

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОПОП ВО
Профессор О.В. Черемисина

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Уровень высшего образования:	подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	04.06.01 Химические науки
Направленность (профиль):	Физическая химия
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор О.В. Черемисина

Санкт-Петербург
2021

ВВЕДЕНИЕ. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Главным содержанием практических занятий является работа каждого обучающегося по овладению практическими умениями и навыками профессиональной деятельности. Практические занятия дополняют основной лекционный курс. Целью практических занятий является совершенствование умений и навыков решения практических задач.

№ п/п	Раздел	Тематика практических занятий
1	Физико-химический подход к описанию химико-технологических систем	Использование закона Гесса для расчёта функций состояния
2	Основы строения вещества, межчастичное взаимодействие	Расчёт теплоёмкости методом квантово-статистической теории
3	Термодинамический подход к описанию процессов и систем; диаграммы состояния	Анализ влияния температуры на термодинамические параметры процесса
4	Особенности исследования кинетики химических реакций	Обработка кинетических зависимостей
5	Особенности преподавания физической химии и родственных дисциплин в университете горнотехнического профиля	Моделирование выхода процесса при изменении температуры и давления

1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНА ГЕССА ДЛЯ РАСЧЁТА ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ

1.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы при условии, что давление и объём в течение всего процесса остаются постоянными, а температура начала и конца процесса одинакова.

В настоящее время закон Гесса применяют для расчёта изменения любой функции состояния.

Из закона Гесса следует уравнение расчета теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta_r H_T^o = \sum v_k \Delta_f H_{T,k}^o - \sum v_i \Delta_f H_{T,i}^o,$$

где v – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. $\Delta_f H_T^o$ – тепловой эффект образования вещества, приведенный к стандартным условиям при температуре T .

Или изменение энергии Гиббса химической реакции

$$\Delta_r G_T^o = \sum v_k \Delta_f G_{T,k}^o - \sum v_i \Delta_f G_{T,i}^o$$

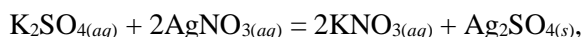
За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом «^o». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса. Если изменение энергии Гиббса положительное, но не превышает величину 60 кДж/моль, протекание процесса в прямом направлении крайне затруднено. Если изменение энергии Гиббса более 60 кДж/моль, то такой процесс считают невозможным при данных условиях.

Если реакция протекает с образованием газов, то при повышении температуры реакции возможно изменение знака $\Delta_r G_T^o$ с положительного на отрицательный ввиду влияния энтропийного фактора $T\Delta_r S_T^o$.

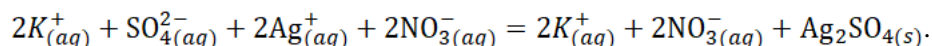
1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в водном растворе, при 298 К:

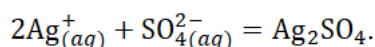


Решение. Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют.

1. Составляют полное ионное уравнение, учитывая, что сульфат серебра относится к малорастворимым соединениям (осадок):



2. Сократив одинаковые компоненты по обе стороны уравнения, получают сокращенное ионное уравнение:



3. Составляют таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$Ag_2SO_{4(s)}$	$Ag_{(aq)}^+$	$SO_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^o$, кДж/моль	-618,36	77,10	-743,99

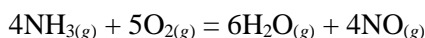
4. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполняют необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^o &= \Delta_f H_{298}^o(Ag_2SO_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^o(Ag_{(aq)}^+) + \Delta_f H_{298}^o(SO_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

5. Составляют уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполняют необходимые вычисления

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^o &= \Delta_f G_{298}^o(Ag_2SO_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^o(Ag_{(aq)}^+) + \Delta_f G_{298}^o(SO_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -618,36 - [2 \cdot 77,10 + (-743,99)] = -28,57 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при 298 К.



Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$NH_{3(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$NO_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26

$$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad 192,66 \quad 205,04 \quad 188,72 \quad 210,64$$

2. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполняют необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= [6\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_2_{(g)})] = \\ &= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

3. Составляют уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполняют необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^{\circ} &= [6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3_{(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_2_{(g)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

4. Вычисляют изменение энергии Гиббса, учитывая разность в размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T\Delta_r S_{298}^{\circ} = -902,06 - 298 \cdot 179,04 \cdot 10^{-3} = -955,41 \text{ кДж/моль.}$$

1.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1.3.1. ВЫЧИСЛИТЬ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ И ЭНЕРГИЮ ГИББСА ПРИ 298 К ДЛЯ РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

№	Схема реакции
1.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{BaCl}_2(\text{aq}) = \text{AlCl}_3(\text{aq}) + \text{BaSO}_4(\text{тв.})$
2.	$\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{KCrO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{KBr}(\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ для $\text{Br}_2(\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -2,59 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -41,48 \text{ кДж/моль}$ для $\text{CrO}_2(\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -620,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -612,10 \text{ кДж/моль}$
3.	$\text{C}(\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
4.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CaSO}_4(\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ при 25°C для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -1277,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^{\circ} = -1143,0 \text{ кДж/моль}$
5.	$\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CaCO}_3(\text{тв.}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$

1.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25 °С

№	Уравнение реакции
6.	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 2\text{CO}_2(\text{г})$
7.	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$
8.	$2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{O}_2(\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$
9.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = 3\text{S}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

2. РАСЧЁТ ТЕПЛОЁМКОСТИ МЕТОДОМ КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Истинной или просто теплоемкостью является изменение количества теплоты, связанное с изменением температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Знак неполного дифференциала δ , использованный здесь, говорит, что теплота не является функцией состояния. Понятие теплоемкости теряет смысл для изотермических процессов: агрегатных превращений или процессов, сопровождающихся совершением какой-либо иной

работы, кроме работы расширения. Обычно в процессах изобарного или изохорного нагревания используют изобарную (C_p) или изохорную (C_v) теплоемкость.

