

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 программы
аспирантуры
профессор О.В. Черемисина

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

| | |
|--|-------------------------------|
| Область науки: | 1. Естественные науки |
| Группа научных специальностей: | 1.4 Химические науки |
| Научная специальность: | 1.4.4. Физическая химия |
| Отрасли науки: | Технические |
| Форма освоения программы аспирантуры: | очная |
| Срок освоения программы аспирантуры: | 4 года |
| Составитель: | д.т.н., проф. Черемисина О.В. |

Санкт-Петербург
2022

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 законов Гесса, Келли, Кирхгофа 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 | Диаграммы состояния |
| 4 | Кинетический подход к описанию 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 ЗАКОНОВ ГЕССА, КЕЛЛИ, КИРХГОФА ДЛЯ РАСЧЁТА ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ

1.1. 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:

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

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:

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

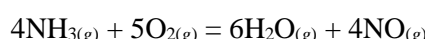
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T° – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

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

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

1.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. 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 | $\text{NH}_{3(g)}$ | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | $\text{NO}_{(g)}$ |
|--|--------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | -45,94 | 0 | -241,81 | 91,26 |
| S_{298}° , 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:

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

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

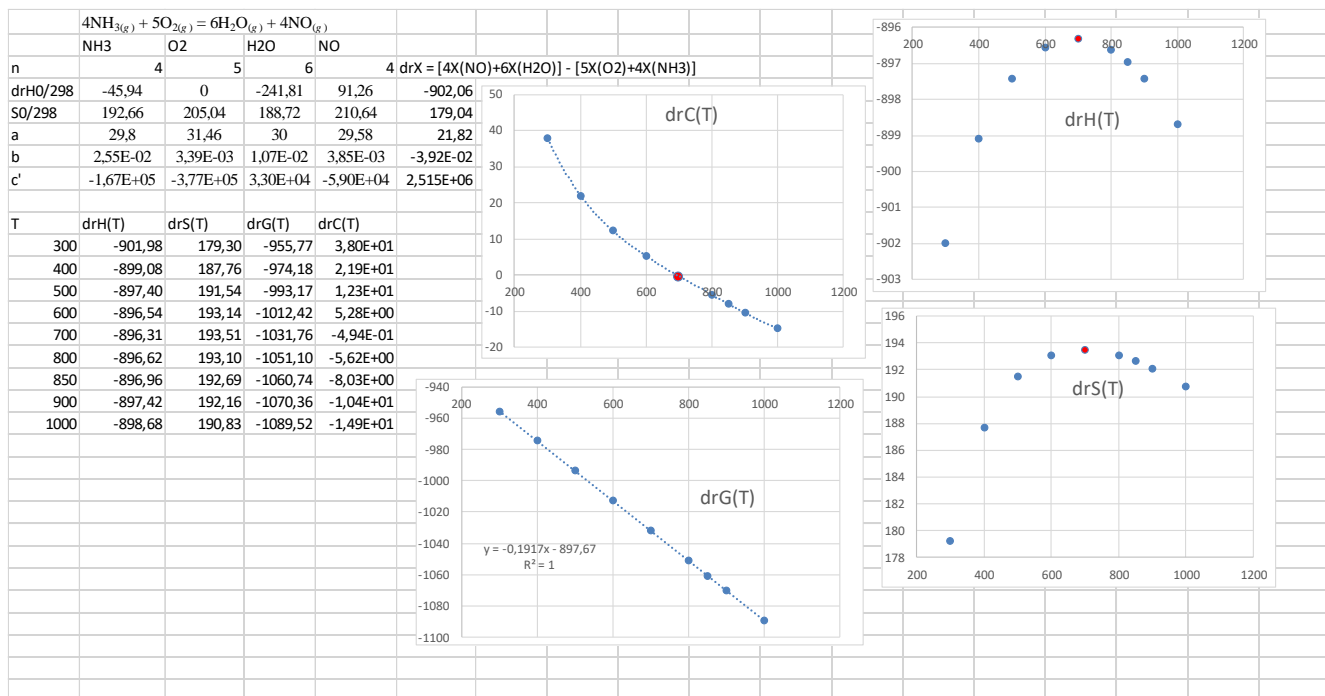
$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT =$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) + \frac{\Delta_r c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\
&= 179,04 + 21,82 \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{850^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\
&= 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
\end{aligned}$$

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

$$\Delta G_{850}^0 = \Delta_r H_{850}^0 - T \Delta_r S_{850}^0 = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль}.$$

