

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

Кафедра физической и коллоидной химии

РАСЧЕТНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2006

Рецензенты:

Главный научный сотрудник ЗАО ИЛИП, д-р хим. наук,
проф. Н. А. Чарыков
СПбГТИ (ТУ) д-р хим. наук проф. В. И. Зарембо

Р 24 Расчетный практикум по физической химии: Учебное пособие. / Под ред.
А. П. Беляева.— СПб.: Издательство СПХФА, 2006. — 48 с.

Учебное пособие предназначено для студентов фармацевтических вузов и фармацевтических специальностей медицинских вузов, посвящено термодинамическим расчетам химических реакций и фазовых превращений.

Составители:

К. И. Евстратова,
А. П. Беляев, А. С. Чухно

*Рекомендовано к изданию решением Проблемной учебно-методической комиссией
Департамента фармацевтической деятельности обеспечения благополучия
человека, науки и образования*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методическое пособие написано для студентов факультета промышленной технологии лекарств Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, изучающих химическую термодинамику. В нем обобщен десятилетний опыт практических занятий проводимых кафедрой физической и коллоидной химии.

Термодинамика — раздел физической химии, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и процессы перехода между этими состояниями.

Она не описывает протекание процессов во времени. Однако она дает точные соотношения между измеренными свойствами системы и отвечает на вопрос, насколько глубоко пройдет та или иная химическая реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие. Она также позволяет уверенно предсказывать влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.

В основе термодинамики лежат три фундаментальных закона. Основные соотношения, вытекающие из I и III закона, позволяют рассчитать тепловые эффекты химических реакций. На основе II закона определяется направление самопроизвольного течения процесса, определяются условия равновесия и возможности его смещения под влиянием изменения внешних условий. Термодинамические расчеты позволяют оценить выход продуктов химической реакции, определить условия его повышения.

Предполагается что использование этого пособия поможет овладеть расчетами термодинамических потенциалов, химического сродства, констант равновесия, равновесных составов и т.д.

I. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Тепловым эффектом реакции называют максимальное количество теплоты, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или постоянном давлении и при условии, что продукты реакции и исходные вещества имеют одинаковые температуры и отсутствуют другие виды работ кроме работы расширения.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии (ΔU_r), тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении — изменению энтальпии (ΔH_r). Тепловой эффект реакции выражают в джоулях или килоджоулях.

Процессы, протекающие при постоянном давлении, встречаются в химии чаще, чем процессы, протекающие при постоянном объеме, так как большинство реакций проводят в открытых сосудах. Поэтому далее будем исследовать только процессы, протекающие при постоянном давлении.

Тепловой эффект реакции ΔH_r зависит от того, в каком состоянии находятся исходные вещества и продукты реакции. В связи с этим, чтобы облегчить табулирование термодинамических данных, приняты определенные стандартные состояния, для которых и приводятся значения термодинамических свойств.

Стандартное состояние газа — это газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атмосферу ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и данной температуре; для твердого вещества — это наиболее характерное кристаллическое состояние при давлении в 1 атм. и данной температуре. *Температуру стандартного состояния необходимо указывать особо.* Термодинамические функции часто табулируют при 298 К, но следует помнить, что стандартное состояние не обязательно подразумевает эту температуру.

Когда реагирующие вещества, находящиеся в стандартных состояниях, превращаются в продукты реакции в стандартных состояниях, изменение термодинамических величин называют *стандартным изменением* и помечаются надстрочным индексом ⁰. Соответственно, тепловой эффект реакции, при которой реагирующие вещества, находящиеся в стандартных состояниях, превращаются в продукты реакции в стандартных состояниях называется стандартным тепловым эффектом реакции.

Стандартный тепловой эффект является характерным свойством реакции, определяемым природой и агрегатным состоянием реагирующих веществ. Его

необходимо учитывать как при выборе условий протекания химических реакций и при определении направления протекания того или иного процесса.

Изучением тепловых эффектов занимается раздел термодинамики, который называется «Термохимия». Теоретической основой термохимии является **закон Гесса**:

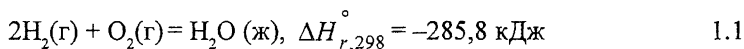
Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Закон Гесса является следствием из первого закона термодинамики:

Тепло, сообщаемое системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на работу, совершаемую системой.

Если $\Delta H_r > 0$, то ΔH_r — положительный, а реакция эндотермическая. Если $\Delta H_r < 0$, то тепловой эффект отрицательный, а реакция экзотермическая.

В термохимии рассматривают термохимические уравнения. Это такие уравнения, в которых кроме условной записи самой химической реакции приводится ее тепловой эффект. Поскольку тепловой эффект зависит от агрегатных состояний веществ, то в термохимических уравнениях символами (т), (ж), (г) обозначают состояния веществ. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды имеет вид:



Уравнение (1.1) свидетельствует, что при образовании воды в стандартных условиях при температуре 298 К выделяется 285,8 кДж тепла.

На практике при расчетах теплового эффекта реакции пользуются следствиями из закона Гесса:

1. С термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с алгебраическими.

2. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образований продуктов реакции и суммой стандартных теплот образований исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (н)

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,298}^\circ (\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,298}^\circ (\text{исх.}), \quad 1.2$$

где $\Delta H_{f,298}^\circ$ — стандартная теплота образования вещества.

3. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (н)

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{c,298}^\circ (\text{исх.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{c,298}^\circ (\text{прод.}), \quad 1.3$$

где $\Delta H_{c,298}^\circ$ — стандартная теплота сгорания вещества.

Стандартная теплота образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) — это стандартный тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ (или элементов) при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартные теплоты образования простых веществ и элементов в устойчивых агрегатных состояниях приняты за нуль. Например, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) = 0$. Величины $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ могут принимать положительные и отрицательные значения. Выражают их в кДж/моль. Величины $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ приведены в справочниках.

Стандартная теплота сгорания ($\Delta H_{c,298}^{\circ}$) — это стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до простейших оксидов, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

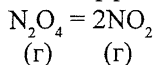
Продуктами сгорания в этих условиях являются CO_2 (г), H_2O (ж), SO_2 (г), N_2 (г). Стандартные теплоты сгорания всегда отрицательны, так как при сгорании вещества теплота выделяется. Выражаются $\Delta H_{c,298}^{\circ}$ в кДж/моль и приводятся в справочниках. Стандартные теплоты сгорания простейших оксидов в устойчивых состояниях приняты за нуль. Например, $\Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{CO}_2) = 0$.

Точные методы расчета стандартного теплового эффекта

Закон Гесса, является точным законом. Поэтому методы расчета теплового эффекта на основе этого закона с использованием табличных данных получили название точных методов расчета.

Пример 1.1

Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции:

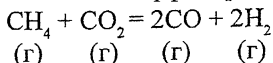


Решение:

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}_2) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 8,00 - 2,31 = 13,69 \text{ кДж.}$$

Пример 1.2

Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции:



по стандартным теплотам сгорания.

Решение:

$$\begin{aligned}\Delta H_{r,298}^{\circ} &= \sum \nu_i \cdot \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{исх.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{прод.}) = \\ &= \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{CH}_4) + \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{CO}_2) - 2\Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{CO}) - 2\Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{H}_2) = \\ &= -802,23 + 0 - (-2 \cdot 283,0) - (-2 \cdot 241,84) = -247,36 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Приближенные методы расчета стандартного теплового эффекта

Эти методы основаны на применении приближенных значений теплот образования и сгорания. Обычно приближенные значения стандартных теплот сгорания веществ рассчитывают по методу Караша, а приближенные значения стандартных теплот образования веществ — по методу введения поправки на заместитель.

Вычисления стандартной теплоты сгорания органического соединения по методу Караша.

С помощью этого метода можно рассчитывать стандартную теплоту сгорания только жидких веществ.

$$\Delta H_{c,298}^{\circ} = -108,889 (4C + H - p) + \sum K_i \cdot \Delta_i$$

где 108,889 — энергия разрыва связи C — C и C — H с последующим образованием CO₂ и H₂O. Это энергия, выделяющаяся при перемещении одного электрона от углерода и водорода к кислороду в процессе горения в расчете на 1 моль.

C — число атомов углерода в соединении,

H — число атомов водорода в соединении,

p — число частично смещенных электронов от углерода и водорода за счет присутствия в молекуле электроотрицательных атомов и групп: Cl–, Br–, I–, F–, NO₂–, O. Из них только кислород оттягивает 2 электрона, остальные — оттягивают один электрон. Группы –NH₂, –CN, –CN — не оттягивают на себя электроны, но при подсчете числа атомов углерода и водорода учитываются C и H, входящие в эти группы.

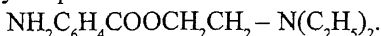
$(4C + H - p)$ — общее число электронов, перемещающихся в процессе сгорания 1 моль вещества от C и H к кислороду.

Δ_i — тепловая поправка на присутствие в соединении различных функциональных групп, на связь арильного и алкильного радикалов, на связь двух ароматических радикалов.

K_i — число одинаковых групп в соединении. Значения тепловых поправок Δ_i даны в справочных таблицах.

Пример 1.3

Рассчитать теплоту сгорания жидкого новокаина.



$$C = 13$$

$$H = 20$$

$$p = 4$$

Поправка на первичный ароматический амин

$$\Delta_{\text{Ar-NH}_2} = -27,12 \text{ кДж/моль}, K_i = 1.$$

Поправка на связь между ароматическим и алифатическим радикалами $\Delta_{\text{Ar-Alk}} = 14,63 \text{ кДж/моль}$.

Поправка на сложный алифатический эфир

$$\Delta_{-\text{COOAlk}} = -68,97 \text{ кДж/моль}.$$

Поправка на третичный алифатический амин

$$\Delta_{\text{N(Alk)}_3} = -108,68 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -108,889 (4C + H - p) + \sum K_i \cdot \Delta_i =$$

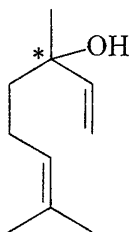
$$= -108,889 (4 \cdot 13 + 20 - 4) - 27,12 + 14,63 - 68,97 - 108,68 = -7594,6 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет стандартной теплоты образования соединения ($\Delta H_{f,298}^\circ$) методом введения поправки на заместитель

Этот метод позволяет с достаточной точностью рассчитать стандартную теплоту образования органического соединения, но только если оно находится в газообразном состоянии.

Порядок расчета:

1. С помощью табл. 2.1 [1] выбирают простое вещество (CH_4 , C_6H_6 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и др.) в зависимости от того, к какому классу относится исследуемое соединение. Например, если требуется рассчитать стандартную теплоту образования газообразного линалоола:



то в качестве простого вещества выбирают метан (CH_4), для которого $\Delta H_{f,298}^\circ = -74,78 \text{ кДж/моль}$.