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Так как при изобарном нагревании теплота расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но и на совершение работы расширения, C_p практически всегда больше C_v , причем их разность тем больше, чем больше при нагревании расширяется вещество:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = R$$

$$C_p - C_v = R - \text{уравнение Майера, 1842 г.}$$

Температурную зависимость экспериментально полученных значений теплоемкости C_p в зависимости от температурного диапазона описывают при помощи степенного ряда Келли:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

где верхний индекс C_p означает стандартные условия ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, т. е. атмосферное давление); a , b , c и c' - эмпирические коэффициенты, обычно для неорганических веществ $c = 0$, для органических $c' = 0$. Для многих простых веществ и соединений можно ограничиться лишь первыми двумя членами многочлена.

КЛАССИЧЕСКАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Элементарная кинетическая теория газов основана на допущении, что молекулы газа не притягиваются и не отталкиваются, а столкновения между молекулами и со стенкой являются упругими.

Изохорная теплоёмкость связана с внутренней энергией дифференциальным уравнением

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Тогда, если принимать во внимание основные составляющие внутренней энергии

$$U = U_0 + U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ.}} + U_{\text{колеб.}}$$

изохорная теплоёмкость должна складываться из поступательной, вращательной и колебательной частей.

Согласно классической кинетической теории

- вклад каждой поступательной и вращательной степеней свободы молекулы в C_v (в расчёте на 1 моль вещества), составляет $0,5R$,

- вклад любого колебания – R , так как с колебанием связаны кинетическая и потенциальная энергии (вклад каждой равен $0,5R$).

Для одноатомной газовой молекулы ($n = 1$), имеющей только три поступательные степени свободы по трем осям координат

$$C_v = 3 \cdot 0,5R = 1,5R.$$

Двухатомная или линейная многоатомная молекулы имеют три поступательные степени свободы по трем осям координат – $1,5 R$
две вращательные степени свободы – $2 \cdot 0,5R = R$

$$C_v = 5/2R.$$

Нелинейная многоатомная молекула, имеет
 три поступательные степени свободы по трем осям координат – 1,5 R
 три вращательные степени свободы – 1,5 R,

$$C_V = 3R$$

КВАНТОВОСТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

Основана на

- 1) теории теплоемкости Эйнштейна;
- 2) связи изохорной теплоёмкости с внутренней энергией

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- 3) представлении, что основными составляющими внутренней энергии являются

$$U = U_0 + U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ.}} + U_{\text{колеб.}}$$

$U_{\text{колеб.}}$ – энергия колебательного движения атомов и групп атомов в молекуле; согласно теории теплоемкости Эйнштейна

$$U_{\text{кол.}} = \sum_1^i \frac{R\theta}{e^{\theta/T} - 1}$$

$\theta = \frac{h\nu}{k_B}$; ν – частота соответствующего нормального колебания (см. справочник);

суммирование ведется по всем нормальным частотам, если частота вырожденная, то надо учесть степень вырождения (умножить данное слагаемое на значение степени вырождения, которое указано в справочной литературе).

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} (U_0 + U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ.}} + U_{\text{колеб.}})$$

$$C_V = C'_0 + \sum_1^i R \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} = C'_0 + \sum_1^i C_E(\theta/T)$$

$C'_0 = \frac{5}{2}R$ для линейных молекул; $C'_0 = 3R$ для нелинейных молекул

$$C_P = C_0 + \sum_1^i C_E(\theta/T)$$

$$C_0 = C'_0 + R$$

2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Получить температурную зависимость изобарной теплоемкости аммиака для диапазона температуры от 25 до 700 °C по уравнению Келли и расчётом по квантово-статистической теории газов. Для температуры 25 °C теплоёмкость вычислить по классической кинетической теории. Результаты сравнить.

Решение

I. Применение ряда Келли.

1. Из таблицы 44 краткого справочника физико-химических величин выписать температурные коэффициенты теплоёмкости

$$a = 29,8; b = 25,48 \cdot 10^{-3}; c = 0; c' = -1,67 \cdot 10^5$$

2. Подставить коэффициенты теплоёмкости в формулу ряда Келли

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

и рассчитать значение теплоёмкости для разных температур.

$$T = 298 \text{ К}$$

$$C_p = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \times 298 + 0 \times 298^2 - 1,67 \cdot 10^5 \times 298^{-2} = 35,51 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

II. Применение кинетической теории

Молекула четырёхатомная, нелинейная

$$C_p = C_v + R = 3R + R = 4R = 4 \cdot 8,31 = 33,24 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