6. Пример расчёта в excel



1.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

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

| № | Уравнение реакции | T, °C |
|----|--|-------|
| 1. | 2CO _(г) + SO _{2(г)} = S _{2(г)} + 2CO _{2(г)} | 850 |
| 2. | 2NaHCO _{3(ТВ.)} = Na ₂ CO _{3(ТВ.)} + H ₂ O _(г) + CO _{2(г)} | 900 |
| 3. | 2NO _{2(г)} + O _{3(г)} = O _{2(г)} + N ₂ O _{5(г)} | 800 |

2. РАСЧЁТ ТЕПЛОЁМКОСТИ МЕТОДОМ КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

2.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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 $c = 0$, а для органических $c' = 0$. Для многих простых веществ и соединений можно ограничиться лишь первыми двумя членами многочлена.

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 – $1,5 R$,

$$C_V = 3R$$

Квантостатистическая 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 2. Получить температурную зависимость изобарной теплоемкости аммиака для диапазона температуры от 25 до 700 °С по уравнению Келли и расчётом по квантово-статистической теории газов. Для температуры 25 °С 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.

$$T = 298 \text{ К}$$

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

II. Применение кинетической теории

Молекула четырёхатомная, нелинейная

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

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

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

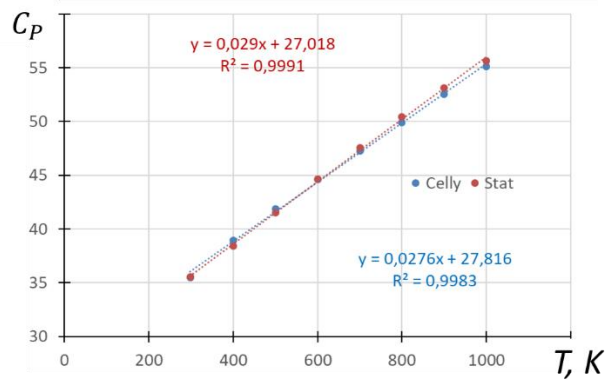
$$T = 298 \text{ К}$$

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

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

| $T, \text{ К}$ | 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=CO+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 | a | b | c | c' | Cp=a+bT+cT^2+c'T^2 | |
| T | 400 | 400 | 400 | 400 | | | 298 | 29,8 | 2,55E-02 | 0,00E+00 | -1,67E+05 | Celly | Stat |
| Θ/T | 12,01 | 12,39 | 3,35 | 5,85 | | | 400 | | | | | 35,51 | 35,55 |
| 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 | 500 | | | | | 38,95 | 38,41 |
| T | 500 | 500 | 500 | 500 | | | 600 | | | | | 41,87 | 41,52 |
| Θ/T | 9,60 | 9,91 | 2,68 | 4,68 | | | 700 | | | | | 44,62 | 44,61 |
| 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 | 800 | | | | | 47,30 | 47,58 |
| T | 600 | 600 | 600 | 600 | | | 900 | | | | | 49,92 | 50,42 |
| Θ/T | 8,00 | 8,26 | 2,24 | 3,90 | | | 1000 | | | | | 52,53 | 53,12 |
| 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 | | | | | | 55,11 | 55,66 |
| 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 T₂ 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 |
|----|----------------|--------------------|
| 4. | углекислый газ | 1000 |
| 5. | сероуглерод | 1000 |
| 6. | ацетилен | 900 |

3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

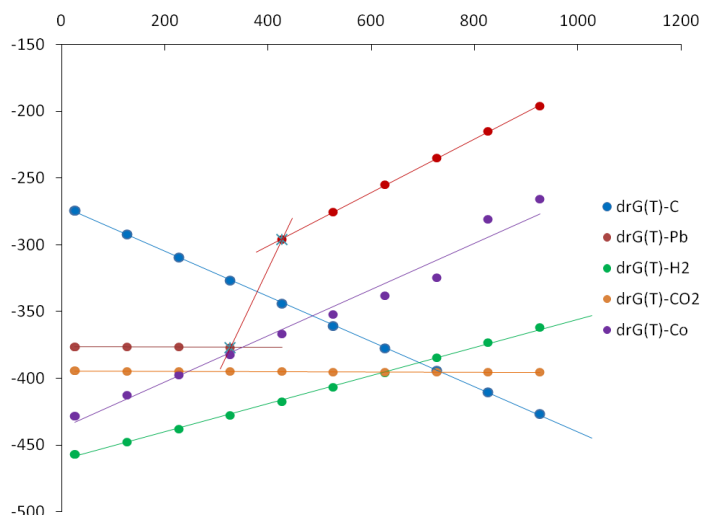
Влияние температуры на направление протекания процесса и выход реакции в первую очередь определяется влиянием температуры на собственно энергию Гиббса.