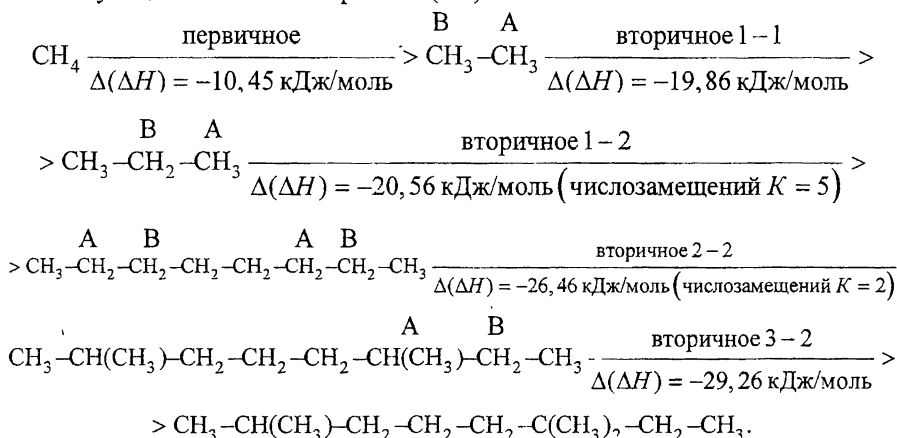
2. Строят полный скелет соединения, заменяя атомы водорода в простом веществе на метильные группы. Первое замещение атома водорода на метильную группу называется первичным, все последующие — вторичным. Вторичное замещение характеризуется типовыми числами двух соседних атомов углерода *A* и *B*. Первое типовое число *A* относится к атому углерода, у которого проводится замена атома водорода на группу CH_3 , второе типовое число *B* —

к соседнему менее гидрированному атому углерода, то есть в качестве «соседа» выбирается тот, у которого типовое число больше. Типовое число углерода определяется по числу замещенных атомов водорода:

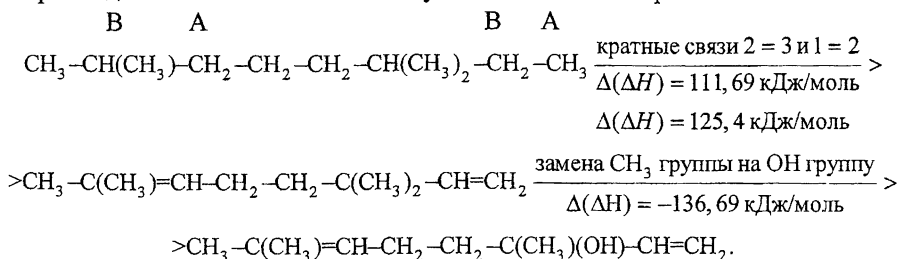
Таблица 1.1

Атом углерода	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$-\text{C}=\text{O}$ (в бензоле)
Типовое число	1	2	3	4	5

Итак, строят углеродный скелет выбранного соединения линалоола. Сначала проводят первичное замещение в метане, а затем все вторичные замещения с соответствующими обозначениями типовых чисел. Из табл. 2.2 [1] находят соответствующие тепловые поправки $\Delta(\Delta H)$.



4. Построив углеродный скелет, производят замену одинарных связей на кратные. Кратные связи характеризуются также двумя типовыми числами А и В, причем А относится к углеродному атому с меньшим типовым числом. Введя в формулу кратные связи, проводят замену групп CH_3 на соответствующие функциональные группы. Введение альдегидной или кетонной групп проводится заменой двух метильных групп. Каждая операция по построению формулы конечного соединения сопровождается внесением соответствующей тепловой поправки.



5. Суммируя все поправки и $\Delta H_{f,298}^\circ$ метана находят стандартную теплоту образования соединения:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{f,298}^\circ) &= \Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) + \Delta(\Delta H) = -74,78 - 10,45 - 19,86 + \\ &+ 5(-20,56) + 2(-26,46) - 29,26 + 125,4 + 111,69 - 136,69 = -189,67 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Соотношение между теплотой образования и теплотой сгорания соединения выражается уравнением

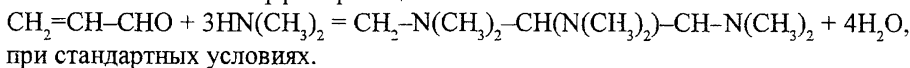
$$\Delta H_{f,298}^\circ = -393 \cdot C - 143 \cdot H - \Delta H_{c,298}^\circ.$$

Если известна величина $\Delta H_{c,298}^\circ$, то можно рассчитать $\Delta H_{f,298}^\circ$ и наоборот.

Таким образом, точным или приближенным величинам $\Delta H_{f,298}^\circ$ и $\Delta H_{c,298}^\circ$ и по формулам (1.1) и (1.2) рассчитывают стандартные тепловые эффекты реакций.

Пример 1.4.

Найти тепловой эффект реакции:



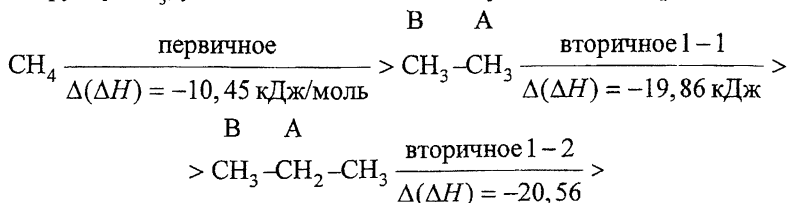
Решение.

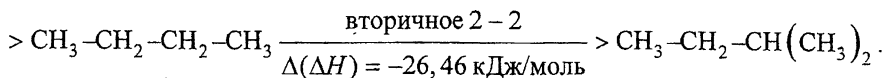
Из справочной таблицы выписывают стандартные теплоты образования участников реакции. Отсутствующую стандартную теплоту образования акролеина (вещество 1) рассчитывают по методу введения поправки на заместитель, поскольку это вещество находится в газообразном состоянии. В качестве основного вещества берут метан, поскольку акролеин относится к производным алифатических углеводородов. $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CH}_4) = -74,78 \text{ кДж/моль.}$

Таблица 1.2

Вещество	1	2	3	4
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-81,89	-18,83	-725,29	-285,83

Делают первичное замещение атома водорода на метильную группу с указанием тепловой поправки, затем проводят вторичные замещения атомов водорода на группу CH_3 , указывая их тип и величину тепловой поправки:





Рассчитывают $\Delta H_{f,298}^\circ$, прибавляя к величине стандартной теплоты образования метана с учетом их знаков:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -74,78 - 10,45 - 19,86 - 20,56 - 26,46 + 125,4 - 55,18 = 81,89 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоту образования вещества 3 рассчитывают через стандартную теплоту сгорания, а последнюю можно рассчитать по методу Караша, поскольку данное вещество жидкое.

$$\begin{aligned} \Delta H_{c,298}^\circ &= -108,889 (4 \cdot C + H - p) + \Sigma K_i \cdot \Delta_i = \\ &= -108,889 (4 \cdot 9 + 22 - 0) + 3 \cdot 108,68 = -6098,4 \text{ кДж/моль} \\ C &= 9; H = 22; P = 0; \\ \Delta((\text{CH}_3)_3\text{N}) &= 108,68; K = 3 \\ (\Delta H_{f,298}^\circ)_3 &= -392,96 \cdot C - 142,91 \cdot H - (\Delta H_{c,298}^\circ)_3 = \\ &= -392,96 \cdot 9 - 142,91 \cdot 23 + 6098,4 = -725,29 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Заполняют таблицу и рассчитывают тепловой эффект при стандартных условиях:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -4 \cdot 285,83 - 725,29 - 3 \cdot (-18,83) - (-81,89) = -1730,23 \text{ кДж}.$$

Примечание. После расчета $\Delta H_{r,298}$ в кДж переводят его в Дж, умножая $\Delta H_{r,298}$ на 10^3 . Это необходимо сделать для последующего расчета.

Расчеты теплового эффекта реакции при произвольной температуре

Влияние температуры на тепловой эффект реакции описывает закон Кирхгофа.

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i (c_i)_p (\text{продуктов}) - \sum \nu_i (c_i)_p (\text{исходных}) = \Delta C_p. \quad 1.4$$

Температурный коэффициент теплового эффекта реакции, равен изменению теплоемкости в системе имеющему место в результате протекания химической реакции.

Теплоемкостью системы называют количество теплоты δQ , которое необходимо сообщить системе, чтобы нагреть ее на 1 градус.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad 1.5$$

Поскольку при определении теплоемкости речь идет о теплоте, сообщаемой системе, а это тепло всегда положительно, то и теплоемкость является всегда величиной положительной.

Различают общую теплоемкость системы C (теплоемкость) и молярную теплоемкость c . В первом случае имеется в виду тепло, необходимое для нагрева всей системы, а во втором — тепло, требуемое для нагрева только одного моля вещества системы. Размерность теплоемкости системы [Дж/К], а молярной теплоемкости — [Дж/моль · К].

Теплоемкость зависит от природы вещества, температуры и условий, при которых происходит подвод теплоты к системе.

Если условия таковы, что система сжимается (расширяется), а давление остается постоянным, то теплоемкость, называется изобарной теплоемкостью C_p .

Если в системе совершается только механическая работа расширения при постоянном давлении, то тепло, сообщаемое системе, полностью расходуется на изменение энтальпии:

$$\delta Q = \Delta H \quad 1.6$$

Отсюда следует:

$$\frac{\Delta H}{dT} = C_p, \quad 1.7$$

Влияние температуры на теплоемкость описывают, представляя теплоемкость в виде степенного ряда (полинома):

$$C_p = a + bT + cT^2, \text{ а } \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2, \quad 1.8$$

значения коэффициентов a, b, c для которого приводятся в таблицах. В таблицах эти коэффициенты, как и молярную теплоемкость, приводят для стандартного состояния.

Закон Кирхгоффа, выраженный уравнением (1.4), соответствует дифференциальной форме закона Кирхгоффа. Если это уравнение проинтегрировать, то получится, так называемая, интегральная форма закона Кирхгоффа:

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \text{ (интегральная форма)} \quad 1.9$$

Из этого уравнения можно получить:

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT, \quad 1.10$$

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r,298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3). \quad 1.11$$

Значения коэффициентов $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ вычисляют по уравнениям:

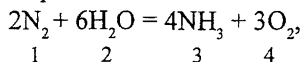
$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_{(\text{прод})} - \sum_i \nu_i a_{(\text{исх})}, \quad 1.12$$

$$\Delta b = \sum_i \nu_i b_{(\text{прод})} - \sum_i \nu_i b_{(\text{исх})}, \quad 1.13$$

$$\Delta c = \sum_i \nu_i c_{(\text{прод})} - \sum_i \nu_i c_{(\text{исх})}. \quad 1.14$$

Пример 1.5

Найти тепловой эффект реакции



при $T = 400 \text{ K}$ (все участники реакции в газообразном состоянии).

Решение

Из справочной таблицы выписывают значения стандартных теплот образования и значения коэффициентов уравнения $C_p = a + bT + cT^2$ для всех участников реакции.