III. Применение статистической теории

1. Из таблицы 110 «Краткого справочника физико-химических величин» взять значения характеристических температур Θ для молекулы NH_3 для всех имеющихся колебаний, для каждого колебания указать степень вырождения

обозначение колебания	$\nu(s)$	$\nu(as)$	$\delta(s)$	$\delta(as)$
Θ	4802,2	4955,3	1341,9	2340
Степень вырождения	1	2	1	2

2. Для каждой температуры вычислить величину Θ/T , где T – текущая температура, равная 298, 500 или 1000 К

обозначение колебания	$\nu(s)$	$\nu(as)$	$\delta(s)$	$\delta(as)$
Θ	4802,2	4955,3	1341,9	2340
Степень вырождения	1	2	1	2
Θ/T				
$\Theta/298$	16,11	16,63	4,50	7,85
$\Theta/500$	9,60	9,91	2,68	4,68
$\Theta/1000$	4,80	4,96	1,34	2,34

3. Для каждого значение Θ/T определить значение функции теплоёмкости Эйнштейна $C_E(\Theta/T)$, которое

а) рассчитывают по формуле

$$C_E(\Theta/T) = R \frac{(\Theta/T)^2}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} e^{\Theta/T}$$

б) находят в таблице 46 Краткого справочника физико-химических величин, столбец, обозначенный «С»

обозначение колебания	$\nu(s)$	$\nu(as)$	$\delta(s)$	$\delta(as)$
Θ	4802,2	4955,3	1341,9	2340
Степень вырождения	1	2	1	2
Θ/T				
$\Theta/298$	16,11	16,63	4,50	7,85
$\Theta/500$	9,60	9,91	2,68	4,68
$\Theta/1000$	4,80	4,96	1,34	2,34
$C_E(\Theta/T)$				
$C_E(\Theta/298)$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	1,91	0,20
$C_E(\Theta/500)$	0,05	0,04	4,72	1,72
$C_E(\Theta/1000)$	1,6	1,45	7,17	5,37

4. Рассчитывают изобарную теплоёмкость по формуле

$$C_P = C_0 + \sum_1^i C_E(\theta/T) = (3R + R) + C_E^{v(s)} \left(\frac{\theta_{v(s)}}{T} \right) + 2C_E^{v(as)} \left(\frac{\theta_{v(as)}}{T} \right) + C_E^{\delta(s)} \left(\frac{\theta_{\delta(s)}}{T} \right) + 2C_E^{\delta(as)} \left(\frac{\theta_{\delta(as)}}{T} \right)$$

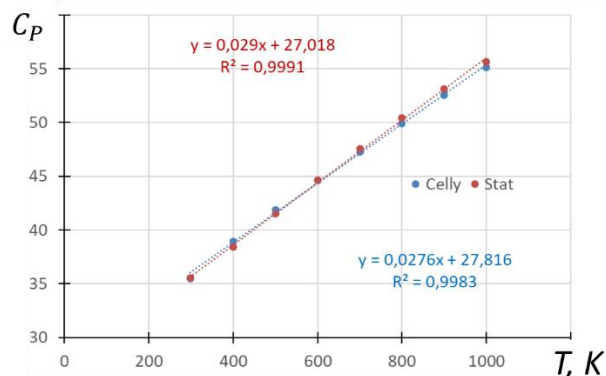
$$T = 298 \text{ К}$$

$$C_P = 4 \cdot 8,31 + 2,17 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4} + 1,91 + 2 \cdot 0,20 = 35,55 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

IV. Таблица сравнения результатов расчёта для температуры 25 °С (298 К)

T, К	Келли	Статистика	МКТ
298	35,51	35,55	33,24

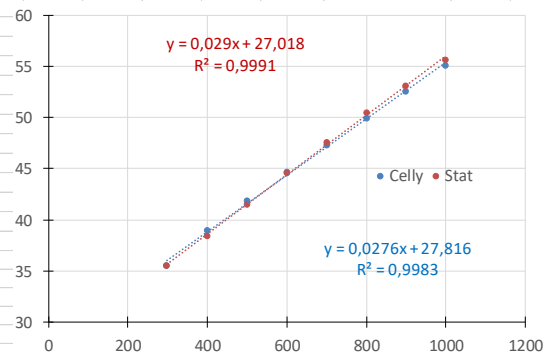
V. Зависимость теплоёмкости от температуры, вычисленная по уравнению Келли и по статистической модели



Хорошее совпадение обеих моделей; зависимости аппроксимированы линейной функцией, поэтому коэффициенты теплоёмкости отличаются от принятых в модели Келли.