Суммарное влияние температуры на величину энергии Гиббса можно вычислить, применив уравнение Темкина-Шварцмана

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

где M_0, M_1, M_2 – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры, приводятся в «Кратком справочнике физико-химических величин», таблица 45.

Графически зависимость изменения энергии Гиббса от температуры называют диаграммами Эллингема. Пример такой диаграммы показан на рисунке



Излом на диаграмме Эллингема указывает на наличие фазового превращения твёрдых веществ (линия свинца). Точка пересечения с зависимостью энергии Гиббса горения углерода показывает температуру, при которой возможно восстановление металла углеродом. Например, восстановление кобальта из его оксида начнётся при температуре около 500 °С. Диаграммы Эллингема могут быть построены для любой реакции.

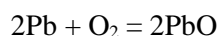
3.2. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Пример 3. Для реакций окисления свинца, водорода и углерода составить диаграммы Эллингема в диапазоне температуры от 25 до 700°С. Шаг температуры взять 100 °. Определить температуру, при которой начнётся восстановление свинца углеродом.

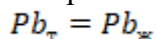
$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_ж) = 3,87 \text{ кДж/моль}, S_{298}^0(\text{Pb}_ж) = 5,71 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Решение.

I. Реакция окисления свинца



1. При температуре 601 К (328 °С) свинец плавится



теплота фазового перехода $\Delta_{\text{пл.}} H_{298}^0 = 4,77 \text{ кДж/моль}$.

Рассчитывают изменение энтальпии образования жидкого свинца по закону Гесса.

Изменение энтальпии

$$\Delta_{\text{пл.}} H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_ж) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_\tau)$$

откуда

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_ж) = \Delta_{\text{пл.}} H_{298}^0 + \Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_\tau) = 4,77 + 0 = 4,77 \text{ кДж/моль}$$

Рассчитывают энтропию жидкого свинца:

$$\Delta_{\text{пл.}} S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{Pb}_ж) - S_{298}^0(\text{Pb}_\tau)$$

$$\Delta_{\text{пл.}} S_{298}^0 = \frac{\Delta_{\text{пл.}} H_{298}^0}{T_{\text{пл.}}} = \frac{4,77 \cdot 10^3}{601} = 7,94 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$S_{298}^0(\text{Pb}_ж) = \Delta_{\text{пл.}} S_{298}^0 + S_{298}^0(\text{Pb}_\tau) = 7,94 + 64,81 = 72,75 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

2. Составляют таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

| Компонент T, K | Pb(тв.) 298-601 | Pb(ж.) 601-1000 | O ₂ 298-1000 | PbO _{желтый} 760-1000 |
|---|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| $\Delta_f H_{298}^{\circ}, \text{кДж/моль}$ | 0 | 4,77 | 0 | -217,61 |
| $S_{298}^{\circ}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 64,81 | 72,75 | 205,04 | 68,70 |
| $a, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 24,23 | 32,49 | 31,46 | 37,87 |
| $b\cdot 10^3, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 8,71 | -3,09 | 3,39 | 26,78 |

3. Составляют формулу закона Гесса для расчёта характеристик реакции

$$\Delta_r X = 2X(\text{PbO}) - [X(\text{O}_2) + 2X(\text{Pb})]$$

где X – это $\Delta_f H_{298}^{\circ}, S_{298}^{\circ}, a, b$,

4. Рассчитывают каждую из величин. Для интервала температуры от 298 до 600 К используют данные для Pb_{тв.}; для интервала температуры от 700 до 1000 К используют данные для Pb_{ж.}.

| $\Delta_r H_{298}^{\circ}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta_r S_{298}^{\circ}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ | $\Delta_r a, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ | $\Delta_r b, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ |
|---|--|--|--|
| от 298 до 600 К | | | |
| -435,22 | -197,26 | -4,180 | $3,28\cdot 10^{-2}$ |
| от 700 до 1000 К | | | |
| -444,760 | -213,134 | -20,700 | $5,64\cdot 10^{-2}$ |