Таблица 1.3

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1	0	27,88	4,27	—
2	-241,81	30,00	10,71	—
3	-45,94	29,80	25,48	—
4	0	31,46	3,31	—

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r,298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3)$$

$$\Delta a = \sum \nu_i a_{(\text{прод.})} - \sum \nu_i a_{(\text{исх.})} = 4 \cdot a_3 + 3 \cdot a_4 - 6 \cdot a_2 - 2 \cdot a_1 =$$

$$= 4 \cdot 30,00 + 3 \cdot 31,46 - 6 \cdot 29,22 - 2 \cdot 27,88 = 22,90$$

$$\Delta b \cdot 10 = \sum \nu_i b_{(\text{прод.})} - \sum \nu_i b_{(\text{исх.})} = 4 \cdot b_3 + 3 \cdot b_4 - 6 \cdot b_2 - 2 \cdot b_1 =$$

$$= 4 \cdot 25,48 + 3 \cdot 3,39 - 6 \cdot 10,71 - 2 \cdot 4,27 = 35,74$$

$$\Delta c \cdot 10^6 = 0$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 4 \left(\Delta H_{r,298}^\circ \right)_3 - 6 \left(\Delta H_{r,298}^\circ \right)_2 =$$

$$= 4(-45,94) - 6(-241,81) = 1264,993 \text{ кДж} = 1264993 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{r,400}^\circ = 1264993 - 22,9(400 - 298) + 35,74 \cdot 10^{-3}(400^2 - 298^2)/2 = 1264 \text{ кДж}$$

II. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Одной из основных термодинамических функций, характеризующих состояние системы, является *энтропия*.

Энтропией называется термодинамическая функция, определяемая уравнением:

$$S = k \ln \Delta\Gamma, \quad 2.1$$

где $\Delta\Gamma$ — число состояний, доступных для системы (статистический вес);

k — постоянная Больцмана, равная отношению R/N_A ;

R — универсальная газовая постоянная;

N_A — постоянная Авогадро.

Энтропия, имеет размерность [Дж/К]. Она описывает состояние системы, поэтому ее значение не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние. По этой же причине изменение энтропии, происходящее в ходе какого-либо процесса, равно разности: значений энтропии в конечном и исходном состоянии. Величина энтропии зависит от условий и от количества вещества. В связи с этим в таблицах приводят значения энтропии в стандартном состоянии, соответствующее 1 молю вещества — *молярную энтропию* [Дж/моль К].

Энтропия характеризует:

— число состояний, в которых система проводит все время; чем больше энтропия, тем больше таких состояний;

— вероятность состояния; чем больше энтропия состояния, тем вероятнее это состояние;

— связанную энергию системы; чем больше энтропия, тем больше часть внутренней энергии, которую нельзя превратить в работу;

— упорядоченность системы; чем больше энтропия, тем меньше система упорядочена. Энтропия мера беспорядка.

Пример 2.1

Какой вывод можно сделать о протекающем процессе при нагревании воды до кипения, если $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ж}) = 69,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{пар}) = 188,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$?

Решение

Поскольку энтропия является функцией состояния изменение энтропии ΔS можно рассчитать, вычтя из значения энтропии конечного состояния, энтропию состояния исходного: $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ж}) = 188,7 - 69,9 = 118,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Вывод:

При переходе воды в пар увеличивается энтропия, следовательно, — растет хаотичность в системе.

С энтропией связана формулировка одного из самых фундаментальных законов физической химии — второго закона термодинамики¹:

Для любого бесконечно малого изменения в любой системе дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\delta Q / T$, или равно ему.

$$dS \geq \delta Q / T. \quad 2.2$$

Второй закон термодинамики устанавливает различие между процессами обратимыми (для них в (2.2) знак равенства) и необратимыми (для них знак неравенства). Более того, поскольку самопроизвольные процессы являются необратимыми процессами, то этим различием второй закон термодинамики устанавливает способ определения направления химической реакции: Реакция самопроизвольно будет протекать в ту сторону, для которой:

$$dS > \delta Q / T. \quad 2.3$$

Расчет изменений энтропии для обратимых процессов

Из определения обратимых процессов следует, что обратимыми процессами являются процессы, направление течения которых можно изменить на противоположное, изменив на бесконечно малую одним из термодинамических параметров, определяющих течение процесса.

Плавление твердого вещества и испарение жидкости при постоянном парциальном давлении, равном давлению насыщенного пара, являются примерами изотермических превращений, которые могут идти в обратном направлении при бесконечно малом изменении температуры. Для таких процессов уравнение (2.2) превращается в равенство, которое после интегрирования дает:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз. перехода}}}{T_{\text{фаз. перехода}}}. \quad 2.4$$

Это уравнение можно использовать для расчета энтропии возгонки, энтропии плавления или изменения энтропии при переходе вещества из одной формы твердого тела в другую.

Пример 2.2

Найти изменение энтропии при возгонке трех моль циклогексана, если теплота плавления равна 208 Дж/г, теплота испарения 120 Дж/г, а температура возгонки 280 К.

¹Здесь приводится наиболее информативная для химика форма этого закона

Решение

Теплота возгонки находится как сумма теплоты плавления и теплоты испарения:

$$\Delta H_v = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}} = 208 + 120 = 328 \text{ Дж/г};$$
$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_v} \cdot n \cdot M = \frac{328 \cdot 3 \cdot 84,16}{280} = 295,2 \text{ Дж/К},$$

где M — молярная масса циклогексана, 84,16 г/моль;

n — число молей циклогексана.

Возрастание энтропии, вызванное увеличением температуры можно считать, учитывая, что изменение температуры можно осуществлять обратимо. В этом случае (2.2) вновь является равенством, в котором для изобарических процессов правую часть можно представить как произведение теплоемкости и элементарного изменения температуры:

$$\delta Q = C_p dT. \quad 2.5$$

Тогда после интегрирования (2.2) в предположении, что теплоемкость не зависит от температуры, получим:

$$\Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1). \quad 2.6$$

Если теплоемкость зависит от температуры, то в (2.2) перед интегрированием подставляют эмпирическое уравнение подобное (1.8).

Пример 2.3

Найти изменение энтропии при охлаждении газа (25 г Br_2) от температуры 383 К до температуры кипения 331,4 К, если $C_{p, \text{Br}_2} = 35,6 + 0,64 \cdot 10^{-3} T$.

Решение

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT;$$
$$\Delta S = \frac{25}{M_{\text{Br}_2}} \left[\int_{383}^{331,4} \frac{35,6 + 0,64 \cdot 10^{-3} T}{T} dT \right] =$$
$$= \frac{25}{159,8} \left[35,6 \cdot \ln \frac{331,4}{383} + 0,64 \cdot 10^{-3} (331,4 - 383) \right] =$$
$$= 0,156 \cdot (-5,185) = -0,809 \text{ Дж/К}.$$

При охлаждении газа, $\Delta S < 0$, где при охлаждении газа увеличивается его упорядоченность.

Расчет изменения энтропии для необратимых переходов

Изменение энтропии для необратимого процесса рассчитывают, рассматривая путь, по которому протекает процесс, в несколько стадий. При этом каждая из стадий представляется как процесс обратимый. Например, замораживание переохлажденной воды (т.е. воды находящейся при температуре ниже 0°C) является процессом необратимым. Однако такой процесс можно осуществить через несколько обратимых стадий:

- 1) нагревание воды от исходной температуры до температуры 0°C ;
- 2) замораживание воды при постоянной температуре 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0°C до исходной температуры.

Пример 2.4

Найти изменение энтропии при замораживании одного моля переохлажденной воды, находящегося при температуре 271 K .

Решение

Замораживание воды можно провести в следующие три стадии:

- 1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $271\text{ K} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при 273 K

$$\Delta S_1 = \int_{271}^{273} C_{\text{ж}} \frac{dT}{T} = 75,31 \cdot \frac{dT}{T} = \int_{271}^{273} 75,31 \cdot \ln \frac{273}{271} = 0,554 \text{ Дж/К};$$

- 2) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при $273\text{ K} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ при 273 K

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{криг}}}{T} = \frac{6,009}{273} = 0,022 \text{ Дж/К};$$

- 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ при $273\text{ K} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ при 271 K

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{271} C_{\text{тв}} \frac{dT}{T} = \int_{273}^{271} 30,52 \cdot \frac{dT}{T} = 30,52 \cdot \ln \frac{271}{273} = -0,22 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0,554 + 0,022 - 0,22 = 0,352 \text{ Дж/К}.$$

Третий закон термодинамики. Определение абсолютной энтропии

Третий закон термодинамики (теорема Нернста) гласит:

Энтропия каждого химического элемента в кристаллическом состоянии при абсолютном нуле равна нулю. Энтропия любого вещества конечна и положительна.

Третий закон находится в согласии с формулой Больцмана (2.1), т.к. для идеального кристалла при абсолютном нуле имеется только одно разрешенное состояние: $\Delta\Gamma = 1$.

Выше указывалось, как можно вычислить изменение энтропии системы, температура которой изменяется; для этого просто интегрируют $C_p dT/T$ от одной температуры до другой. Если же измерения теплоемкости проведены до

температур близких к абсолютному нулю, то третий закон позволяет вычислить абсолютную энтропия вещества при более высокой температуре:

$$\Delta S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad 2.7$$

Пример 2.5

Вычислить изменение энтропии при нагревании 200 г этилена от $t_1 = -183^\circ \text{C}$ до $t_2 = -93^\circ \text{C}$, $t_{\text{пл}} = -169^\circ \text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 26,68 \text{ кал/г}$, температура кипения $t_{\text{кип}} = -103^\circ \text{C}$, мольная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 13595 \text{ Дж/моль}$, мольная теплоемкость твердого и жидкого этилена $C_p^{\text{ТВ}} = C_p^{\text{Ж}} = 43,51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, мольная теплоемкость газообразного этилена $C_p^{\text{Г}} = a + bT + cT^2 = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} \cdot T - 81,09 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, молярного масса этилена $M = 28 \text{ г/моль}$.

Решение:

При нагревании этилена от $T_1 = (-183 + 273) = 90 \text{ К}$ до $T_2 = (-93 + 273) = 180 \text{ К}$ происходит изменение его агрегатного состояния: из твердого в жидкое при $T_{\text{пл}} = 104 \text{ К}$ и далее в газообразное при $T_{\text{кип}} = 170 \text{ К}$. Процессы плавления (кристаллизации), испарения, конденсации, возгонки протекают при постоянной температуре агрегатного перехода (при $p = \text{const}$) и вызывают изменение энтропии, равное:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перехода}}}{T_{\text{фаз.перехода}}} [\text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}].$$

Для изобарных процессов нагревания (охлаждения) от T_1 до T_2 без изменения агрегатного состояния вещества:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \cdot dT}{T}.$$

Полное измерение энтропии при нагревании (охлаждении) n молей вещества от T_1 до T_2 с учетом изменения агрегатного состояния вещества:

$$\Delta S = n \left[\int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{ТВ}} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{Ж}} \cdot dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_p^{\text{Г}} \cdot dT}{T} \right] =$$

$$= \frac{200}{28} \cdot \left[\int_{90}^{104} \frac{43,51}{T} dT + \frac{26,68 \cdot 28 \cdot 4,185}{104} + \int_{104}^{170} \frac{43,51}{T} dT + \frac{13595}{170} + \int_{170}^{180} \frac{4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2}{T} dT \right],$$

где $M_{\text{этилена}} = 28 \text{ г/моль}$;

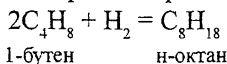
$\Delta H_{\text{пл}} = 26,68 \text{ кал/г} = 26,68 \cdot 4,185 \cdot 28 \text{ Дж/моль}$;

4,185 — коэффициент перевода калорий в Джоули.

$$\Delta S = 7,14 \left[43,54 \cdot \ln \frac{104}{90} + \frac{3363}{104} + 43,51 \cdot \ln \frac{170}{104} + \frac{13595}{170} + 4,196 \cdot \ln \frac{180}{170} + \right. \\ \left. + 154,59 \cdot 10^{-3} (180 - 170) + \frac{81,09 \cdot 10^{-6}}{2} (180^2 - 170^2) \right] = 1011,24 \text{ Дж/К.}$$

Пример 2.6

Найти изменение энтропии в процессе реакции



при $T = 700 \text{ К}$ и атмосферном давлении.

