



**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

1.1 РАСЧЁТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции А (табл.3.4) (кДж) при условии, что всё вещество, участвующее в реакции, находятся в идеальном газе, используя справочные данные из краткого справочника физико-химических величин (КС).
2. Определите изменение энтропии (Дж/К) в ходе химической реакции А, протекающей в идеальном газе при стандартном давлении и $T=298\text{ К}$, используя справочные данные КС.
3. Определите изменение средней теплоёмкости для реакции А в интервале температур 298-Т (см. задание) (Дж/К), используя справочные данные КС.
4. Определите тепловой эффект реакции А при температуре Т и стандартном давлении (кДж). Проведите анализ влияния Т .
5. Определите изменение энтропии (Дж/К) для реакции А при температуре Т и стандартном давлении.
6. Определите изменение стандартной энергии Гиббса при 298К и температуре Т для химической реакции А.

7. Рассчитайте константу равновесия K_a реакции А при температурах 298 К и Т. Выразите в общем виде константы равновесия K_p и K_c реакции А через химическую переменную (глубину превращения) ξ , если исходные вещества В и С взяты в стехиометрических количествах при общем давлении Р и температуре Т. Все вещества, участвующие в химической реакции А, находятся в идеальном газообразном состоянии.
8. Напишите уравнение, связывающее константу равновесия K_p реакции А с химической переменной ξ (глубиной превращения).
9. Определите глубину превращения ξ для реакции А при атмосферном давлении, температурах 298 К и Т при условии, что исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.
10. Определите глубину превращения ξ для реакции А при атмосферном давлении, температурах 298 К и Т при условии, что исходные вещества взяты в соотношениях, указанных в таблице
11. Определите степень превращения исходных веществ при температуре Т и стехиометрической и нестехиометрическом соотношении.
12. Определите выход продуктов реакции А при температуре Т и стехиометрической и нестехиометрическом соотношении.
13. Определите состав равновесной смеси (мольн. %) для химической реакции А при температурах 298 К и Т.
14. Проведите анализ влияния изменения давления, температуры и добавки инертного компонента на равновесие для химической реакции А.



Рассчитаем тепловой эффект реакции А при T=298 К (по закону Гесса):

Для расчета теплового эффекта используем справочные данные [КС, табл 40, 44].

Рекомендуется свести справочные данные в таблицу следующего вида

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
v _i , МОЛЬ	1	3	1	1
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	-110,53	0	-74,85	-241,81
S_{298}° Дж/(моль·К)	197,55	130,52	186,27	188,72
$\bar{C}_{p,298-900}^{\circ}$ Дж/(моль·К)	30,69	29,42	52,08	36,54

- Тепловой эффект при 298 К:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= [(-241.81) + (-74.85)] - [(3 \cdot 0) + (-110.53)] \\ &= -206.13 \text{ кДж} \end{aligned}$$

- Определим изменение энтропии в ходе химической реакции при 298 К

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (188.72 + 186.27) - (197.55 + 3 \cdot 130.52) = -214.12 \text{ Дж/К}$$

Определим изменение средней теплоемкости для нашей реакции в интервале температур 298÷900 К.

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298 \div T}^0 = \sum_i (v_i \cdot \bar{C}_{p,298 \div T,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot \bar{C}_{p,298 \div T,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298 \div 900}^0 = (52.08 + 36.54) - (30.69 + 3 \cdot 29.42) = -30.33 \text{ Дж/К}$$

- Определим тепловой эффект при заданной температуре $T=900$ К для нашей реакции. Тепловой эффект при заданной температуре находится по интегральной форме уравнения Кирхгофа:

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

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{p, 298 \div T}^0 \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r H_{900}^0 = -206130 + (-30.33) \cdot (900 - 298) = -224389 \text{ Дж}$$

- Определим изменение энтропии для нашей реакции при $T= 900$ К

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r \bar{C}_{p, 298 \div T}^0 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\Delta_r S_{900}^0 = -214.12 + (-30.33) \cdot \ln\left(\frac{900}{298}\right) = -247.64 \text{ Дж/К}$$

- Определим изменение энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ и $T = 900 \text{ К}$ и давлении $p=1 \text{ атм}$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -206130 - 298 \cdot (-214,12) = -142322 \text{ Дж}$$

$$\Delta_r G_{900}^0 = -224389 - 900 \cdot (-247,64) = -1509 \text{ Дж}$$

- Рассчитаем константу равновесия для нашей реакции при $T= 298 \text{ К}$ и $T= 900 \text{ К}$

$$K_{a,T} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$$

$$K_{a,298} = \exp\left(\frac{142322}{8.314 \cdot 298}\right) = 8.86 \cdot 10^{24}$$

$$K_{a,900} = \exp\left(\frac{1509}{8.314 \cdot 900}\right) = 1.22$$

- Для выражения константы равновесия через химическую переменную составим следующую таблицу

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
n_0 , исх.	1	3	0	0
n_i , равнов.	$1 - \xi$	$3 - 3 \cdot \xi$	ξ	ξ

- Величина химической переменной связана с уравнением

$$\xi = \frac{\pm (n_{i \text{ равновесия}} - n_{i \text{ исходн.}})}{\nu_i}$$

Знак «+» используется для продуктов реакции, «-» – для исходных веществ

- Связь между константами K_a , K_p и K_n выглядит следующим образом:

$$K_a = K_p = K_n \cdot \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_{i \text{ равновесия}}} \right)^{\Delta \nu}$$

- для нашей реакции выражение константы равновесия имеет вид:

$$K_n = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^3} = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi) \cdot (3 - 3\xi)^3} = \frac{\xi^2}{27(1 - \xi)^4}$$