4. Составляют таблицу данных, необходимых для расчета энергии Гиббса по Темкину-Шварцману:

| T, K | M_0 | $M_1\cdot 10^{-3}$ |
|---------|--------|--------------------|
| 300≈298 | 0 | 0 |
| 400 | 0,0392 | 0,0130 |
| 500 | 0,1133 | 0,0407 |
| 600 | 0,1962 | 0,0759 |
| 700 | 0,2794 | 0,1153 |
| 800 | 0,3597 | 0,1574 |
| 900 | 0,4361 | 0,2012 |
| 1000 | 0,5088 | 0,2463 |
| 1100 | 0,5765 | 0,2922 |
| 1200 | 0,6410 | 0,3389 |

5. По формуле Тёмкина-Шварцмана (преобразована под расчёт в кДж/моль)

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T[\Delta_r S_{298}^{\circ} + (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1)] \cdot 10^{-3}$$

вычисляют значение энергии Гиббса, кДж/моль

| T, K | $\Delta_r G_T^{\circ}$ |
|---------|------------------------|
| 300≈298 | -376,44 |
| 400 | -339,35 |
| 500 | -336,16 |
| 600 | -315,86 |
| 700 | -295,07 |
| 800 | -273,11 |
| 900 | -250,86 |
| 1000 | -228,28 |

II Реакция окисления углерода $2C + O_2 = 2CO$

1. Составляют таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

| Компонент | C | O ₂ | CO |
|--|-------|----------------|---------|
| T, К | | 298-1200 | |
| $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль | 0 | 0 | -393,51 |
| S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | 5,74 | 205,04 | 213,66 |
| a, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | 16,86 | 31,46 | 44,14 |
| $b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | 4,77 | 3,39 | 9,04 |

2. Составляют формулу закона Гесса для расчёта характеристик реакции

$$\Delta_r X = 2X(CO) - [X(O_2) + 2X(C)]$$

где X – это $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , a, b.

4. Рассчитывают каждую из величин.

| $\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль | $\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж/(моль·К) | $\Delta_r a$, Дж/(моль·К) | $\Delta_r b$, Дж/(моль·К) |
|-------------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| от 298 до 1000 К | | | |
| | | | |

5. По формуле Тёмкина-Шварцмана (преобразована под расчёт в кДж/моль)

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T[\Delta_r S_{298}^\circ + (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1)] \cdot 10^{-3}$$

вычисляют значение энергии Гиббса, кДж/моль

| T, К | $\Delta_r G_T^\circ$ |
|---------|----------------------|
| 300≈298 | -274,28 |
| 400 | -295,08 |
| 500 | -310,92 |
| 600 | -329,41 |
| 700 | -348,08 |
| 800 | -366,93 |
| 900 | -385,92 |
| 1000 | -405,06 |

III. Графическая обработка

1. Строят зависимости $\Delta_r G_T^\circ = f(T)$ для реакции окисления свинца и углерода, которые аппроксимируют линейной зависимостью

2. В месте пересечения линий опускают перпендикуляр на ось температуры и определяют температуру, при которой начинается реакция восстановления оксида металла углеродом (в указанном примере – 550 К). При этом углерод окислится до двухвалентного состояния.

Ниже показан пример расчёта задачи в Microsoft excel

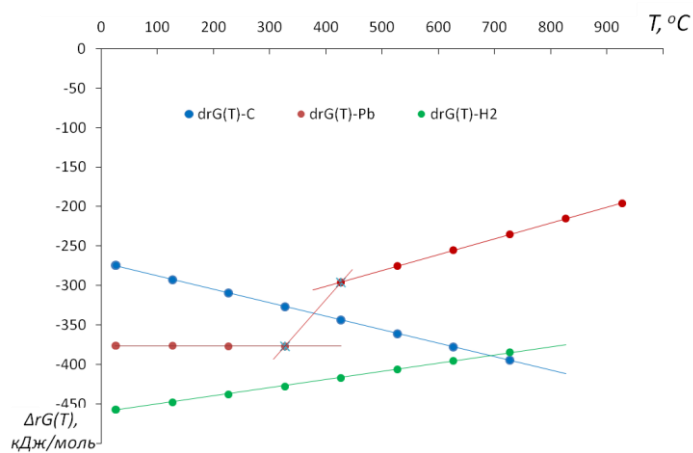
| | 2*Pb(s) | 2Pb(L) | + | O2 | = | 2*PbOжёлтый | drX | "Pb(s)" | "Pb(L)" |
|-------|---------|--------|---|--------|---|-------------|--------|----------|----------|
| dH298 | 0 | 4,77 | | 0 | | -217,61 | drH298 | -435,220 | -444,760 |
| S298 | 64,81 | 72,75 | | 205,04 | | 68,7 | drS298 | -197,260 | -213,134 |
| a | 24,23 | 32,49 | | 31,46 | | 37,87 | dra | -4,180 | -20,700 |
| b | 8,71 | -3,09 | | 3,39 | | 2,68 | drb | 3,28E-02 | 5,64E-02 |

