

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г. П. Духанин, В. А. Козловцев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие



Волгоград
2010

УДК 541.11(075) + 541.122(075)

Рецензенты:

кафедра химии ВолГМУ,
зав. кафедрой, заслуженный работник высшей школы,
д-р хим. наук профессор А. К. Брель;
зав. кафедрой общей химии ВГАСУ,
д-р хим. наук профессор В. Т. Фомичев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Духанин Г. П.

Термодинамические расчеты химических реакций:
учеб. пособие / Г. П. Духанин, В. А. Козловцев
/ Волг-ГТУ. – Волгоград, 2010. – 96 с.
ISBN 978–5–9948–0427–8

В учебном пособии изложены методы и примеры расчета термодинамических характеристик химических реакций и их особенности при синтезе ВМС.

Данное пособие предназначено для студентов дневной формы обучения по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» к практическим и лабораторным занятиям по курсам «Физическая химия» и «Особенности кинетики и термодинамики синтеза ВМС».

Табл. 13. Библиогр.: 44 назв.

ISBN 978–5–9948–0427–8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2010
© Г. П. Духанин, В. А. Козловцев,
2010

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых химико-технологических процессов, изучение и их практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа, который предполагает необходимость приобретения знаний о методах расчета термодинамических характеристик и сведений о термодинамических свойствах веществ, участвующих в анализируемом процессе.

Термодинамические расчеты позволяют решать, не прибегая к опыту, многие важнейшие задачи, встречающиеся в производственной, проектной и научно-исследовательской работе [1–6]:

- расчет энергетических эффектов (тепловых эффектов химических реакций, теплот изменения агрегатных состояний, теплоемкости реагентов и продуктов реакции и т. д.), необходимых для составления теплового баланса и определения коэффициентов расхода энергии;

- определение условий, при которых данный процесс (химическая реакция) становится возможным (температур, давлений, концентраций);

- вычисление пределов устойчивости изучаемого вещества (совокупности веществ) в тех или иных условиях;

- расчет максимальной, теоретически достижимой степени превращения исходного вещества и выхода продуктов химической реакции.

Целью данного пособия является закрепление студентами теоретических знаний по курсам «Физическая химия» и «Особенности кинетики и термодинамики синтеза ВМС», а также методическая помощь и приобретение навыков проведения расчетов термодинамических характеристик химических реакций и их использования для анализа и выбора технологических параметров химических процессов.

В пособии изложены основные представления о химической термодинамике, законы, терминология и понятия, которые необходимы для проведения инженерных расчетов, связанных с изменениями энергии, энтропии

и равновесия в химико-технологических процессах. Приведены примеры решения задач по установлению термодинамических параметров и функций химических превращений, позволяющих понять термодинамическое поведение физических или химических систем при взаимодействии с окружающей средой.

Ценность соотношений химической термодинамики зачастую ограничивается отсутствием достаточных термодинамических данных. Перечень веществ, представляющих интерес для химико-технологической практики и лабораторных исследований, постоянно растет. Учитывая, что экспериментальное определение термодинамических характеристик осложнено и накопление справочных данных о термодинамических свойствах веществ отстает от запросов потребителей, представляет интерес, возможность расчета термодинамических функций с использованием эмпирических методов, часть из которых приведена во второй главе данного пособия.

Следует отметить, что решение задач по определению термодинамических характеристик химических превращений целесообразно проводить с использованием вычислительной техники, электронных таблиц, пакетов прикладных программ и т. п.

Данное пособие будет полезно студентам, обучающимся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология», а также специалистам, работающим на заводах, проектных и научно-исследовательских организациях.

Глава 1
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. Основные понятия и соотношения

Химическая термодинамика базируется на трех основных законах, общей термодинамики и применяет их для изучения химических явлений.

Первый закон термодинамики – закон сохранения энергии позволяет рассчитывать тепловые балансы различных процессов, в том числе и химических реакций.

Второй закон термодинамики – закон о возможности протекания самопроизвольных процессов, на основании которого можно предсказывать внешние условия, при которых возможен процесс и направление его развития.