Расчёты в excel

NH3 - nonlinear										n=3	
обозначение колебания	v(s)	v(as)	δ(s)	δ(as)	CO=4R	Cp=C0+XCv(s)+XCv(as)+XCδ(s)+XCδ(as)				C(mkt)=4R=	33,24
Θ	4802,2	4955,3	1341,9	2340							
Степень вырождения, X	1	2	1	2							
T	298	298	298	298							
Θ/T	16,11	16,63	4,50	7,85							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,00022	0,00014	1,91	0,20	33,24	35,55					
T	400	400	400	400							
Θ/T	12,01	12,39	3,35	5,85							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,00732	0,00531	3,51	0,82	33,24	38,41					
T	500	500	500	500							
Θ/T	9,60	9,91	2,68	4,68							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,0517	0,04053	4,71	1,72	33,24	41,52					
T	600	600	600	600							
Θ/T	8,00	8,26	2,24	3,90							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,17804	0,14686	5,57	2,67	33,24	44,61					
T	700	700	700	700							
Θ/T	6,86	7,08	1,92	3,34							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,41097	0,35148	6,17	3,53	33,24	47,58					
T	800	800	800	800							
Θ/T	6,00	6,19	1,68	2,93							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	0,74386	0,65352	6,61	4,26	33,24	50,42					
T	900	900	900	900							
Θ/T	5,34	5,51	1,49	2,60							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	1,15051	1,03185	6,93	4,87	33,24	53,12					
T	1000	1000	1000	1000							
Θ/T	4,80	4,96	1,34	2,34							
C(Θ/T)=8,31*(Θ/T)^2*exp(Θ/T)/(exp(Θ/T)-1)^2	1,60	1,46	7,17	5,37	33,24	55,66					



2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Определить изобарную теплоемкость газа от 298, до T_2 по уравнению Келли, расчётом по классической кинетической теории (для температуры 298 К) и расчётом по квантово-статистической теории газов. Результаты сравнить.

№	Вещество	T_2 , К
10.	углекислый газ	1000
11.	сероуглерод	1000
12.	ацетилен	900
13.	закись азота	1000
14.	этилен	1000

3. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением Кирхгофа

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

в котором под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры (ряд Келли), а знак « Δ_r » указывает на изменение теплоемкости системы в процессе химической реакции:

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

для которого $\Delta_r a$, $\Delta_r b$ и $\Delta_r c'$ (или $\Delta_r c$ для органических соединений) вычисляют по закону Гесса.

Для определения направления протекания процесса пользуются величиной энергии Гиббса ΔG . Энергия Гиббса складывается из изменения энтальпии процесса и так называемого энтропийного фактора:

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

где ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то считается, что процесс термодинамически возможен.

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции применим закон Гесса:

$$\Delta_r S_T^o = \sum \nu_k S_{T,k}^o - \sum \nu_i S_{T,i}^o,$$

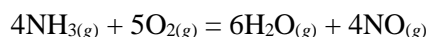
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T^o – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается модифицированным уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r S_T^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p}{T} dT.$$

3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при изменении температуры от 298 до 1000 К (контрольное значение при 850 К)



Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^o$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}^o , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r a &= [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c'_{298} &= [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - (4(-1,67) + 5(-3,77))] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^o &= \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^o + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82(850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2}(850^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -896,96 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

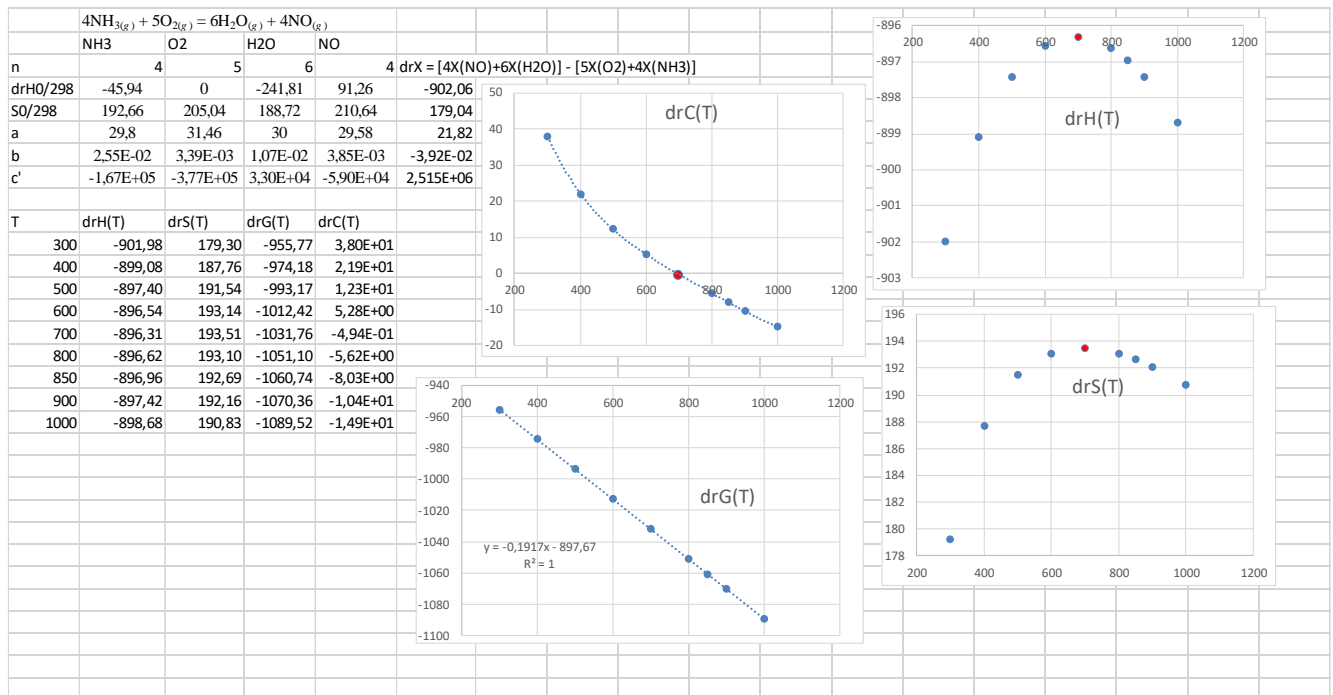
4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^o &= \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^o + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) + \frac{\Delta_r c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3}(850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{850}^o = \Delta_r H_{850}^o - T \Delta_r S_{850}^o = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль.}$$