Решение:

Изменение энтропии в ходе реакции при температуре, отличной от стандартной, рассчитывают по формуле

$$\Delta S_{rT} = \Delta S_{r298} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \Delta S_{r298} + \int_1^{T_2} \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2}{T} dT = \\ = \Delta S_{r298} + \Delta a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b(T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{2} (T_2^2 - T_1^2).$$

Изменение энтропии в ходе реакции при $T = 298 \text{ К}$ рассчитывают по уравнению:

$$\Delta S_{r,298} = \sum \nu_i (\Delta S_{r,298}^\circ)_{\text{прод}} - \sum \nu_i (\Delta S_{r,298}^\circ)_{\text{исх}},$$

где $S_{r,298}^\circ$ — абсолютные значения энтропии участников реакции (табличные данные)

$$\Delta S_{r,298} = 463,7 - 130,6 - 2 \cdot 307,4 = -281,7 \text{ Дж/К;}$$

$$\Delta a = 6,91 - 27,28 - 2 \cdot 2,54 = -25,45 \text{ Дж/К;}$$

$$\Delta b = (741,9 - 3,26 - 2 \cdot 344,9)10^{-3} = -48,84 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2;$$

$$\Delta c = (-397,3 + 2 \cdot 191,28 - 2,01)10^{-6} = -16,75 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/К}^3;$$

$$\Delta S_{r,700} = -281,7 - 25,45 \cdot \ln(700 : 298) - 48,84 \cdot 10^{-3} \cdot 402 -$$

$$- (16,75/2) 10^{-6} \cdot (700^2 - 298^2) = -326,42 \text{ Дж/К.}$$

III. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ

Для определения направления протекания процессов (в т. ч. химических реакций), в которых совершается работа при постоянной температуре и постоянном давлении удобнее преобразовать уравнение (2.3) с использованием, функции состояния, называемой свободной энергией Гиббса G . Энергия Гиббса это функция состояния, определяемой уравнением:

$$G = U + pV - TS, \quad 3.1$$

где U — внутренняя энергия;

p — давление;

V — объем.

С учетом (3.1) правило определения направления протекания реакции приобретает вид: Химическая реакция протекает в сторону уменьшения энергии Гиббса²:

$$\Delta G > 0. \quad 3.2$$

Свободная энергия Гиббса (другое название — изобарный потенциал) является функцией состояния. Поэтому в любом конкретном состоянии система имеет вполне конкретное значение свободной энергии Гиббса, а изменение энергии Гиббса, происходящее в результате какого-либо процесса, рассчитывается как разность этих энергий. Работа, совершаемая системой при постоянной температуре и постоянном давлении, совершается за счет убыли энергии Гиббса. Если процесс, кроме того, совершается без изменения объема, то убыль G численно равна максимальной работе, которую можно получить от системы.

Измеряется энергия Гиббса, как всякая энергия, в джоулях. Ее значение зависит от условий и от количества вещества. Поэтому в таблицах представляют, так называемые, изобарные потенциалы образования ΔG_f° , которые определяют точно так же как и теплоты образования (см. раздел I).

Изобарный потенциал образования химического вещества представляет собой изменение энергии Гиббса для реакции, в которой 1 моль вещества в его стандартном состоянии образуется из элементов, взятых в их стандартных состояниях. Размерность изобарного потенциала образования [кДж/моль].

²Подчеркнем еще раз: Речь идет только о реакциях, протекающих при постоянном давлении и постоянной температуре

Расчет изобарного потенциала образования

Имея данные о потенциалах образования легко рассчитать изменение изобарного потенциала ΔG° для химической реакции. Расчет проводится по правилу: Изменение изобарного потенциала реакции равно разности между суммой стандартных потенциалов образования продуктов реакции и суммой стандартных потенциалов образований исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta G_{f,T,i}^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta G_{f,T,i}^0 (\text{прод}) - \sum_j \nu_j \Delta G_{f,T,j}^0 (\text{исх}), \quad 3.3$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты;

$\Delta G_{f,T,i}^0$ — изобарные потенциалы образования.

Пример 3.1

Найти величину ΔG_{298}° для реакции



протекающей в газовой фазе.

Решение:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta G_{298}^\circ (\text{прод}) - \sum_j \nu_j \Delta G_{298}^\circ (\text{исх}) = \Delta G_{298}^\circ (\text{HCHO}) + \Delta G_{298}^\circ (\text{H}_2) - \\ &- \Delta G_{298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -110,04 + 0 - (-161,88) = 51,84 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Влияние температуры на изобарный потенциал

Влияние температуры на свободную энергию Гиббса выражают законом Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad 3.4$$

На основании (3.4), можно утверждать, что протекание процесса зависит от двух членов: энтальпийного и энтропийного. В пользу самопроизвольного процесса (когда убывает потенциал) говорит отрицательное значение ΔH и положительное значение ΔS , что означает соответственно уменьшение энергии и увеличение неупорядоченности. Если ΔH велико, а $T\Delta S$ мало, то знак ΔG будет целиком определяться знаком ΔH . Если $T\Delta S$ велико, а ΔH мало, то знак ΔG будет целиком определяться знаком $T\Delta S$. Так всегда бывает при высоких температурах. В других случаях оба члена играют существенную роль. В любом случае самопроизвольный процесс приводит к минимально возможному значению величины $\Delta H - TS$.

Пример 3.2

Определить величину ΔG_{298}° реакции, протекающей в газовой фазе
 $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$.

Возможна ли данная реакция при температурах 298 К и 1000 К?

Решение:

Таблица 3.1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)
HCl	292,4	186,9
O ₂	0	205,2
H ₂ O	-242	188,9
Cl ₂	0	223

$$\Delta H_{r,298} = 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Cl}_2) - 4\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) =$$

$$= 2(-242) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot 292,4 - 0 = -114,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{r,298} = 2\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{Cl}_2) - 4\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}) - \Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) =$$

$$= 2 \cdot 188,9 + 2 \cdot 223 - 4 \cdot 186,9 - 205,2 = -128,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G_{r,298} = 2\Delta H_{f,298}^{\circ} - T\Delta S_{r,298} = -114,4 - 298(-128,8 : 1000) = -76,0 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{r,298} < 0$, процесс протекает самопроизвольно.

$$\Delta G_{r,1000} = \Delta H_{r,298} - T\Delta S_{r,298} = -114,4 - 1000(-128,8/1000) = 14,4 \text{ кДж.}$$

$\Delta G_{r,298} > 0$, процесс не протекает самопроизвольно.

(При расчете $\Delta G_{r,1000}$ величины ΔH_r и ΔS_r условно взяты при $T = 298 \text{ К.}$)

Роль $H - TS$ (или $\Delta H - T\Delta S$) в этих примерах очевидна (-76 кДж и $+14 \text{ кДж}$).

Методы расчета стандартного изменения изобарного потенциала

1. Если температура 298 К и имеются данные о потенциалах образования

$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, то пользуются уравнением (3.3)

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = \sum \nu_i \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{исх}).$$

2. Если $T = 298 \text{ К}$, но нет данных в таблицах о $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, то используют уравнение Гельмгольца-Гиббса (3.4):

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298} - 298\Delta S_{r,298}$$

($\Delta H_{r,298}$ и $\Delta S_{r,298}$ рассчитывают как указано выше).

3. Если температура отличается от стандартной, то также используют уравнение Гельмгольца-Гиббса, но при этом различают варианты:

а) если в ходе реакции теплоемкости не изменяются, то есть $\Delta C_p = 0$,

$$\text{то } \Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta C_p = T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ}; \quad 3.5$$

б) если теплоемкости изменяются, но $\Delta C_p = \text{const}$, то расчеты ведут с использованием средних теплоемкостей ($\overline{C_p}$)

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ}; \quad 3.6$$

$$\text{где } \Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T \overline{\Delta C_p} \cdot dT = \Delta H_{r,298} + \overline{\Delta C_p} \cdot (T - 298), \quad 3.7$$

$$\Delta S_{r,T} = \Delta S_{r,298} + \int_{298}^T \frac{\overline{\Delta C_p}}{T} dT = \Delta S_{r,298} + \overline{\Delta C_p} \ln \frac{T}{298}; \quad 3.8$$

в) если теплоемкости изменяются и $\Delta C_p \neq \text{const}$,

$$\text{то } \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

В уравнение Гельмгольца-Гиббса подставляются полные зависимости

$$\Delta H_r = f(T) \text{ и } \Delta S_r = f(T).$$

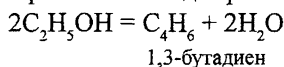
В итоге получается уравнение, которое называется уравнением Шварцмана – Темкина:

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298} - T \cdot 298 \Delta S_{r,298}^{\circ} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2). \quad 3.9$$

Члены уравнения M_0 , M_1 и M_2 при соответствующих температурах приводятся в справочной таблице. Они не зависят от природы веществ, а зависят только от температуры.

Пример 3.3

Определите, в каком направлении пойдет реакция



в газовой фазе при $T = 600 \text{ K}$ и $p = \text{const}$.

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитайте по уравнению Шварцмана-Темкина.

Решение:

Таблица 3.2

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	a, Дж/К	$b \cdot 10^3$, Дж/К ²	$c \cdot 10^6$, Дж/К ³
C ₄ H ₆	111,9	278,7	-2,96	340,08	-223,7
H ₂ O	235,3	188,74	30,0	10,71	—
H ₂	0	150,6	27,28	3,26	—
C ₂ H ₅ OH	-168,62	282,0	19,07	212,7	-108,6

$$\Delta H_{r,298} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2) - 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \\ = 119,9 + 2 \cdot 235,3 + 0 - (-2 \cdot 168,62) = 927,74 \text{ кДж} = 927740 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S_{r,298} = S_{298}^{\circ}(\text{C}_4\text{H}_6) + 2S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - 2S_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \\ = 278,7 + 2 \cdot 188,74 + 150,6 - 2 \cdot 282,0 = 242,78 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta a = a(\text{C}_4\text{H}_6) + 2a(\text{H}_2\text{O}) + a(\text{H}_2) - 2a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= -2,96 + 2 \cdot 30,0 + 27,28 - 2 \cdot 19,07 = 46,18 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = b(\text{C}_4\text{H}_6) + 2b(\text{H}_2\text{O}) + b(\text{H}_2) - 2b(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= 340,08 + 2 \cdot 10,71 + 3,26 - 2 \cdot 212,7 = -60,64 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}$$

$$\Delta c \cdot 10^6 = c(\text{C}_4\text{H}_6) + 2c(\text{H}_2\text{O}) + c(\text{H}_2) - 2c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= -223,9 + 2 \cdot 0 + 0 - 2 \cdot (-108,6) = -6,7 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/К}.$$

Из таблицы выписываем значения коэффициентов уравнения Шварцмана-Темкина при $T = 600 \text{ К}$.

