? Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117.

Решение. Преобразуем формулу для экстракции (2.29)

$$m = m_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n$$

в количество экстрагируемого вещества из исходного раствора

$$m_s = m_0 \left[1 - \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

Тогда при добавлении 40 мл четыреххлористого углерода количество экстрагируемого йода равно

$$m_s = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \right)^1 \right] = 0,116 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,116}{0,15} \cdot 100 = 77,4\%.$$

При четырехкратном извлечении йода порциями по 10 мл CCl_4 количество экстрагируемого йода равно

$$m_s = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^4 \right] = 0,1496 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,1496}{0,15} \cdot 100 = 99,7\%.$$

Как видим, четырехкратная обработка раствора J_2 дробными порциями по 10 мл значительно эффективнее, чем однократная обработка 40 мл CCl_4 .

Задача 5. При 295 К растворимость сероводорода в анилине при $519,87 \cdot 10^2$ Па составляет 10,6 г/л. Определите растворимость H_2S в анилине при этой температуре и давлении $1546,28 \cdot 10^2$ Па.

Решение. По уравнению Генри (2.26)

$$L_{r/j} = k \cdot P_i.$$

Определим коэффициент Генри при данной температуре

$$k = \frac{L_{r/j}}{P} = \frac{10,6}{519,87 \cdot 10^2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} \cdot \text{Па}.$$

При $P = 1546,28 \cdot 10^2$ Па растворимость H_2S в анилине будет равна

$$L_{r/j} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1546,28 \cdot 10^2 = 31,53 \text{ г/л}.$$

2.5 Задачи для контрольных работ и самостоятельной работы

1. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600К равен 0,01. Какой разовый объём шлака необходим, чтобы при двукратном последовательном его наведении извлечь из 15 м^3 расплавленного металла 99% находящейся в нем серы?

2. Вычислите увеличение температуры кипения водного раствора, содержащего 124,84 г сульфата натрия (степень диссоциации = 0,98) в 200 г воды. $E_{\text{кип}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

3. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600К равен 0,01. Конвертор содержит 10 м^3 жидкого металла. Проведено два скачивания с последующим наведением свежего шлака,

разовый объём которого равен 1 м^3 . Определите процент извлеченной из металла серы.

4. Вычислите молярную массу вещества, если температура замерзания раствора, содержащего 200 г воды и 0,824 г исследуемого вещества, на 0,24 градуса ниже температуры замерзания воды. Криоскопическая константа воды равна $1,86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

5. Растворимость йода в сероуглероде при 305 К составляет $240\text{ кг}/\text{м}^3$, а в воде – $0,40\text{ кг}/\text{м}^3$. 3 м^3 водного раствора с концентрацией йода $0,6\text{ кг}/\text{м}^3$ взбалтывают с $0,3\text{ м}^3$ сероуглерода. Определите, сколько йода осталось в водном растворе.

6. Вычислите масс.% углерода в чугуна, имеющего температуру начала кристаллизации 1430 К. Температура плавления железа 1812 К, а криоскопическая константа железа – $116\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. $M_{\text{C}}=12\text{ г}/\text{моль}$. $M_{\text{Fe}}=56\text{ г}/\text{моль}$.

7. Определите растворимость сероводорода в анилине при давлении $5,065\cdot 10^5\text{ Па}$, если постоянная Генри равна $2\cdot 10^{-4}\text{ г}/\text{л}\cdot\text{Па}$.

8. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество на 10% ниже давления пара над чистым растворителем. Определите моляльность раствора.

9. Вычислите молярную массу вещества, если температура замерзания раствора, содержащего 200 г воды и 0,824 г исследуемого вещества, на 0,24 градуса ниже температуры замерзания воды. Криоскопическая константа воды равна $1,86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

10. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 300 К равен 0,0011. 500 л водного раствора, содержащего 0,5 кг йода, взбалтывают последовательно с пятью отдельными порциями четыреххлористого углерода по $0,5\cdot 10^{-2}\text{ м}^3$ каждая. Какое количество йода осталось в водном растворе?

РЕКОМЕНДОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. школа, 1988. – 496 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Химия, 1988. – 383 с.
3. Гомонай В.І. Фізична хімія. Ч.1 / В.І. Гомонай, О.В. Гомонай. – Ужгород: Мистецька лінія, 2000. – 292 с.
4. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металургия, 1987. – 688 с.
5. Деревин В.П. Правило фаз / В.П. Деревин, Я.А. Калашников. – М.: МГУ, 1964. – 455 с.
6. Киселева Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии / Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. – М.: Высш. школа, 1983. – 456 с.
7. Практикум по физической химии / Под ред. Кудряшова И.В. – М.: Высш. школа, 1986. – 496 с.
8. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1987. – 295 с.
9. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
10. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1975. – 416 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 386 с.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
14. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1974. – 592 с.
15. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Термодинамические свойства некоторых простых веществ и соединений

В-во и его агр. сост.	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$	S_{298}^0	$C_{p,298}^0$	Коэффициенты уравнения $C_p=f(T)$			Температур- ный интервал ряда, $C_p=f(T)$, К	Фазовое превраще- ние	$T_{пр}$, К	$\Delta H(Q)$ превраще- ния, кДж/моль
	кДж/моль		Дж/(моль·К)		а	в·10 ³	с'·10 ⁻⁵				
	2	3	4	5							
Al _(Т)	0	0	28,33	24,35	20,67	12,38	0	273-932	Т→Ж	932	10,80
Al _(Ж)	–	–	–	–	29,31	0	0	932-2700	Р→Г	2733	293,00
C _(Т)	0	0	5,74	8,54	16,88	4,77	–8,54	298-2500			
Cr _(Т)	0	0	23,64	23,35	24,43	9,87	–3,68	298-2000			
Cu _(Т)	0	0	33,14	24,43	22,64	6,28	0	298-1356	Т→Ж	1356	12,98
Cu _(Р)	0	0	–	–	31,40	0	0	1356-2800	Ж→Г	2843	302,00
Fe _(Т,α)	0	0	27,17	25,00	17,50	24,78	0	273-1033	α→β	1033	2,76
Fe _(Т,β)	–	–	–	–	37,58	0	0	1033-1180	β→γ	1180	0,92
Fe _(Т,γ)	–	–	–	–	7,70	19,51	0	1180-1674	γ→σ	1674	0,88
Fe _(Т,σ)	–	–	–	–	43,96	0	0	1674-1812	σ→Ж	1812	15,49
Fe _(Ж)	–	–	–	–	41,87	0	0	1812-1873	Ж→Г	3043	350,00
H _{2(Г)}	0	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000			
Mg _(Т)	0	0	32,68	24,89	22,30	10,63	–0,42	298-923	Т→Ж	923	8,79
Mn _(Т,α)	0	0	32,01	26,28	23,85	14,14	–1,59	298-1000	α→β	991	20,10
Mn _(Т,β)	–	–	–	–	35,08	2,76	0	1000-1374	β→γ	1373	2,30
Mn _(Т,γ)	–	–	–	–	44,80	0	0	1374-1410	γ→σ	1409	1,80
Mn _(Т,σ)	–	–	–	–	47,81	0	0	1410-1517	σ→Ж	1517	13,40
Mn _(Ж)	–	–	–	–	46,05	0	0	1517-2368	Ж→Г	2368	227,00