6. Пример расчёта в excel



3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Вычислить изменение энергии Гиббса реакции при изменении температуры от 25 °С до указанной в таблице

№	Уравнение реакции	T, °C
15.	2CO _(г) + SO _{2(г)} = S _{2(г)} + 2CO _{2(г)}	850
16.	2NaHCO _{3(тв.)} = Na ₂ CO _{3(тв.)} + H ₂ O _(г) + CO _{2(г)}	900

№	Уравнение реакции	T, °C
17.	$2\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_3(\text{r}) = \text{O}_2(\text{r}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{r})$	800
18.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) = 3\text{S}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	850
19.	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2(\text{r})$	700

4. ОБРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

4.1.1. МЕТОД ПОДСТАНОВКИ

Метод подстановки

заключается в подстановке экспериментальных данных в соответствующее кинетическое уравнение

t, ч	0	6,6	19	26,2	42,8
[NaOH], моль/л	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246
$n = 1$					
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$		$\frac{1}{6,6} \ln \frac{0,0515}{0,0454} = 0,019$	$\frac{1}{19} \ln \frac{0,0515}{0,0365} = 0,018$	$\frac{1}{26,2} \ln \frac{0,0515}{0,0321} = 0,018$	$\frac{1}{42,8} \ln \frac{0,0515}{0,0246} = 0,017$
$n = 2$					
$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$		$\frac{1}{6,6} \left(\frac{1}{0,0454} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,395$	$\frac{1}{19} \left(\frac{1}{0,0365} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,42$	$\frac{1}{26,2} \left(\frac{1}{0,0321} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,448$	$\frac{1}{42,8} \left(\frac{1}{0,0246} - \frac{1}{0,0515} \right) = 0,496$

Выбирают порядок реакции, для которого соблюдается условие постоянства константы скорости реакции. Значение константы скорости реакции рассчитывают как среднее арифметическое от полученного ряда значений.

Этот метод заключается в подстановке экспериментальных данных в соответствующее кинетическое уравнение. В ходе реакции должно сохраняться (в пределах допустимых ошибок) постоянство константы для любых двух экспериментальных точек. Если постоянства константы не наблюдается при использовании любых из указанных выше уравнений, то реакция имеет более сложное кинетическое уравнение.

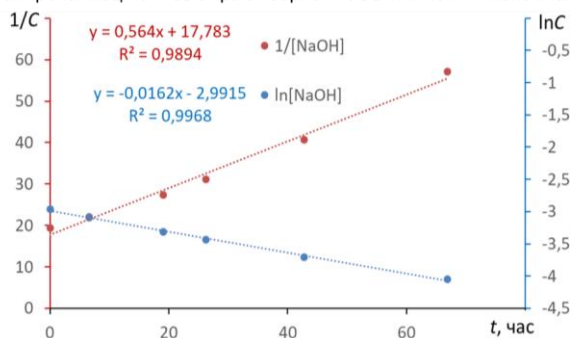
4.1.2. ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Графический метод

По результатам эксперимента строят зависимости в координатах $\ln C = f(t)$; $1/C = f(t)$; $1/C^2 = f(t)$

t, час	0	6,6	19	26,2	42,8	66,9
[NaOH], моль/л	0,0515	0,0454	0,0365	0,0321	0,0246	0,0175
$\ln[\text{NaOH}]$	-2,966	-3,092	-3,310	-3,439	-3,705	-4,046
$1/[\text{NaOH}]$	19,417	22,026	27,397	31,153	40,650	57,143

Выполняют линейную аппроксимацию и выбирают вариант с величиной R^2 максимально приближенным к 1



Порядок реакции можно установить, если графически определить, какая функция от концентрации линейно зависит от времени с наименьшим среднеарифметическим отклонением.

При большом разбросе точек на всех графиках $\ln C = f(t)$, $\frac{1}{C} = f(t)$ и $\frac{1}{C^2} = f(t)$ предпочтение отдается тому их них, где во-первых, наблюдается равномерный разброс точек по обе стороны от прямой, а, во-вторых, дисперсия R^2 минимальна.

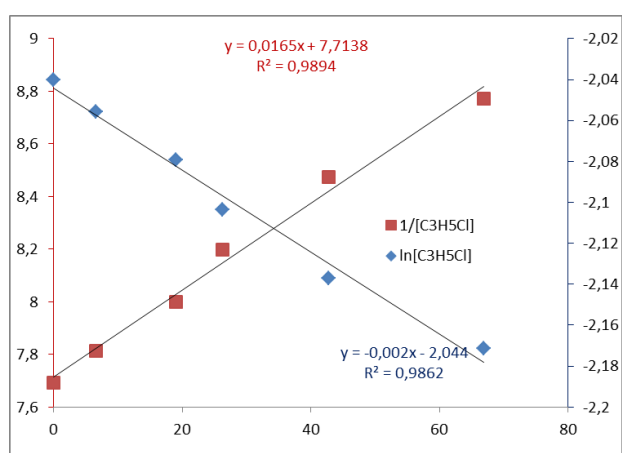
4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. При щелочном гидролизе $C_3H_5Cl + NaOH = C_3H_5OH + NaCl$ получили зависимость концентрации C_3H_5Cl от времени при одинаковом содержании реагентов. Определить порядок реакции; вычислить константу скорости реакции (порядок реакции по обоим веществам одинаков).