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T\Delta S_{298} - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2),$$

где $M_0 = 0,1962$

$$M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$$

$$M_2 = 0,0303 \cdot 10^6.$$

Величины M_0 , M_1 , M_2 зависят только от температуры и не зависят от природы участников реакции.

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = 779519,04 \text{ Дж} = 779,52 \text{ кДж}.$$

Поскольку полученная величина $\Delta G_{r,T}^{\circ} < 0$, то реакция при заданных условиях самостоятельно протекает в прямом направлении.

IV. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Термодинамика химического равновесия. Константа равновесия

Химическое равновесие описывается законом действующих масс:

Нельзя изменить парциального давления (концентрации) ни одного из веществ, участвующих в реакции, чтобы это не повлекло за собой изменения парциальных давлений (концентраций) остальных веществ, участвующих в реакции.

Для реакции типа



протекающей в газовой фазе, закон действующих масс можно выразить соотношением:

$$\left(\frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \right) = K_p, \quad 4.2$$

где K_p называется **константой равновесия**;

p_i — парциальные равновесные давления участников реакции;

ν_i — стехиометрические коэффициенты.

Причем, в уравнении (4.2) фигурируют не просто давления, а отношения истинного давления, к давлению в стандартном состоянии (в нашем случае к давлению $1.013 \cdot 10^5$ Па). Именно поэтому константа равновесия является безразмерной величиной.

Аналогичное выражение для константы равновесия можно получить, если выразить давления, через концентрации (например, из уравнения состояния идеального газа):

$$\left(\frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} \right) = K_c. \quad 4.3$$

Концентрационная константа равновесия K_c численно совпадает с константой K_p только в том случае, если реакция идет без изменения числа молей, т.е. суммарное количество молей до реакции равно суммарному количеству молей после реакции.

Уравнение изотермы химической реакции (Уравнение Вант-Гоффа)

Изменение изобарного потенциала ΔG в любой момент времени течения химической реакции можно вычислить с помощью закона изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_3^{\nu_3'} p_4^{\nu_4'}}{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'}} - \ln K_p \right). \quad 4.4$$

В этом уравнении под p_i' (символы со штрихами) подразумевают текущие значения парциальных давлений, в отличие от парциальных давлений p_i (символы без штрихов), которые устанавливаются после установления равновесия в системе и которые входят в выражение для константы равновесия химической реакции.

Химическое сродство

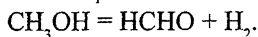
Под химическим сродством понимают способность вещества вступать в химические реакции. Способность же химических реакций к самопроизвольному протеканию оценивают по изменению энергии Гиббса ΔG . Принято для этой оценки использовать стандартное изменение энергии Гиббса ΔG° , когда исходные вещества, находящиеся в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции в стандартном состоянии. Эту величину иногда называют химическим сродством. Химическое сродство связано с константой равновесия химической реакции K_p уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad 4.5$$

которое легко получается из уравнения изотермы химической реакции (4.4), если принять во внимание, что в равновесии $\Delta G = 0$.

Пример 4.1

Рассчитайте ΔG_{rT}° и найдите $\ln K_p$ для реакции в газовой фазе при $T = 298$ К:



Решение:

$$\Delta G_{rT}^\circ = \Delta H_{r,298} - T \cdot \Delta S_{r,298}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{rT}^\circ}{RT}.$$

Таблица 4.1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
CH ₃ OH	-201,2	239,0
HCHO	-115,0	218,8
H ₂	0	130,6
$\Delta_{\text{реакции}}$	85,3	109,7

$$\Delta H_{r,298} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCHO}) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = 115,0 + 201,2 = 85,3 \text{ кДж} = 85300 \text{ Дж}$$

$$\Delta S_{r,298} = \Delta S_{298}^{\circ}(\text{HCHO}) + \Delta S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - \Delta S_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = 218,8 + 130,6 - 239,0 = 109,7 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{r,298} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCHO}) + 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = 85300 - 298 \cdot 109,7 = 32605 \text{ Дж}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{rT}^{\circ}}{RT} = +\frac{32605}{8,314 \cdot 298} = 21,2.$$

Химические равновесия в растворах

Выражения (4.2) и (4.3) будут справедливы только для реакций протекающих либо при не очень высоких давлениях, либо в сильно разбавленных растворах. В противном случае молекулы веществ, участвующих в реакции, «мешают» друг другу. Поэтому для реальных систем при вычислении константы равновесия в уравнение (4.3) вводят, так называемые, коэффициенты активности y_i :

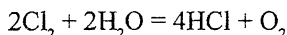
$$K_{0,p} = \frac{(y_3 \cdot c_3)^{v_3} (y_4 \cdot c_4)^{v_4}}{(y_2 \cdot c_2)^{v_2} (y_1 \cdot c_1)^{v_1}}, \quad 4.6$$

а константу K_p , вычисленную таким способом, называют термодинамической константой равновесия.

На константу равновесия реакции, протекающей в жидком растворе, заметное влияние может оказывать растворитель, даже если он непосредственно в реакции не участвует. Причиной этого является избирательное действие растворителя на коэффициенты активности реагирующих веществ и продуктов реакции y_i .

Пример 4.2

Рассчитайте химическое сродство хлора к парам воды и направление реакции:



в газовой смеси: Cl_2 – 1 моль, H_2O – 2 моль, HCl – 1 моль, O_2 – 1 моль, если константа равновесия в данной реакции при 1000 К и $p = 1$ атм равна 7,9 атм.

Решение:

1. Химическое сродство хлора к парам воды рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_{r,1000}^{\circ} = -RT \cdot \ln K_p = -8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 7,9 = -1718,3 \text{ Дж/моль}.$$

Величина $\Delta G_{rT}^{\circ} < 0$. Сродство хлора к парам воды значительное.

2. Чтобы определить направление реакции, необходимо в уравнении изотермы $\Delta G = RT \cdot (\Delta \ln p - \ln K_p)$ рассчитать $\Delta \ln p$ и сравнить с $\ln K_p$.

$$\Delta \ln p = \frac{P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Парциальные давления (p_i) рассчитывают по закону Дальтона:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot x_i, \quad 4.7$$

где x_i — мольная доля участника реакции.

$$x_i = n_i : \Sigma n_i \quad 4.8$$

где n_i — число молей участника реакции.

$$\Sigma n_i = n(\text{Cl}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{HCl}) + n(\text{O}_2) = 1 + 2 + 1 + 1 = 5 \text{ молей},$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{\Sigma n_i} \cdot p_{\text{общ}} = \frac{1}{5} \cdot 1 = 0,2 \text{ атм},$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{\Sigma n_i} \cdot p_{\text{общ}} = \frac{1}{5} \cdot 1 = 0,2 \text{ атм},$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{\Sigma n_i} \cdot p_{\text{общ}} = \frac{1}{5} \cdot 1 = 0,2 \text{ атм},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Sigma n_i} \cdot p_{\text{общ}} = \frac{2}{5} \cdot 1 = 0,4 \text{ атм},$$

$$\Delta \ln p = \ln \frac{0,2^4 \cdot 0,2}{0,2^2 \cdot 0,4^2} = \ln 5.$$

Сравнивают $\Delta \ln p$ и $\ln K_p$. Как видно, $\ln 7,9 > \ln 5$. Следовательно, в изотерме химической реакции член уравнения в скобках отрицательный, отрицательна и величина ΔG_p . Следовательно, реакция идет в прямом направлении.

Влияние температуры на химическое равновесие

Влияние температуры на константу равновесия описывает уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{r,T}}{RT^2}, \quad 4.9$$

где $\Delta H_{r,T}$ — тепловой эффект химической реакции.

Оно позволяет вычислить температурный коэффициент логарифма константы равновесия и тем самым качественно оценить влияние температуры на химическое равновесие. Для количественных расчетов уравнение (4.9) интегрируют. Способ интегрирования выбирают в зависимости от требуемой от расчетов

точности. Для грубых оценок, предполагают ΔH_r независимым от температуры. Тогда получают:

$$\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H_r (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad 4.10$$

При учете влияния температуры имеет место более сложное выражение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{r,0}}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c T^2}{3R \cdot 2} + K, \quad 4.11$$

где $\Delta H_{r,0}$ и K — постоянные интегрирования.

$\Delta H_{r,0}$ находят по величине $\Delta H_{r,298}$:

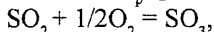
$$\Delta H_{r,0} = \Delta H_{r,298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3. \quad 4.12$$

Величину K находят по известной константе равновесия при любой температуре, но чаще — по $K_{p,298}$.

$$\begin{aligned} K &= \ln K_{p,298} + \frac{\Delta H_{r,0}}{RT} - \frac{\Delta a}{R} \ln T - \frac{\Delta b}{2R} T - \frac{\Delta c}{6R} T^2 = \\ &= \ln K_{p,298} + \frac{\Delta H_{r,0}}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b}{2R} 298 - \frac{\Delta c}{6R} 298^2. \end{aligned} \quad 4.13$$

Пример 4.3

Определить константу равновесия (K_p) реакции



при 700 К, если при 500 К, $K_p = 588,9$, а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур равен $-99,48$ кДж ($-99,48 \cdot 10^3$ Дж).

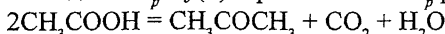
Решение:

Согласно уравнению (4.10)

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{p700}}{K_{p500}} &= \frac{-99,48 \cdot 10^3 (700 - 500)}{8,314 \cdot 700 \cdot 500}, \\ \ln K_{p700} &= \ln 588,9 - \frac{-99,48 \cdot 10^3 (700 - 500)}{8,314 \cdot 700 \cdot 500} = -0,4591, \\ K_{p700} &= 0,632. \end{aligned}$$

Пример 4.4

Получить уравнение для $\ln K_p = f(T)$ и рассчитать $\ln K_p$ реакции:



при температуре 800 К, если значение $\ln K_p$ при 298 К равно 2,13.