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O _{2(Г)}	0	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000			
Si _(Т)	0	0	18,33	19,99	22,82	3,86	-3,54	298-1685	Т→Ж	1685	50,66
Zn _(Т)	0	0	41,63	25,44	22,38	10,04	0	298-693	Т→Ж	693	7,28
Zn _(Р)	-	-	-	-	31,40	0	0	693-1180	Ж→Г	1180	115,30
Al ₂ O _{3(Т)}	-1675,69	-1582,27	50,92	79,04	114,55	12,98	-34,31	298-1800	Т→Ж	2303	108,85
CO _(Г)	-110,53	-137,15	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500			
CO _{2(Г)}	-393,51	-394,37	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500			
Cr ₂ O _{3(Т)}	-1140,56	-1058,97	81,17	104,52	119,37	9,20	-15,65	298-1800			
Cu ₂ O _(Т)	-173,18	-150,56	92,93	63,64	56,57	29,29	0	298-1500	Т→Ж	1503	56,10
CuO _(Т)	-162,00	-134,26	42,63	42,30	43,83	16,77	-5,88	298-1369			
Cu ₂ S _(Т)	-79,50	-86,27	120,92	76,32	39,25	130,54	0	298-376			
FeO _(Т)	-264,85	-244,30	60,75	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1651	Т→Ж	1651	30,98
Fe ₃ O _{4(Т)}	-1117,13	-1014,17	146,19	150,79	86,27	208,92	0	298-1866	Т→Ж	1870	138,16
Fe ₂ O _{3(Т)}	-822,16	-740,34	87,45	103,76	97,74	72,13	-12,89	298-1800	Т→Ж	1730	
H ₂ O _(Ж)	-285,83	-237,23	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380	Р→Г	373	40,66
H ₂ O _(Г)	-241,81	-228,61	188,72	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500			
MgO _(Т)	-601,49	-569,27	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-3000	Т→Ж	3073	77,45
MnO _(Т)	-385,10	-363,34	61,50	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800	Т→Ж	2058	54,43
MnO _{2(Т)}	-521,49	-466,68	53,14	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523			
Mn ₃ O _{4(Т)}	-1387,60	-1282,91	154,81	148,08	144,93	45,27	-9,20	298-1445	Т→Ж	1833	
SO _{2(Г)}	-296,90	-300,21	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000			
SiO _{2(Т,α)}	-910,94	-856,67	41,84	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846	α→β	846	0,63
ZnO _(Т)	-348,11	-318,10	43,51	40,25	48,99	5,10	-9,12	298-1600	Т→Ж	2248	

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики реакций,
используемых в черной металлургии

№№ п/п	Реакция	ΔH_{298}^0	ΔG_{298}^0	$\lg K_{p,298}$
		кДж		
1.	$4Al+3O_2 = 2Al_2O_3$	-3351,40	-3164,50	555,56
2.	$C+O_2 = CO_2$	-393,51	-394,35	69,23
3.	$2C+O_2 = 2CO$	-221,06	-274,30	48,16
4.	$2CO = C+CO_2$	-172,45	-120,07	21,02
5.	$4Cr+3O_2 = 2Cr_2O_3$	-2281,12	-2117,94	371,68
6.	$Cr_2O_3+2Al = Al_2O_3+2Cr$	-535,14	-523,28	91,94
7.	$4Cu+O_2 = 2Cu_2O$	-346,36	-301,12	52,73
8.	$2Cu_2O+Cu_2S = 6Cu+SO_2$	128,96	87,18	-15,30
9.	$Cu_2S+2O_2 = 2CuO+SO_2$	-541,40	-482,46	84,67
10.	$4Fe+3O_2 = 2Fe_2O_3$	-1644,32	-1480,68	259,31
11.	$FeO+CO = Fe+CO_2$	-18,13	-12,92	2,26
12.	$Fe_3O_4+4CO = 3Fe+4CO_2$	-14,79	-15,11	2,64
13.	$Fe_3O_4+CO = 3FeO+CO_2$	39,60	23,95	-4,19
14.	$Fe_2O_3+3CO = 2Fe+3CO_2$	-26,78	-31,32	5,50
15.	$Fe_2O_3+CO = 2FeO+CO_2$	9,48	-5,48	0,95
16.	$Fe_2O_3+3H_2 = 2Fe+3H_2O$	96,73	54,51	-9,57
17.	$2H_2+O_2 = 2H_2O$	-483,62	-457,22	80,07
18.	$MgO+C = Mg+CO$	490,96	432,12	-75,86
19.	$2Mn+O_2 = 2MnO$	-770,20	-726,68	127,28
20.	$Mn+O_2 = MnO_2$	-521,49	-466,68	81,90
21.	$2MnO+O_2 = 2MnO_2$	-272,78	-206,68	36,28
22.	$3Mn_3O_4+8Al=9Mn+4Al_2O_3$	-2540,00	-2480,27	435,67
23.	$MnO_2+2C = Mn+2CO$	300,43	192,38	-33,77
24.	$3MnO_2 = Mn_3O_4+O_2$	176,87	117,13	-20,55
25.	$SiO_2+2C = Si+2CO$	689,88	582,37	-101,99
26.	$SiO_2+2Mg + Si+2MgO$	-292,04	-281,87	49,48
27.	$2Zn+O_2 = 2ZnO$	-696,22	-636,20	111,41
28.	$ZnO+C = Zn+CO$	237,58	180,95	-31,69
29.	$2Cu+O_2 = 2CuO$	-324,00	-268,52	47,02
30.	$Fe_2O_3+MnO_2+5C=2Fe+Mn+5CO$	791,00	521,27	-90,77