Решение

При одинаковой концентрации реагентов определяют общий порядок реакции графическим методом и/или методом подстановки.

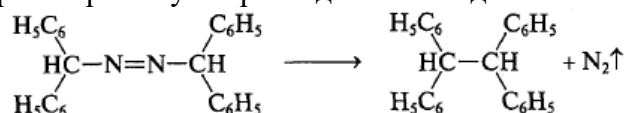
t, h	0	6,6	19	26,2	42,8	66,9
[C ₃ H ₅ Cl], mol/l	0,13	0,128	0,125	0,122	0,118	0,114
ln[C ₃ H ₅ Cl]	-2,040	-2,056	-2,079	-2,104	-2,137	-2,172
1/[C ₃ H ₅ Cl]	7,692	7,813	8,000	8,197	8,475	8,772
k(n=1)		0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
k(n=2)		0,018	0,016	0,019	0,018	0,016



По совокупности методов получается второй порядок реакции со средней константой около 0,0165.

4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Азодифенилметан в растворе толуола распадается с выделением азота по реакции



При исследовании кинетики этого процесса для исходной концентрации азодифенилметана 0,01 моль/л получили зависимость объёма азота от времени при давлении 1 атм. и температуре 54 °С

t, мин.	20	34	100	200
V(N ₂), мл	30,6	49	121,8	188,2

Определить порядок и константу скорости реакции. Вычислить время полупревращения азодифенилметана и объём азота, который при этом выделится и время, необходимое для разложения 98 % азодифенилметана.

2. При изучении кинетики присоединения хлористого водорода к изобутену (бутен-1) получили зависимость концентрации хлористого водорода от времени:

t, мин.	0	101	286	919	2359
[HCl], моль/л	0,3806	0,3509	0,3056	0,2156	0,1276

Определить порядок и константу скорости реакции. Вычислить какая масса хлорбутана получится за 12 часов реакции при равных концентрациях исходных веществ. Вычислить время

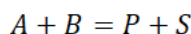
для получения выхода хлорбутена 98 % а) для концентрации исходных веществ 0,4 моль/л и б) при концентрации бутена-1 0,4 моль/л и двухкратном мольном избытке хлористого водорода.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДА ПРОЦЕССА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

При расчёте равновесного состава и выхода реакции можно использовать понятие степени превращения веществ, описанное в разделе 4. Можно применить понятие пробега реакции – количество вещества, которое затрачено или получено в ходе процесса.

Для простой реакции с одинаковыми коэффициентами



Материальный баланс

	A	B	P	S
t = 0	$n_{0,A}$	$n_{0,B}$	$n_{0,P}$	$n_{0,S}$
t > 0	$-\beta = -\alpha \cdot n_{0,A}$	$-\beta$	$+\beta$	$+\beta$
Итого	$n_{0,A} - \beta = n_{t,A}$	$n_{0,B} - \beta = n_{t,B}$	$n_{t,P} = n_{0,P} + \beta$	$n_{t,S} = n_{0,S} + \beta$

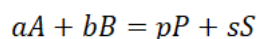
Пробег реакции связан со степенью превращения вещества. Баланс составляют с учётом избытка-недостатка реагентов

$$\beta = \begin{cases} \alpha \cdot n_{0,A}, & \text{если } n_{0,A} < n_{0,B} \\ \alpha \cdot n_{0,B}, & \text{если } n_{0,B} < n_{0,A} \end{cases}$$

В примере – вещество A принято в недостатке по отношению к B.

При составлении баланса следует учитывать исходное количество всех участников процесса. А практике это приводит к усложнению математического описания. Чтобы этого избежать, принимают, что реагенты взяты в кратном соотношении, например, $n_{0,B} = 1,5 \cdot n_{0,A}$. Другой подход – задавать численные значения реагентов и продуктов реакции на начальный момент её протекания.

Для более сложной реакции с разными коэффициентами

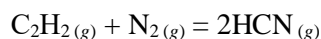


Материальный баланс составляют с учётом стехиометрии процесса

	A	B	P	S
t = 0	$n_{0,A}$	$n_{0,B}$	$n_{0,P}$	$n_{0,S}$
t > 0	$-\beta = -\alpha \cdot n_{0,A}$	$-\frac{b}{a}\beta$	$+\frac{p}{a}\beta$	$+\frac{s}{a}\beta$
Итого	$n_{0,A} - \beta = n_{t,A}$	$n_{0,B} - \frac{b}{a}\beta = n_{t,B}$	$n_{t,P} = n_{0,P} + \frac{p}{a}\beta$	$n_{t,S} = n_{0,S} + \frac{s}{a}\beta$

5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 6. Описать влияние температуры и давления на состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



и на выход цианистого водорода, если для реакции было взято 44,8 нм³ ацетилена и 67,2 нм³ азота.