Решение:

Таблица 4.2

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	a	b · 10 ³	c · 10 ⁶
CH ₃ COOH	437,4	5,56	243,5	-151,9
CH ₃ COCH ₃	-216,4	22,47	201,8	-63,5
CO ₂	-393,51	44,14	9,04	—
H ₂ O	-241,84	30,00	10,76	—
Δ реакции	23,06	85,49	-265,43	240,3

$$\Delta H_{r,298} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 216,4 + (-393,51) + (-241,84) - 2 \cdot 437,4 = 23,06 \text{ кДж} = 23060 \text{ Дж},$$

$$\Delta a = a(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + a(\text{CO}_2) + a(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 22,47 + 44,14 + 30,0 - 2 \cdot 5,56 = 85,49,$$

$$\Delta b = b(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + b(\text{CO}_2) + b(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot b(\text{CH}_3\text{COOH}) = 201,8 + 9,04 + 10,76 - 2 \cdot 243,5 = -265,43 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c = c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}) = -63,5 + 2 \cdot 151,9 = 240,3 \cdot 10^{-6},$$

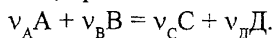
$$\Delta H_{r,0} = \Delta H_{r,298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 = 23,06 \cdot 103 - 85,49 \cdot 298 + (265,43 \cdot 10^{-3} / 2) \cdot 298^2 - (240,3 \cdot 10^{-6} / 3) \cdot 298^3 = 15786 \text{ Дж}.$$

$$K = \ln K_{p298} + \frac{\Delta H_{r0}}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b}{2R} 298 - \frac{\Delta c}{6R} 298^2 = 2,13 + \frac{(-15786) \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} - \frac{85,49}{8,314} \ln 298 + \frac{265,45 \cdot 10^{-3} \cdot 298}{2 \cdot 8,314} - \frac{240,3 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 8,314} 298^2 = 190,$$

$$\ln K_{p298} = -\frac{\Delta H_{r0}}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + K = \frac{15786 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 800} + \frac{85,49}{8,314} \ln 800 - \frac{265,45 \cdot 10^{-3} \cdot 800}{2 \cdot 8,314} + \frac{240,3 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 8,314} 800^2 + 190 = 249,046.$$

V. РАСЧЕТ ВЫХОДА ПРОДУКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Пусть имеет место реакция, протекающая в газовой фазе:



Константа равновесия K_p для данной реакции, определяется уравнением (4.2):

$$K_p = \frac{(p_C^p)^{\nu_C} (p_D^p)^{\nu_D}}{(p_A^p)^{\nu_A} (p_B^p)^{\nu_B}}.$$

В данном уравнении K_p постоянна. Она зависит только от температуры. Если K_p постоянна, то знаменатель дроби, то есть парциальные давления исходных веществ определяют числитель дроби, то есть парциальные давления продуктов реакции. Как видно, по исходному составу можно рассчитать выход реакции. Это возможно, если известна величина K_p . Если она неизвестна, то ее рассчитывают термодинамическим путем, как изложено выше. Расчет равновесного состава и выхода продуктов реакции ведут по константе равновесия и исходному составу, выраженному через число молей, степень диссоциации или степень превращения.

Пример 5.1

Реакция $A + 4B = C$ протекает при $p = \text{const}$ и при стехиометрическом составе, то есть числа молей участников равны стехиометрическим коэффициентам. Требуется рассчитать равновесный состав и выход продукта C , если константы равновесия $K_p = 70$, а $p = 1$ атм.

Составляем таблицу:

Таблица 5.1

Исходные вещества	Исходный состав	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, моль	Молярная доля участников реакции, x_i	Парциальные давления участников реакции при равновесии, p_i^p	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, %мольные
A	1	X	$1 - x$	$\frac{1 - x}{5 - 4x}$	$\frac{1 - x}{5 - 4x} p$	0,77	$\frac{(1 - 0,77)100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 12 \%$

Исходные вещества	Исходный состав	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, моль	Молярная доля участников реакции, x_i	Парциальные давления участников реакции при равновесии, p_i^p	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, %мольные
В	4	$4x$	$4 - 4x$	$\frac{4 - 4x}{5 - 4x}$	$\frac{4 - 4x}{5 - 4x} p$	$0,774 = 3,08$	$\frac{(4 - 4 \cdot 0,77)100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 58 \%$
С	0	x	x	$\frac{x}{5 - 4x}$	$\frac{x}{5 - 4x} p$	$0,77$	$\frac{0,77 \cdot 100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 30 \%$
$\Sigma 5$			$\Sigma 5 - 4x$				

Предполагаем, что к моменту равновесия прореагировало x молей вещества A . Через x можно обозначить число молей любого участника реакции, но удобно x относить к такому участнику, который в уравнении имеет коэффициент единицу. Тогда коэффициенты у других участников будут выражены целыми числами, то есть они будут равны стехиометрическим коэффициентам. Если к моменту равновесия прореагировало x молей вещества A , а в реакционной смеси присутствовал 1 моль, то в равновесном составе имеется $(x - 1)$ молей. Вещество B по реакции прореагировало в 4 раза больше, то есть $4x$. Значит в равновесном составе будет содержаться $(4 - x)$ молей. Число молей продукта реакции C совпадает с числом молей вещества A . Коэффициенты у A и C одинаковы. К моменту равновесия образуется x молей вещества C . Так как в исходной смеси не было вещества C , то в равновесной смеси вещества C будет x молей. Далее находим сумму молей в исходном составе ($\Sigma = 5$) и в равновесном составе ($\Sigma = 5 - 4x$). По сумме молей проверяем правильность равновесного состава:

1) $\Sigma 5 > \Sigma 5 - 4x$. Это означает, что реакция протекает с уменьшением числа молей. Это согласуется с уравнением реакции. 5 молей исходных веществ дают 1 моль продукта C .

2) Если $x = 0$, то есть реакция не началась, то $5 - 4x = 5$ (это исходный состав). Если $x = 1$, то есть реакция прошла полностью, то $5 - 4x = 1$ (в равновесном составе находится 1 моль вещества C).

Заключение: равновесный состав определен правильно.

Далее находим молярные доли участников реакции в равновесном составе:

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

Где n_i — число молей участника реакции

Σn_i — сумма молей всех участников реакции.

$$x_A = \frac{1-x}{5-4x}; x_B = \frac{4-4x}{5-4x}; x_C = \frac{x}{5-4x}.$$

Парциальные равновесные давления отдельных участников реакции находят с помощью закона Дальтона:

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{общ}}.$$

Парциальное давление участника реакции равно его молярной доле (x_i), умноженной на общее давление:

$$p_A^p = \frac{1-x}{5-4x} p; p_B^p = \frac{4-4x}{5-4x} p; p_C^p = \frac{x}{5-4x} p.$$

Далее составляем выражение для K_p , в которое входят парциальные давления только газообразных участников реакции:

$$K_p = \frac{p_C^p}{p_A^p (p_B^p)^4} = \frac{x \cdot p (5-4x)(5-4x)^4}{(5-4x)(1-x)p(4-4x)^4 p^4} = 70.$$

Это выражение даже после сокращений получается сложным. Его можно решить относительно x либо подбором значения x до равенства обеих частей уравнения, либо с помощью таблиц, составленных Коробовым и Фростом (см. приложение), если исходный состав стехиометрический.

Чтобы определить выход продукта реакции x по таблицам Коробова и Фроста, уравнение для K_p разделяют на два члена p и M . Индексом M обозначаются совокупность членов уравнения, в которые входит x . Составленное уравнение для K_p превращается в равенство:

$$K_p = \frac{M}{p^4}.$$

После логарифмирования которого имеем:

$$\lg K_p = \lg M - 4 \lg p, \text{ откуда: } \lg M = \lg K_p + 4 \lg p.$$

По этому уравнению в таблицах находим тип реакции:

$$A + 4B \rightleftharpoons C \text{ и } \lg M = \lg K_p + 4 \lg p \text{ (XIV тип)}.$$

В таблице приведены значения x по $\lg M$.

Для нашего примера $\lg M = \lg 70 + 4 \lg 1 = \lg 70 + 0 = 1,84$. Значения 1,84 в таблице нет. Находим его интерполяцией. Выписываем часть таблицы:

Таблица 5.2

X	$\lg M = \lg K_p + 4 \lg p$
0,60	1,0195
0,70	1,4210
0,80	2,0111
0,90	3,1306

Величина x , соответствующая $\lg M = 1,84$, находится между значениями 0,7 и 0,8:

$$0,8 > x > 0,7$$

$$x = 0,7 + \frac{0,8 - 0,7}{2,0111 - 1,4210} (1,84 - 1,4210) = 0,7 + 0,07 = 0,77.$$

Как видно, $x = 0,77$ моль, а выход продукта C равен 77 %.

К моменту равновесия прореагировало 0,77 моля вещества A и $0,77 \cdot 4 = 3,08$ моля вещества B . Равновесный состав и выход реакции в % мольных:

$$x_A \cdot 100 = \frac{(1 - 0,77) \cdot 100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 12 \%,$$

$$x_B \cdot 100 = \frac{(4 - 4 \cdot 0,77) \cdot 100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 58 \%,$$

$$x_C \cdot 100 = \frac{0,77 \cdot 100}{5 - 4 \cdot 0,77} = 30 \%.$$

Выход реакции 0,77 в мольных долях и 30 % в мольных процентах является теоретическим. Практический выход реакции всегда меньше. Степень приближения практического выхода к теоретическому зависит от экспериментатора. Он может изменить условия проведения процесса и увеличить выход продукта реакции.

Пример расчета выхода продукта реакции

Определить выход метана по реакции:

$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$, при 800 К и $p = 5$ атм, если в исходной смеси содержится 1 моль CO_2 и 4 моля H_2 .

Решение:

В условии задачи не дана величина K_p , поэтому ее необходимо найти. Для этого используем уравнение химического сродства:

$$\frac{\Delta G_{rT}^\circ}{RT}.$$

Величину ΔG_{rT}° находим по уравнению Шварцмана — Темкина:

$$\Delta G_{rT}^\circ = \Delta H_{r,298} - T \cdot \Delta S_{r,298} - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2).$$

Выписываем справочные данные, необходимые для расчета:

$$\Delta H_{r,298}^\circ, \Delta G_{r,298}^\circ, \Delta S_{r,298}^\circ, \Delta a, \Delta b \text{ и } \Delta c.$$

Таблица 5.3

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
CH ₄	-74,85	50,79	186,19	17,45	60,46	-1,117
H ₂ O	-241,84	-228,59	188,74	30,00	10,71	—
H ₂	0	0	130,6	27,28	3,21	—
CO ₂	-393,51	-394,38	213,6	44,14	9,04	—
Δ реакции	$-165,02 \cdot 10^3$ Дж	$-962,35 \cdot 10^3$ Дж	$-172,33$ Дж/К	-75,73	$59,8 \cdot 10^{-3}$	$-1,117 \cdot 10^{-6}$

$$M_0 = 0,3597; M_1 \cdot 10^{-3} = 0,1574; M_2 \cdot 10^{-6} = 0,0733.$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^{\circ} &= \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх.}) = \\ &= 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) - 4\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2) = \\ &= 2(-241,84) + (-74,85) - (-393,51) - 4 \cdot 0 = -952,04 \text{ кДж} = 952,04 \cdot 10^3 \text{ Дж}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum \nu_i \cdot a(\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot a(\text{исх.}) = 2a(\text{H}_2\text{O}) + a(\text{CH}_4) - a(\text{CO}_2) - 4a(\text{H}_2) = \\ &= 2 \cdot 30,00 + 17,45 - 44,14 - 4 \cdot 27,28 = -75,73, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= \sum \nu_i \cdot b(\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot b(\text{исх.}) = 2b(\text{H}_2\text{O}) + b(\text{CH}_4) - b(\text{CO}_2) - 4b(\text{H}_2) = \\ &= 2 \cdot 10,71 + 60,46 - 9,04 - 4 \cdot 3,26 = 59,8 \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= \sum \nu_i \cdot c(\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot c(\text{исх.}) = 2c(\text{H}_2\text{O}) + c(\text{CH}_4) - c(\text{CO}_2) - 4c(\text{H}_2) = \\ &= 0 + (-1,117) - 0 - 0 = -1,117 \cdot 10^{-6}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{r,298}^{\circ} &= \sum \nu_i \cdot \Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{исх.}) = \\ &= 2\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4) - \Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) - 4\Delta S_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2) = \\ &= 2 \cdot 188,74 + 186,19 - 213,6 - 4 \cdot 130,6 = -172,33 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,T}^{\circ} &= \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2) = -165,02 \cdot 10^3 - \\ &- 800(-172,33) - 800[-75,73 \cdot 0,3597 + 59,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1574 \cdot 10^3 - 1,117 \times \\ &\times 10^{-6} \cdot 0,0733 \cdot 10^6] = -165020 + 137864 - 800[-26,62 + 9,568 - 0,07819] = \\ &= -165020 + 137864 + 21301,6 - 7654 + 62,55 = -172674 + 158228 = -14446 \text{ Дж} \end{aligned}$$

$$\lg K_p = -\frac{14446}{2,3 \cdot 8,34 \cdot 800} = \frac{14446}{15346} = 0,94.$$

$$K_p = 8,71 \cdot 10^{-1}.$$

Далее составляем таблицу равновесного состава через число молей.