| | 2C | + | O2 | = | 2CO | drX | "CO" |
|-------|----|---|----|---|---------|--------|---------|
| dH298 | 0 | | 0 | | -110,53 | drH298 | -221,06 |

| | | | | | | | | |
|------|--|-------|--|--------|--|--------|--------|--------|
| S298 | | 5,74 | | 205,04 | | 197,55 | drS298 | 178,58 |
| a | | 16,86 | | 31,46 | | 28,41 | dra | -8,36 |
| b | | 4,77 | | 3,39 | | 4,10 | drb | -4,73 |

| | | | | | | | | |
|-------|--|-----------------|---|----------------|---|-------------------|--------|--------------------|
| | | 2H ₂ | + | O ₂ | = | 2H ₂ O | drX | "H ₂ O" |
| dH298 | | 0 | | 0 | | -241,81 | drH298 | -483,62 |
| S298 | | 130,52 | | 205,04 | | 188,72 | drS298 | -88,64 |
| a | | 27,28 | | 31,46 | | 30 | dra | -26,02 |
| b | | 3,26 | | 3,39 | | 10,71 | drb | 11,51 |

| T, C | T, K | M0 | M1 | drG(T)-C | drG(T)-Pb | drG(T)-H2 |
|------|------|--------|--------|----------|-----------|-----------|
| 25 | 298 | 0 | 0 | -274,277 | -376,437 | -457,21 |
| 27 | 300 | 0 | 0 | -274,634 | -376,437 | -457,03 |
| 127 | 400 | 0,0392 | 0,013 | -292,336 | -376,515 | -447,82 |
| 227 | 500 | 0,1133 | 0,0407 | -309,78 | -376,693 | -438,06 |
| 327 | 600 | 0,1962 | 0,0759 | -327,008 | -376,933 | -427,90 |
| 427 | 700 | 0,2794 | 0,1153 | -344,049 | -296,062 | -417,41 |
| 527 | 800 | 0,3597 | 0,1574 | -360,923 | -275,387 | -406,67 |
| 627 | 900 | 0,4361 | 0,2012 | -377,644 | -255,013 | -395,72 |
| 727 | 1000 | 0,5088 | 0,2463 | -394,221 | -234,967 | -384,58 |



3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

Для реакций окисления вещества, углерода (до CO) и водорода (до H₂O) составить диаграммы Эллингема в диапазоне температуры от 25 до указанной в задании. Шаг температуры взять 100 °. Определить температуру, при которой начнётся восстановление вещества.

| № | Металл, схема окисления | Конечная температура, К |
|----|--|-------------------------|
| 7. | Al + O ₂ = Al ₂ O ₃ | 2000 |
| 8. | Si + O ₂ = SiO ₂ | 2000 |
| 9. | Sc + O ₂ = Sc ₂ O ₃ | 1800 |

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.

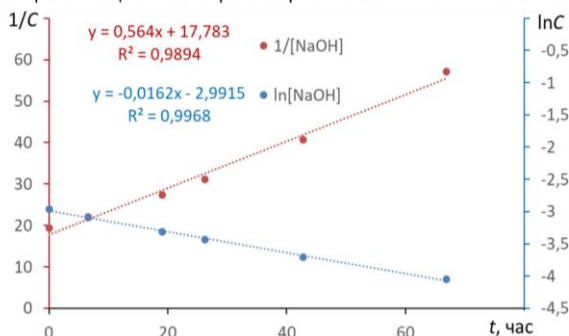
4.1.2. ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

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.

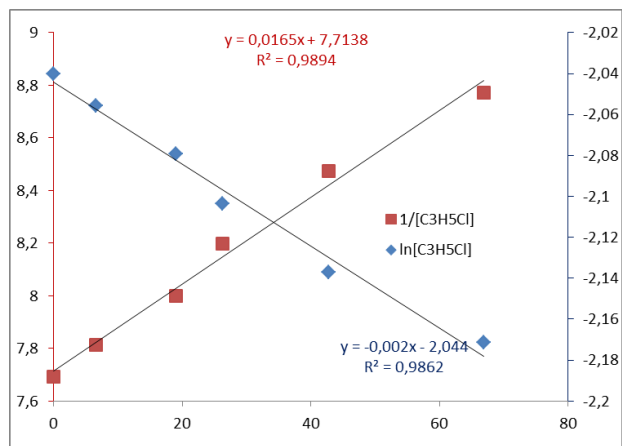
4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4. При щелочном гидролизе $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$ получили зависимость концентрации $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 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.