Решение. 1. От объёмов исходных веществ рекомендуется перейти к количеству вещества. Количество реагентов дано единицах объёма в пересчёте на нормальные условия. Для перехода к количеству вещества можно применить формулу Авогадро

$$n = \frac{V}{V_M}$$

Тогда

$$n_{C_2H_2} = \frac{V_{C_2H_2}}{V_M} = \frac{5 \cdot 10^3}{22,4} = 2 \text{ кмоль};$$

$$n_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V_M} = \frac{7 \cdot 10^3}{22,4} = 3 \text{ кмоль}.$$

2. По закону Гесса определяют изменение количества газообразных веществ по ходу процесса

$$\Delta_r n = \sum \nu_k - \sum \nu_i = 2 - 2 = 0,$$

что указывает на отсутствие влияния давления на степень превращения и выход реакции. В этом случае концентрационная константа равновесия численно равна K_p . Степень превращения, равновесный состав и выход продукта связаны только с влиянием температуры.

3. Описание влияния температуры на константу равновесия.

3.1. Таблица справочных данных

Компонент	C_2H_2	N_2	HCN
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль		0	
S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		205,04	
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		31,46	
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		3,39	
$c' \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		-3,77	

3.2. Закон Гесса:

$$\Delta_r X = 2X_{HCN} - (X_{N_2} + X_{C_2H_2}).$$

	C2H2	+	N2	=	HCN		
n	1		1		2		0 drX
dfH298	226,75		0		132,00		0 37,25
S298	200,82		191,5		201,7		0 11,08
a	26,44		27,88		39,37		0 24,42
b	66,65		4,27		11,3		0 -48,32
c	-26,48		0		-6,02		0 14,44
c'	0		0		0		0 0,00

3.3. Для расчёта энергии Гиббса использована формула Тёмкина и Шварцмана:

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

3.4. Логарифм константы равновесия рассчитан по уравнению

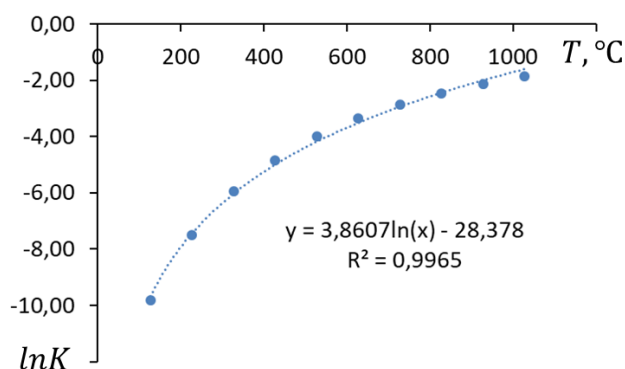
$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T}$$

3.5. Уравнение описания связи температуры и константы равновесия получено по аппроксимации зависимости $\ln K = f(T, ^\circ C)$

$$\ln K = 3,8607 \cdot \ln T - 28,378.$$

T, C	T, K	M0	M1	M2	M-2	drG(T)	lnK(T)
25	298	0	0	0	0	33,95	-13,71
27	300	0	0	0	0	33,93	-13,61
127	400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	32,66	-9,83
227	500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916	31,21	-7,51
327	600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	29,67	-5,95
427	700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	28,11	-4,83
527	800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	26,60	-4,00
627	900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	25,14	-3,36
727	1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783	23,75	-2,86
827	1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	22,48	-2,46
927	1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	21,31	-2,14
1027	1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	20,23	-1,87
1127	1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484	19,27	-1,66
1227	1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	18,42	-1,48

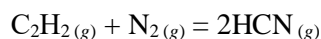
Результат расчётов по методу Тёмкина и Шварцмана в Microsoft Excel.



Зависимость константы равновесия от температуры; выбран диапазон от 127 до 1027 °С.

4. Вывод уравнения связи степени превращения и константы равновесия

4.1. Обозначив количество вещества, израсходованного или образовавшегося в реакции греческой буквой β составляют материальный баланс реакции:



Вещество	C_2H_2	N_2	HCN
Было, моль:	n_1	n_2	0
Реакция, моль:	$-\beta$	$-\beta$	2β
Итого:	$2-\beta$	$3-\beta$	2β

При исходных веществах в уравнении реакции находятся одинаковые, единичные коэффициенты, следовательно, каждого из них прореагировало β моль. Перед формулой цианистого водорода стоит коэффициент 2, следовательно, его образовалось 2β моль, т.е. в два раза больше, чем прореагировало азота или ацетилена.

4.2. Устанавливают выражение для суммарного количества вещества всех компонентов:

$$\Sigma n_i = n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{HCN}} = n_1 - \beta + n_2 - \beta + 2\beta = n_1 + n_2.$$

4.3. Составляют выражения для равновесных мольных долей компонентов согласно формуле

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i},$$

где n_i – количество вещества отдельного компонента (берут из строчки «Итого» материального баланса); Σn_i – суммарное количество вещества всех компонентов, выражение для которого определено в п. 4.2.