Таблица 5.4

Вещество	Исходный состав	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, моль	p_i	Равновесный состав, моль	Равновесный состав в мольных %
CO ₂	1	x	1 - x	$\frac{1-x}{5-2x} p_{\text{общ}}$	0,12	3,6
H ₂	4	4x	4 - 4x	$\frac{4-4x}{5-2x} p_{\text{общ}}$	0,48	14,3
H ₂ O	0	2x	2x	$\frac{2x}{5-2x} p_{\text{общ}}$	1,76	54,5
CH ₄	0	x	x	$\frac{x}{5-2x} p_{\text{общ}}$	0,88	27,6
Σ	5		5 - 2x			

Проверка равновесного состава:

Если $x = 0$, то равновесный состав соответствует исходному составу (5 молей = 5 молей).

Если $x = 1$, то в газовой смеси $5 - 2 \cdot 1 = 3$ моля (2 моля H₂O и 1 моль CH₄), что соответствует ходу реакции.

Составляем выражение для K_p

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}^p (p_{\text{H}_2\text{O}}^p)^2}{p_{\text{CO}_2}^p (p_{\text{H}_2}^p)^4} = \frac{x \cdot p_{\text{общ}} (2x)^2 p_{\text{общ}}^2 (5-2x)(5-2x)^4}{(5-2x)(5-2x)^2 (1-x) p_{\text{общ}} (4-4x)^4 p_{\text{общ}}^4}$$

$$K_p = \frac{M}{p^2}$$

$$\lg K_p = \lg M - 2 \lg p$$

$$\lg M = \lg K_p + 2 \lg p = 0,94 + 2 \lg 5 = 0,94 + 2 \cdot 0,6990 = 0,94 + 1,398 = 2,33$$

По таблицам В. В. Коробова и А. В. Фроста находим тип реакции (XXIV).

Значение $\lg M = 2,33$ лежит между значениями 1,456 и 2,461:

Таблица 5.5

x	lgM
0,6	0,678
0,7	1,456
0,8	2,461
0,9	4,067

Находим значение x , соответствующее $\lg M = 2,3$ интерполированием:

$$x = 0,7 + \frac{0,8 - 0,7}{2,461 - 1,456} (2,33 - 1,456) = 0,7 + 0,18 = 0,88.$$

Выход равен 88 %.

Если требуется более точное исследование влияния температуры на ход реакции и выбор наиболее эффективной температуры, то пользуются точным уравнением (4.9):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{r0}}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{3R \cdot 2} T^2 + K.$$

Постоянная интегрирования

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,0} &= \Delta H_{r,298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{3} 298^3 = -165,02 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-75,73) \cdot 298 - \frac{59,8 \cdot 10^{-3}}{2} 298^2 - \left(\frac{-1,117 \cdot 10^{-6}}{3} 298^3 \right) = 19921,98 \text{ Дж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K &= \ln K_{p298} + \frac{\Delta H_{r0}}{RT} - \frac{\Delta a}{R} \ln T - \frac{\Delta b}{2R} T - \frac{\Delta c}{6R} T^2 = \\ &= \ln K_{p298} + \frac{\Delta H_{r0}}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b}{2R} 298 - \frac{\Delta c}{6R} 298^2 = -329,72, \end{aligned}$$

$$\ln K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{r,298}^\circ}{R \cdot 298} = -388,61,$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,298}^\circ &= \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,298}^\circ (\text{прод.}) - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,298}^\circ (\text{исх.}) = \\ &= 2\Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}) + \Delta G_{f,298}^\circ (\text{CH}_4) - \Delta G_{f,298}^\circ (\text{CO}_2) - 4\Delta G_{f,298}^\circ (\text{H}_2) = \\ &= 2 \cdot (-228,59) + 50,79 - (-394,38) - 4 \cdot 0 = 962,35 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Расчет показывает, что величина $\ln K_p$ равна $-284,77$. С этой величиной находится выход реакции с применением таблиц Коробова и Фроста.

Рассчитанный выход метана 77,2 % является теоретическим. Практический выход всегда меньше. Степень приближения практического выхода к теоретическому зависит от экспериментатора. Он может изменить условия проведения реакции и учесть все влияющие факторы.

Факторы, влияющие на выход продуктов реакции:

1) *Влияние температуры.* Пользуясь уравнением изобары в явной форме, можно определить, при какой температуре следует проводить реакцию. Влияние температуры на глубину реакции весьма существенно.

2) *Влияние давления.* Величина K_p не зависит от давления, однако глубина протекания и выход реакции зависят от давления. Степень влияния давления на реакцию зависит от ее типа:

— если реакция протекает без изменения числа молей ($A + B = 2C$), то давление в уравнение для K_p не входит: $K_p = M$. Поэтому изменение давления не оказывает влияния на выход реакции;

— если реакция протекает с увеличением числа молей ($A + B = 4C$), то в выражении для K_p давление находится в числителе: $K_p = Mp^2$. Увеличение числителя должно привести к увеличению знаменателя, поскольку K_p — постоянная величина. Увеличение знаменателя означает увеличение количества исходных веществ, то есть уменьшение выхода реакции. Следовательно, если реакция протекает с увеличением числа молей, то повышение общего давления приводит к уменьшению выхода реакции;

— если реакция протекает с уменьшением числа молей ($A + B = C$), то в выражении для K_p давление находится в знаменателе: $K_p = M/p$. Увеличение знаменателя должно привести к увеличению числителя. Следовательно, если реакция протекает с уменьшением числа молей, то увеличение общего давления приводит к увеличению выхода реакции.

3) *Влияние добавок исходных веществ.* В предыдущем примере, в реакции $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$, был рассчитан выход реакции $x = 77,2\%$ при стехиометрическом составе. Рассчитаем, каков будет выход метана x_1 , если количество CO_2 в исходном составе увеличить до 2-х молей при тех же условиях.

Для решения задачи составляем новую таблицу равновесного состава.

Таблица 5.6

Вещество	Исходный состав, моль	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, моль	p_i^p
CO_2	2	x_1	$2 - x_1$	$\frac{2 - x_1}{6 - 2x_1} p$
H_2	4	$4x_1$	$4 - 4x_1$	$\frac{4 - 4x_1}{6 - 2x_1} p$
H_2O	0	$2x_1$	$2x_1$	$\frac{2x_1}{6 - 2x_1} p$
CH_4	0	x_1	x_1	$\frac{x_1}{6 - 2x_1} p$
	$\Sigma 6$		$\Sigma 6 - 2x_1$	

$$K_p = \frac{(p_{H_2O}^p)^2 (p_{CH_4}^p)}{(p_{CO_2}^p)(p_{H_2}^p)^4} = \frac{(2x_1)^2 p^2 x_1 p (6 - 2x_1)(6 - 2x_1)}{(6 - 2x_1)^2 (6 - 2x_1)(2 - x_1)p(4 - 4x_1)p} = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

Решение уравнения дает $x_1 = 79\%$.

Как видно, $x_1 > x$ на 2 %. Такое небольшое повышение выхода реакции может быть экономическим невыгодно, так как может существенно увеличиваться количество непрореагировавшего вещества, которое подлежит сливу.

VI. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 6.1

Численное значение X для различных величин $\lg M$

X	1: $A \leftrightarrow B$ $K = \frac{x}{1-x}$	2: $A \leftrightarrow 2B$ $K = \frac{4 \cdot x^2 p}{(1-x)(1+x)}$	3: $A \leftrightarrow 3B$ $K = \frac{27 \cdot x^3 p^2}{(1-x)(1+2x^2)}$
	$\lg K = \lg M$	$\lg K - \lg p = \lg M$	$\lg K - 2 \cdot \lg p = \lg M$
0,01	-1,996	-3,398	-4,581
0,02	-1,690	-2,796	-3,691
0,04	-1,380	-2,193	-2,811
0,05	-1,279	-1,999	-2,532
0,10	-0,954	-1,394	-1,682
0,20	-0,602	-0,778	-0,861
0,30	-0,358	-0,408	-0,391
0,40	-0,174	-0,118	-0,051
0,50	0,000	0,125	0,227
0,60	0,176	0,352	0,479
0,70	0,368	0,585	0,729
0,80	0,602	0,852	1,010
0,90	0,954	1,232	1,400
0,95	1,279	1,568	1,741
0,97	1,510	1,804	1,978
0,99	1,996	2,294	2,470
0,995	2,299	2,598	2,774

Таблица 6.2

X	4: $2A \leftrightarrow B$ $K = \frac{x(2-x)}{4(1-x)^2 p}$	5: $2A \leftrightarrow 3B$ $K = \frac{27 \cdot x^3 p}{4(1-x)^2 (2+2x)}$	6: $A \leftrightarrow B + 0,5C$ $K = \frac{0,5^{0,5} \cdot x^{1,5} p^{0,5}}{(1-x)(1+0,5x)^{0,5}}$
	$\lg K + \lg p = \lg M$	$\lg K - \lg p = \lg M$	$\lg K - 0,5 \lg p = \lg M$
1	2	3	4
0,01	-2,297	-5,465	-3,1098
1	2	3	4
0,02	-1,987	-4,556	-2,6959
0,04	-1,672	-3,639	-2,1975
0,05	-1,568	-3,341	-1,7886
0,10	-0,232	-2,401	-1,6189
0,20	-0,852	-1,416	-1,1264
0,30	-0,585	-0,791	-0,8139
0,40	-0,352	-0,310	-0,5687
0,50	-0,125	0,130	-0,3530
0,60	0,118	0,545	-0,1458
0,70	0,403	0,979	0,0714
0,80	0,778	1,489	0,3166
0,90	1,392	2,230	0,6965
0,95	1,999	2,895	1,1290
0,97	2,443	3,363	1,2634
0,99	3,398	4,341	1,7519
0,995	4,000	4,801	2,0560