- Суммарное число моль:

$$\sum n_i = (1 - \xi) + (3 - 3\xi) + \xi + \xi = 4 - 2\xi$$

- Изменение стехиометрических коэффициентов в процессе реакции:

$$\Delta v = (1 + 1) - (1 + 3) = -2$$

$$K_p = \frac{\xi^2}{27(1 - \xi)^4} \cdot \left(\frac{1}{4 - 2\xi} \right)^{-2} = \frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4}$$

- Определим глубину превращения для реакции А при стехиометрическом соотношении исходных веществ, атмосферном давлении и $T = 298 \text{ K}$ и $T = 900 \text{ K}$:

а) $T = 298 \text{ K} \quad K_p = 8.86 \cdot 10^{24}$

$$\frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4} = 8.86 \cdot 10^{24}$$

$$\xi_{1,2} \approx 1$$

б) $T = 900 \text{ K} \quad K_p = 1.22$

$$\frac{4\xi \cdot (2 - \xi)^2}{27(1 - \xi)^4} = 1.22$$

$$\xi_1 = 0.49 \quad \xi_2 = 1.51 \text{ (не имеет смысла)}$$

- Определим глубину превращения при $T = 298\text{K}$ и $T = 900\text{K}$ для реакции А при $p = 1 \text{ атм}$ и нестехиометрическом соотношении исходных веществ.

Соотношение $n_b : n_c$ составляет 1:2.

- Для нахождения составим таблицу

	CO	H_2	CH_4	$H_2O_{(газ)}$
n_0 , исх.	1	2	0	0
n_i , равнов.	$1 - \xi$	$2 - 3\xi$	ξ	ξ

- Выражение для константы равновесия

$$K_n = \frac{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}}{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3} = \frac{\xi \cdot \xi}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi) \cdot (2 - 3\xi)^3}$$

Выражение для константы равновесия при $p = 1$ атм

$$K_p = K_n \left(\frac{P_{\text{общ}}}{\sum n_{i,\text{равн}}} \right)^{\Delta v}$$
$$K_p = \frac{\xi^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} \cdot \left(\frac{1}{3 - 2\xi} \right)^{-2} = \frac{\xi^2(3 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3}$$

а) $T = 298$ К

$$K_p = \frac{\xi^2(3 - 2\xi)^2}{(1 - \xi)(2 - 3\xi)^3} = 8,86 \cdot 10^{24} \quad \xi = 0.666(6)$$

б) $T = 900$ К

$$K_p = 1,22 \quad \xi = 0,1325$$

- Расчет степени превращения исходных веществ

$$\beta_i = \frac{n_i}{n_{0,i}} \cdot 100\%$$

- Расчёт равновесного выхода продуктов реакции

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_{\text{теор},i}} \cdot 100\%$$

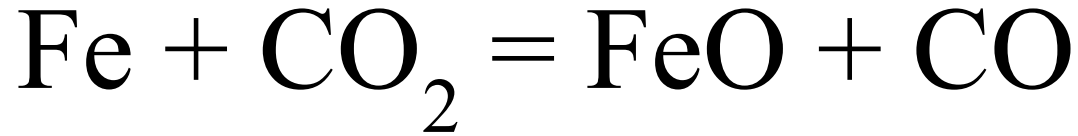
- Определим равновесный состав (в мольных долях) при $T = 298 \text{ K}$ и $T = 900 \text{ K}$ при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении реагентов

$$X_i = \frac{n_{i,\text{равн}}}{\sum n_i}$$

- Проведём анализ влияния добавления инертного компонента и давления на равновесие (по правилу Ле Шателье)

1.2. Гетерогенная реакция. Определение парциального давления

1. Определите тепловой эффект реакции X (табл. 3.5) при температуре 298 К и стандартном давлении.
2. Определите изменение энтропии ΔS_{298}^0 для химической реакции X при температуре 298 К и стандартном давлении.
3. Определите изменение стандартной энергии Гиббса при температуре 298 К для реакции X.
4. Определите константу равновесия K_a реакции X при температуре $T = 298\text{K}$.
5. Определите парциальное давление газообразных веществ, участвующих в реакции X при температуре $T = 298\text{ K}$ и атмосферном



- Рассчитаем тепловой эффект реакции X при температуре 298 К. Данные для расчета возьмем в [КС] табл.44:

	<i>Fe</i>	<i>CO₂</i>	<i>FeO</i>	<i>CO</i>
$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	0	-393,51	-264,85	-110,53
S_{298}^0 Дж/моль·К	27,15	213,66	60,75	197,55

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = -264,85 - 110,53 - (-393,51 + 0) = 18,13 \text{ кДж}$$

- Рассчитаем изменение энтропии при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{кон.в-в}} - \sum_i (v_i \cdot S_{298,i}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 197,55 + 60,75 - 27,15 - 213,66 = 17,49 \text{ Дж/К}$$

- Определим изменение стандартной энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0$$

$$\Delta_r G_T^0 = 18130 - 298 \cdot 17,49 = 12918 \text{ Дж}$$

- Определим константу равновесия

$$K_{a,T} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$$

$$K_{a,T} = \exp\left(\frac{-12912}{8,31 \cdot 298}\right) = 0,006$$

- Определим парциальное давление газообразных компонентов при общем давлении $p = 1$ атм.

Определим газообразные компоненты в нашей системе – это CO_2 и CO . Выражение для констант равновесия через парциальное давление

$$\begin{cases} K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \\ P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \end{cases}$$

Соответственно, решая систему уравнений, получаем:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,994 \text{ атм}$$

$$P_{\text{CO}} = 0,006 \text{ атм}$$