Таблица 3

Приведенная энергия Гиббса и теплосодержание некоторых простых веществ и соединений

В-во	$\left(-\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$, Дж/моль·К при Т,К					$(H_T^0 - H_0^0)$, кДж/моль при Т,К				
	298	400	600	800	1000	298	400	600	800	1000
Al	13,01	17,90	25,70	32,04	38,21	4,60	7,07	12,43	18,45	35,28
C	2,20	3,45	6,24	8,99	11,64	1,05	2,10	5,03	8,70	12,83
Cu	16,11	21,52	29,80	36,21	41,52	5,14	7,70	12,88	18,32	23,93
Fe	12,10	17,02	25,10	31,91	38,00	4,52	7,15	13,18	20,20	29,32
H ₂	102,17	111,07	122,19	130,48	136,96	8,48	11,42	17,30	23,18	29,16
Si	7,90	11,50	17,70	22,71	27,20	3,23	5,40	10,09	15,06	20,20
Zn	22,40	28,31	37,30	45,60	53,10	5,73	8,37	13,89	26,85	33,67
Al ₂ O ₃	17,30	29,30	52,70	74,05	92,80	10,04	19,08	40,45	63,56	87,63
CO	168,47	175,00	188,88	197,37	204,08	8,67	11,63	17,61	23,84	30,35
CO ₂	182,26	192,00	206,02	217,16	226,41	9,37	13,36	22,27	32,17	42,76
FeO	21,80	32,30	48,70	61,50	72,21	9,53	14,89	25,85	31,10	48,75
Fe ₃ O ₄	66,40	92,80	140,05	182,00	218,00	23,94	40,15	79,70	124,02	171,75
Fe ₂ O ₃	37,60	55,21	85,90	114,05	138,95	15,64	26,85	52,87	82,74	114,60
SiO ₂	18,61	26,52	40,71	53,20	64,40	6,94	11,95	23,90	37,60	52,30
ZnO	20,60	28,00	41,21	51,70	60,45	7,04	11,40	20,75	31,00	41,40

Таблица 4

Температурные функции для расчетов термодинамических величин по уравнениям Темкина-Шварцмана

Температура, К	M ₀ , б/р	M ₁ ·10 ⁻³ , К	M ₂ ·10 ⁻⁶ , К ²	M ₃ ·10 ⁵ , К ⁻²
298	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0713	0,2213
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
2000	1,0525	0,7245	0,6260	0,4072