Третий закон термодинамики – закон об абсолютном значении энтропии, позволяющий вычислять константу равновесия химической реакции, следовательно, и максимально возможный выход продукта реакции, не прибегая к опытному ее определению ни при одной из температур.

Термодинамическое описание происходящих химических процессов начинается с описания системы, в которой протекает реакция, и внешних условий – окружающей среды, в которой осуществляется превращение. Термодинамические системы по характеру взаимодействия с окружающей средой делятся на три типа:

– *изолированные системы*, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом;

– *закрытые системы*, обменивающиеся с внешней средой энергией, но не обменивающиеся веществом;

– *открытые системы*, обменивающиеся с внешней средой и энергией, и веществом.

Система может быть *гомогенной*, состоящей из одной фазы, или *гетерогенной*, содержащей несколько фаз. *Фаза* – однородная часть системы, обладающая одинаковыми физическими, химическими и термодинамиче-

скими свойствами, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, на которой скачкообразно меняются ее свойства. Свойства системы можно подразделить на две группы: *экстенсивные* – пропорциональные массе системы (внутренняя энергия, ее объем, теплоемкость, энтропия и т. п.) и *интенсивные* – не зависящие от нее (например, температура, давление, молярная теплоемкость, молярный объем и др.).

Любая химическая реакция сопровождается изменением функций состояния системы – внутренней энергии (ΔU) и энтропии (ΔS), энтальпии (ΔH) и т. п., определяющихся переменными состояниями системы, такими как объем (V), давление (P), температура (T), число молей химических компонентов (Nk).

Если термодинамическая система изолирована, то ее состояние необратимо эволюционирует к инвариантному во времени состоянию, в котором в системе не наблюдается ни физических, ни химических изменений. Такое состояние называется *термодинамическим равновесием*.

Для закрытой системы энергию, которой она обменивается с окружающей средой, можно разделить на две части: на количество теплоты δQ и количество механической энергии δW .

Равновесная термодинамика не включает рассмотрение необратимых процессов, а все преобразования материи подаются как идеализированные бесконечно медленные обратимые процессы. В этом случае δQ невозможно определить, указав интервал времени dt , так как преобразование происходит не за конечное время, и по определению δQ – это разность теплот начального и конечного состояний.

Когда система участвует в каких-либо процессах, то она может при этом производить работу (или над ней может совершаться работа) и принимать участие в теплообмене с окружающей средой (выделять или поглощать теплоту). Из закона сохранения энергии следует соотношение:

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.1)$$

где Q – количество сообщенной системе теплоты; $\Delta U = U_2 - U_1$ – приращение

внутренней энергии; W – суммарная работа, совершенная системой. Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (1.1) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W' , \quad (1.2)$$

где PdV – элементарная работа, совершаемая системой против внешнего давления (работа расширения); $\delta W'$ – сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и т. п.).

Уравнения (1.1) и (1.2) являются математическими выражениями первого закона термодинамики. Очень часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения. При этом уравнение (1.2) принимает вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV. \quad (1.3)$$

Если сообщить системе, содержащей один моль вещества, бесконечно малое количество теплоты δQ , то температура ее повысится на бесконечно малую величину dT . Тогда

$$\delta Q = CdT \quad (1.4)$$

$$\text{и } C = \frac{\delta Q}{dT} = (\lim \bar{C})_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \quad (1.5)$$

где C и \bar{C} – истинная и средняя молярная теплоемкости соответственно.

Молярная теплоемкость численно равна количеству теплоты, которую необходимо сообщить одному молю вещества для нагревания его на 1 К. Размерность молярной теплоемкости – Дж/моль·К. Изменение температуры зависит от того, поддерживается ли вещество при постоянном объеме или при постоянном давлении. Соответствующие теплоемкости обозначают:

$$\text{при } V = \text{const} \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} , \quad (1.6)$$

$$\text{при } P = \text{const} \quad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T} . \quad (1.7)$$

Для идеальных одноатомных газов $C_V = (3/2)R$, а для двухатомных газов – $C_P = (5/2)R$. Между молярной теплоемкостью идеальных газов при