$$x_{C_2H_2} = \frac{n_{C_2H_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \beta}{n1 + n2};$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \beta}{n1 + n2};$$

$$x_{HCN} = \frac{n_{HCN}}{\sum n_i} = \frac{2\beta}{n1 + n2}.$$

4.4. Составляют концентрационную константу равновесия согласно закону действующих масс

$$Q = \frac{x_{HCN}^2}{x_{C_2H_2} \cdot x_{N_2}}.$$

4.5. Подставляют выражения для мольных долей (п. 4.3)

$$K_p = Q = \frac{4\beta^2}{(n1 - \beta) \cdot (n2 - \beta)},$$

где $n1$ – количество вещества ацетилена, $n2$ – количество вещества азота, и решают его относительно β :

$$(Q - 4) \cdot \beta^2 - Q \cdot (n1 + n2) \cdot \beta + Q \cdot n1 \cdot n2 = 0;$$

$$\beta = \frac{Q \cdot (n1 + n2) \pm \sqrt{D}}{2 \cdot (Q - 4)};$$

$$D = [-Q \cdot (n1 + n2)]^2 - 4 \cdot (Q - 4) \cdot Q \cdot n1 \cdot n2.$$

5. Влияние температуры на концентрационные показатели реакции.

5.1. Задают диапазон температуры для расчётов, например, от 100 до 1000 °С.

5.2. По уравнению аппроксимации п. 3.5 вычисляют логарифм константы равновесия и собственно константу равновесия:

$$Q = K = \exp(\ln K).$$

5.3. По формуле из п.4.5 вычисляют пробег реакции

5.4. Подставляют полученное значение β в выражения мольных долей п. 4.3 и вычисляют равновесный состав системы. Выполняют проверку: сумма мольных долей компонентов должна быть равна единице:

6. Рассчитывают теоретически возможный выход продукта реакции.

6.1. Расчет ведут по уравнению реакции относительно того из исходных веществ, количество которого взято для проведения процесса в недостатке. В данном случае теоретически возможный выход следует вычислять по ацетилену.

6.2. При условии необратимости процесса

$$n_{HCN}^m = 2 \cdot n_{C_2H_2}.$$

6.3. С учётом пробега реакции:

$$n_{HCN}^{mp} = 2 \cdot \beta.$$

6.4. Рассчитывают выход продукта реакции в долях от теоретически возможного по уравнению

$$\omega_{\text{вых.}} = \frac{n_{\text{HCN}}^{\text{пр.}}}{n_{\text{HCN}}^{\text{т.}}} \cdot 100\% = \frac{\beta}{n_{\text{C}_2\text{H}_2}} \cdot 100\%.$$

7. Пример расчёта в Microsoft Excel

		lnQ = 3,8607*ln(T) - 28,378						E=b/n1	
T, C	lnQ	Q	b	x(C2H2)	x(N2)	x(HCN)		E(HCN),%	
100	-10,60	2,49E-05	6,10E-03	3,99E-01	5,99E-01	2,44E-03	1,00E+00	0,31	
200	-7,92	3,62E-04	2,31E-02	3,95E-01	5,95E-01	9,24E-03		1,15	
300	-6,36	1,73E-03	4,99E-02	3,90E-01	5,90E-01	2,00E-02		2,50	
400	-5,25	5,26E-03	8,57E-02	3,83E-01	5,83E-01	3,43E-02		4,28	
500	-4,39	1,25E-02	1,29E-01	3,74E-01	5,74E-01	5,17E-02		6,47	
600	-3,68	2,52E-02	1,80E-01	3,64E-01	5,64E-01	7,19E-02		8,99	
700	-3,09	4,57E-02	2,36E-01	3,53E-01	5,53E-01	9,44E-02		11,80	
800	-2,57	7,65E-02	2,97E-01	3,41E-01	5,41E-01	1,19E-01		14,84	
900	-2,12	1,21E-01	3,61E-01	3,28E-01	5,28E-01	1,44E-01		18,05	
1000	-1,71	1,81E-01	4,28E-01	3,14E-01	5,14E-01	1,71E-01		21,39	

5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Описать влияние температуры (от 25 до 2000 °С) и давления (от 0,2 до 2 атм.) на выход указанного вещества и состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции, если первого реагента взято 5 нм³, а второго в 1,5 раза больше стехиометрии.

№	Схема реакции	выход
1.	$C(\text{графит}) + CO_2 = CO$	CO
2.	$CH_4 + CO_2 = CO + H_2$	CO
3.	$C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$ (ацеталь)	C_2H_4O
4.	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$	C_2H_4
5.	$C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$ (этанол)	C_2H_6O

СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Темы практических занятий	2
1. Использование закона Гесса для расчёта функций состояния	2
1.1. Краткие теоретические сведения.....	2
1.2. Примеры решения задач	3
1.3. Задачи для решения	4
2. Расчёт теплоёмкости методом квантово-статистической теории.....	4
2.1. Краткие теоретические сведения.....	4
2.2. Примеры решения задач	6
2.3. Задачи для решения	9
3. Анализ влияния температуры на термодинамические параметры процесса	9
3.1. Краткие теоретические сведения.....	9
3.2. Примеры решения задач	10
3.3. Задачи для решения	11
4. Обработка кинетических зависимостей.....	12
4.1. Краткие теоретические сведения.....	12
4.2. Примеры решения задач	13
4.3. Задачи для решения	13
5. Моделирование выхода процесса при изменении температуры и давления.....	14
5.1. Краткие теоретические сведения.....	14
5.2. Примеры решения задач	14
5.3. Задачи для решения	19