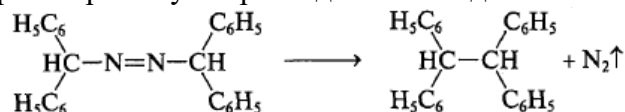
| | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t, h | 0 | 6,6 | 19 | 26,2 | 42,8 | 66,9 |
| [C ₃ H ₅ Cl], mol/l | 0,13 | 0,128 | 0,125 | 0,122 | 0,118 | 0,114 |
| ln[C ₃ H ₅ Cl] | -2,040 | -2,056 | -2,079 | -2,104 | -2,137 | -2,172 |
| 1/[C ₃ H ₅ Cl] | 7,692 | 7,813 | 8,000 | 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 |

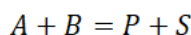
Определить порядок и константу скорости реакции. Вычислить какая масса хлорбутана получится за 12 часов реакции при равных концентрациях исходных веществ. Вычислить время для получения выхода хлорбутена 98 % а) для концентрации исходных веществ 0,4 моль/л и б) при концентрации бутена-1 0,4 моль/л и двухкратном 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 | $n_{0,A} - \beta = n_{t,A}$ | $n_{0,B} - \beta = n_{t,B}$ | $n_{t,P} = n_{0,P} + \beta$ | $n_{t,S} = n_{0,S} + \beta$ |

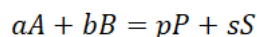
Пробег реакции связан со степенью превращения вещества. Баланс составляют с учётом избытка-недостатка реагентов

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

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

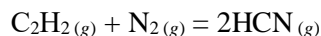


Материальный баланс составляют с учётом стехиометрии процесса

| | 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 5. 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

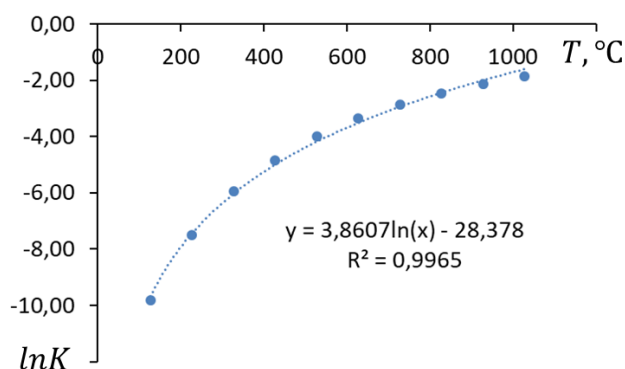
$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T},$$

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 |

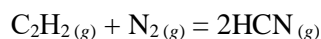
Результат расчётов по методу Тёмкина и Шварцмана в Microsoft Excel.



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(графит) + CO ₂ = CO | CO |
| 2. | CH ₄ + CO ₂ = CO + H ₂ | CO |
| 3. | C ₂ H ₂ + H ₂ O = C ₂ H ₄ O (ацеталь) | C ₂ H ₄ O |
| 4. | C ₂ H ₂ + H ₂ = C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ |
| 5. | C ₂ H ₄ + H ₂ O = C ₂ H ₆ O (этанол) | C ₂ H ₆ O |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение. Темы практических занятий | 2 |
| 1. Использование законов Гесса, Келли, Кирхгофа 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 | 8 |
| 3. Диаграммы состояния..... | 8 |
| 3.1. Краткие теоретические сведения..... | 8 |
| 3.2. Пример решения задачи..... | 9 |
| 3.3. Задачи для решения | 12 |
| 4. Обработка кинетических зависимостей..... | 13 |
| 4.1. Краткие теоретические сведения..... | 13 |
| 4.2. Примеры решения задач | 13 |
| 4.3. Задачи для решения | 14 |
| 5. Моделирование выхода процесса при изменении температуры и давления..... | 15 |
| 5.1. Краткие теоретические сведения..... | 15 |
| 5.2. Примеры решения задач | 15 |
| 5.3. Задачи для решения | 19 |