постоянном объеме C_V и постоянном давлении C_p существует зависимость:

$$C_p - C_V = R. \quad (1.8)$$

Теплота как форма передачи энергии может быть преобразована в механическую, электрическую, энергию электромагнитного поля и т. п.; может носить дискретный, квантовый, волновой характер и переходить из одного вида в другой с сохранением энергии. Первое начало термодинамики гласит: «Когда система претерпевает превращение, алгебраическая сумма различных изменений энергии (теплообмена, совершаемой работы и т. д.) не зависит от способа превращения. Она зависит только от начального и конечного состояния». Закон Гесса – «закон постоянства сумм теплот реакций» по сути является законом сохранения энергии в химических реакциях. Закон Гесса касается количества теплоты, которое выделяется в химической реакции при постоянном (атмосферном) давлении. При таких условиях энергия, выделяющаяся в ходе реакции, частично может быть

превращена в работу $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$, если объем изменяется от V_1 до V_2 . Из

первого начала термодинамики следует, что теплота Q_p , выделяющаяся в реакции при постоянном давлении, составляет:

$$Q_p = - \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} p dV = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.9)$$

Функция состояния системы $H = U + pV$ называется *энтальпией* H , а теплота, выделяющаяся в химической реакции $Q_p = H_2 - H_1$, – разность конечного и начального значений функций состояний. С точки зрения равновесной термодинамики, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы: $Q_p = \Delta H$, а для реакции, протекающей при постоянном объеме, тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы: $Q_V = \Delta U$. Для экзотермических процессов $\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$, так как в термодинамике отрицательной считается теплота,

отданная системой в окружающую среду, а положительной – поглощенная системой из окружающей среды, то есть для эндотермических процессов $\Delta H > 0$ и $\Delta U > 0$.

Реальные химические процессы в промышленности или в лабораторной практике в большинстве случаев протекают в условиях постоянства давления, то есть при $P = \text{const}$ (главным образом при атмосферном давлении). Поэтому для химии и химической технологии изобарные процессы представляют больший интерес, чем изохорные ($V = \text{const}$).

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов реакции описывается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.10)$$

Если реакция протекает с участием только жидких и твердых веществ, то изменение объема в такой системе близко к нулю ($\Delta V = 0$). В таких процессах тепловой эффект реакции при постоянном давлении практически равен тепловому эффекту при постоянном объеме ($\Delta H = \Delta U$). Если в реакции участвуют газообразные вещества, подчиняющиеся законам идеальных газов, то при постоянной температуре и давлении:

$$p \Delta V = \Delta \nu RT, \quad (1.11)$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, равное разности между суммой числа молей продуктов реакции и суммой числа молей исходных веществ.

Таким образом, для реакций, протекающих с участием идеальных газов, соотношение между ΔH и ΔU можно выразить уравнением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT. \quad (1.12)$$

Важными термодинамическими характеристиками реакции, непосредственно связанными с направлением ее протекания и величиной константы равновесия, являются: изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) ΔG для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, и энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала) ΔF для реакций, протекающих при постоянном объеме и темпера-

туре. При равновесии $\Delta G=0$ и $\Delta F=0$ G и F достигают минимума. Термодинамические функции приводятся в виде их изменения (ΔG , ΔF , ΔH и т. д.).

Изменение энергии Гиббса или Гельмгольца характеризует максимальную работу процесса и равно разности между соответствующим тепловым эффектом и связанной энергией системы ($T\Delta S$): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, где ΔS – изменение энтропии при протекании химической реакции.

Стехиометрическое уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_i A'_i, \quad (1.13)$$

где A_i – химический символ участников реакции; ν_i – соответствующий стехиометрический коэффициент.

В сокращенном виде уравнение (1.13) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^i \nu_i A_i = \sum_{i=1}^i \nu'_i A'_i. \quad (1.14)$$

Тогда изменение какой-либо термодинамической характеристики реакции ΔY (ΔH , ΔS , ΔG и т. д.) можно рассчитать с помощью обобщенного уравнения:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu'_i Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu_i Y_i, \quad (1.15)$$

где Y'_i , Y_i – мольные значения термодинамических функций веществ, относящиеся к продуктам реакции и исходным реагентам.