Таблица 6.3

X	7: $2A \leftrightarrow B + C$ $K = \frac{x^2 p}{1-x^2}$	8: $A \leftrightarrow B + 2C$ $K = \frac{4 \cdot x^3 p^2}{(1-x)(1+2x)^2}$	9: $A \leftrightarrow B + 3C$ $K = \frac{27 \cdot x^4 p^3}{(1-x)(1+3x)^3}$
	$\lg K - \lg p = \lg M$	$\lg K - 2 \lg p = \lg M$	$\lg K - 3 \lg p = \lg M$
1	2	3	4
0,01	-3,9996	-5,410	-7,603
0,02	-3,3979	-4,520	-5,432
0,04	-2,7951	-3,641	-4,290
0,05	-2,6010	-3,462	-3,933
0,10	-1,9956	-2,510	-2,865
0,20	-1,3822	-1,690	-1,860
0,30	-1,0048	-1,220	-1,341
0,40	-0,7202	-0,879	-0,966
0,50	-0,4771	-0,602	-0,666
0,60	-0,2499	-0,350	-0,400
0,70	-0,0174	-0,100	-0,139
0,80	0,2499	0,180	0,148

Окончание таблицы 6.3

1	2	3	4
0,90	0,6297	0,445	0,496
0,95	0,9664	0,912	0,887
0,97	1,2284	1,149	1,125
0,99	1,6924	1,640	1,618
0,995	1,9978	1,945	1,923

Таблица 6.4

X	10: $A \leftrightarrow B + 4C$ $K = \frac{256x^5 p^4}{(1-x)(1+4x)^4}$	11: $A + B \leftrightarrow C$ $K = \frac{x(2-x)}{(1-x)^2 p}$	12: $2A + B \leftrightarrow C$ $K = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3 p^2}$
	$\lg K - 4 \lg p = \lg M$	$\lg K + \lg p = \lg M$	$\lg K + 2 \lg p = \lg M$
0,01	-7,658	-1,692	-1,640
0,02	-6,212	-1,385	-1,332
0,04	-4,751	-1,070	-1,016
0,05	-4,391	-0,967	-0,911
0,10	-3,130	-0,630	-0,570
0,20	-2,010	-0,250	-0,180
0,30	-1,421	0,017	0,100
0,40	-1,020	0,250	0,602
0,50	-0,704	0,477	0,602
0,60	-0,429	0,720	0,880
0,70	-0,162	1,005	1,220
0,80	0,130	1,380	1,690
0,90	0,528	1,996	2,510
0,95	0,973	2,601	3,362
0,97	1,112	3,045	4,568
0,99	1,604	4,00	5,411
0,995	1,909	4,602	6,903

Таблица 6.5

X	13: $3A + B \leftrightarrow C$ $K = \frac{x(4-3x)^3}{27(1-x)^4 p^3}$	14: $A + 4B \leftrightarrow C$ $K = \frac{x(5-4x)^4}{256(1-x)^5 p^4}$	15: $A + B \leftrightarrow 2C$ $K = \frac{16x^2(2-x)^2}{27(1-x)^4 p^2}$
	$\lg K + 3 \lg p = \lg M$	$\lg K + 4 \lg p = \lg M$	$\lg K + 2 \lg p = \lg M$
0,01	-1,618	-1,6080	-3,612
0,02	-1,309	-1,2952	-2,997
0,04	-0,992	-0,9784	-2,368
0,05	-0,887	-0,8729	-2,160
0,10	-0,544	-0,5280	-1,487
0,20	-0,148	-0,1299	-0,727
0,40	0,399	0,4219	0,273
0,50	0,665	0,7042	0,727
0,60	0,966	1,0195	1,213
0,70	1,341	1,4210	1,782
0,80	1,880	2,0111	2,533
0,90	2,865	3,1300	3,764
0,95	3,933	4,3913	4,975
0,97	4,859	5,3900	5,864
0,99	6,603	7,6554	7,773
0,995	6,950	10,1290	8,972

Таблица 6.6

X	16: $A \leftrightarrow B + 2C$ $K = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$	17: $A + B \leftrightarrow 3C$ $K = \frac{27x^3 p}{(1-x)^2 (2+x)}$	18: $A + B \leftrightarrow C + D$ $K = \frac{x^2}{(1-x)^2}$
	$\lg K = \lg M$	$\lg K - \lg p = \lg M$	$\lg K = \lg M$
0,01	-3,389	-4,863	-3,991
0,02	-2,778	-3,953	-3,380
0,04	-2,158	-3,036	-2,760
0,05	-1,955	-2,739	-2,557
0,10	-1,306	-1,799	-1,908
0,20	-0,602	-0,814	-1,204
0,30	-0,134	-0,189	-0,736
0,40	0,250	0,301	-0,352
0,50	0,602	0,732	0
0,60	0,952	1,147	0,352
0,70	1,338	1,581	0,736
0,80	1,806	2,091	1,204
0,90	2,511	2,832	1,908
0,95	3,160	3,497	2,557
0,97	3,621	3,965	3,019
0,99	4,593	4,943	3,991
0,995	5,200	5,550	4,598

Таблица 6.7

X	19: $A + B \leftrightarrow 165C + D$ $K = \frac{x^2 (2,5 - 0,5x)^{0,5}}{1,5^{1,5} (1-x)^{2,5} p^{0,5}}$	20: $2A + B \leftrightarrow C + D$ $K = \frac{x^2 (3-x)}{4(1-x)^3 p}$	21: $3A + B \leftrightarrow C + D$ $K = \frac{4x^2 (2-x)^2}{27(1-x)^4 p^2}$
	$\lg K + 0,5 \lg p = \lg M$	$\lg K + \lg p = \lg M$	$\lg K + 2 \lg p = \lg M$
0,01	-4,055	-4,113	-4,214
0,02	-3,342	-3,500	-3,499
0,04	-2,839	-2,874	-2,870
0,05	-2,614	-2,667	-2,763
0,10	-1,955	-2,002	-2,039
0,20	-1,230	-1,262	-1,329
0,30	-0,737	-0,752	-0,794
0,40	-0,325	-0,317	-0,330
0,50	0,062	0,097	0,125
0,60	0,458	0,528	0,611
0,70	0,899	1,018	1,180
0,80	1,451	1,643	1,931
0,90	2,300	2,629	3,162
0,95	3,097	3,568	4,373
0,97	3,973	4,248	5,353
0,99	4,878	5,692	7,271
0,995	5,936	6,598	8,472

Таблица 6.8

X	22: $4A + B \leftrightarrow C + D$ $K = \frac{x^2 (5-3x)^3}{256(1-x)^3 p^3}$	23: $2A + B \leftrightarrow C + D$ $K = \frac{x^3}{(1-x)^3}$	24: $4A + B \leftrightarrow 2C + D$ $K = \frac{x^3 (5-2x)^2}{64(1-x)^3 p^2}$
	$\lg K + 3 \lg p = \lg M$	$\lg K = \lg M$	$\lg K + 2 \lg p = \lg M$
1	2	3	4
0,01	-4,297	-5,987	-6,390
0,02	-3,681	-5,071	-5,468
0,04	-3,066	-4,141	-4,535
0,05	-2,842	-3,836	-4,217
0,10	-2,163	-2,863	-3,215
0,20	-1,391	-1,806	-2,093
0,30	-0,841	-1,104	-1,313
0,40	-0,356	-0,528	-0,644
0,50	0,127	0	0
0,60	0,653	0,528	0,678
0,70	1,284	1,104	1,456
0,80	2,138	1,806	2,461

1	2	3	4
0,90	3,585	2,863	4,667
0,95	5,050	3,836	5,615
0,97	6,128	4,529	6,979
0,99	8,506	5,986	9,141
0,995	10,005	6,896	10,897

Таблица 6.9

X	25: $A \leftrightarrow B + C + D$	26: $4A + 2B \leftrightarrow C + D + E$	27: $4A \leftrightarrow B + 2C$
	$K = \frac{x^3 p^2}{(1-x)(1+2x)^2}$	$K = \frac{x^3}{4(1-x)^3}$	$K = \frac{x^3 p}{(1-x)^2(2+x)}$
	$\lg K - 2\lg p = \lg M$	$\lg K = \lg M$	$\lg K - \lg p = \lg M$
0,01	-6,1280	-6,5889	-6,2152
0,02	-5,0460	-5,6957	-5,226
0,04	-4,2428	-4,7427	-4,4679
0,05	-3,9635	-4,4382	-4,1702
0,10	-3,1126	-3,4531	-3,2306
0,20	-2,2923	-2,3084	-1,9772
0,30	-1,8220	-1,7061	-1,9304
0,40	-1,2552	-1,2144	-1,1303
0,50	-1,2040	-0,6021	-0,6989
0,60	-0,9531	-0,0762	-0,2846
0,70	-0,7022	0,5019	-0,1497
0,80	-0,4217	1,2042	0,6601
0,90	-0,0328	2,2605	1,4002
0,95	0,3093	3,2340	2,0653
0,97	0,5467	3,9270	2,5334
0,99	1,0486	5,3847	3,5111
0,995	1,3430	6,2943	4,1190

Таблица 6.10

X	28: $2A \leftrightarrow B + C + D$ $K = \frac{x^4 p^2}{4(1-x)^2 (1+x)^2}$	29: $3A + B \leftrightarrow C + 2D$ $K = \frac{4x^3 (4-x)}{27(1-x)^4 p}$	30: $3A \leftrightarrow B + 2C$ $K = \frac{4x^3}{27(1-x)}$
	$\lg K - 2\lg p = \lg M$	$\lg K + \lg p = \lg M$	$\lg K = \lg M$
0,01	-8,5227	-6,2107	-6,816
0,02	-7,3977	-5,2912	-5,900
0,04	-6,1923	-4,3545	-4,970
0,05	-5,8039	-4,1465	-4,665
0,10	-4,5933	-2,0550	-3,692
0,20	-3,3043	-1,9589	-2,636
0,30	-2,6117	-1,3002	-1,933
0,40	-2,0723	-0,5795	-1,358
0,50	-1,5563	0,0158	-0,829
0,60	-1,1017	0,6284	-0,301
0,70	-0,6367	1,3151	0,275
0,80	-0,1023	2,1811	0,967
0,90	0,6571	3,5247	2,033
0,95	1,3307	4,7921	3,007
0,97	1,8019	5,7041	3,699
0,99	2,7825	7,6361	5,157
0,995	3,3911	8,8459	6,066

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстратова К. И., Бугреева Е. В., Купина Н. А., Малахова Е. Е. и др. Применение единиц международной системы (СИ) при изучении физической и коллоидной химии. Методические рекомендации. — СПб., 1992.
2. Евстратова К. И., Купина Н. А., Бугреева Е. В. и др. Методические рекомендации и контрольные задания по физической химии, Часть 1, — Л., 1987.
3. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990.— 498с.
4. Евстратова К. И. Практикум по физической и коллоидной химии, М.: Высшая школа, 1990.— 256 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин, под редакцией Равделя А. А. и Пономаревой А. М. СПб.: Иван Федоров, 2002.— 239 с.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия, М.: Мир, 1978.— 646с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, Т. V, М.: Наука, Физматлит, 1995.— 605 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
I. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	4
II. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	14
III. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ	20
IV. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО	25
V. РАСЧЕТ ВЫХОДА ПРОДУКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	31
VI. ПРИЛОЖЕНИЕ	40
ЛИТЕРАТУРА	46