Химическая реакция через некоторое время после ее начала приходит в равновесное состояние. В этом состоянии состав системы (концентрации или парциальные давления исходных веществ и продуктов) со временем не изменяется. Равновесное состояние химической реакции характеризуется константой равновесия. Практическое значение имеют константы равновесия, выраженные через парциальное давление K_p или концентрации K_c (более подробно о химическом равновесии см. в п. 1.4).

Если все вещества (исходные и конечные), участвующие в реакции (1.13), находятся в стандартном состоянии, то в этом случае уравнение изотермы реакции ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$) будет:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1.16)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса.

Из последнего уравнения $\ln K_p = -\Delta G_T^0 / RT$. Соответственно для процесса, протекающего при $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$, $\ln K_C = -\Delta F_T^0 / RT$.

Для неидеальных (реальных) систем концентрации участников реакции необходимо заменить активностью, а парциальные давления – летучестью.

Знание константы равновесия химической реакции позволяет рассчитать количественную сторону химического превращения, то есть количество веществ, вступающих в реакцию и образующихся в ходе ее протекания. Обычно степень полноты реакции, ее завершенности характеризуется степенью превращения одного из реагирующих веществ.

Степень превращения – это отношение количества вещества, вступившего в реакцию x , к исходному количеству этого вещества n_0 : $\eta = x/n_0$. Как видно из этого уравнения, степень превращения является своеобразным коэффициентом полезного действия реакции. Если химическая реакция заключается в распаде какого-либо вещества, степень превращения обычно именуется как *степень диссоциации*.

Степень превращения зависит от константы равновесия и от соотношения между исходными количествами реагентов. Конкретный вид связи между этими величинами определяется стехиометрией химической реакции.

1.2. Расчет теплового эффекта химической реакции. Закон Гесса

Расчеты тепловых эффектов химических реакций базируются на основном законе термохимии, сформулированном в 1840 г. русским ученым Г. И. Гессом. Тепловой эффект реакции (при $P=\text{const}$ и $V=\text{const}$) не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состоянием системы, то есть состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Закон Гесса играет важную роль в химической термодинамике, так как позволяет, зная тепловые эффекты одних химических реакций, рассчитывать тепловые эффекты других реакций, которые протекают с участием тех же соединений, что и первые. Исходными данными для расчета стандартного теплового эффекта химической реакции служат стандартные теплоты образования и сгорания веществ, участвующих в реакции.

Стандартной теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования одного моля соединения из простых веществ в их устойчивых состояниях при $T = 298,15$ К и стандартном давлении $P = 101,325$ кПа (1 атм.). Стандартные теплоты (энтальпии) образования обозначаются $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (*formation* – от англ. образование). Стандартные энтальпии образования простых веществ в их устойчивых модификациях (при стандартных условиях) принимаются равными нулю.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, два из которых позволяют вычислять тепловые эффекты химических реакций вида (1.13).

Первое следствие из закона Гесса позволяет рассчитывать стандартный тепловой эффект химической реакции, исходя из стандартных теплот образования веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^i \nu'_i (\Delta H_{f,298}^{\circ})'_i - \sum_{i=1}^i \nu_i (\Delta H_{f,298}^{\circ})_i, \quad (1.17)$$

где ν, ν' – стехиометрические коэффициенты при соответствующем реагенте или продукте реакции. Энтальпии образования в стандартных условиях соединений можно найти в таблицах термодинамических данных [38]. Энтальпия образования равна энтальпии разложения со знаком «минус». Вычисление стандартных тепловых эффектов реакций с участием органических соединений, можно проводить и по стандартным теплотам сгорания:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^i \nu_i (\Delta H_{cr,298}^{\circ})_i - \sum_{i=1}^i \nu'_i (\Delta H_{cr,298}^{\circ})'_i. \quad (1.18)$$

Стандартной теплотой сгорания ($\Delta H_{cr,298}^{\circ}$) называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов элементов, входящих в это соединение, отнесенный

к стандартным условиям ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$). При этом элементы С, Н, N, S, Cl и Br, входящие в состав соединений, окисляются, соответственно, до CO_2 , H_2O (ж.), N_2 , SO_2 , HCl и HBr . Теплоту сгорания обычно относят к одному молю исходного вещества.

Пересчет изменения термодинамического свойства реакции (теплового эффекта, энтропии и т.п.) с температуры $298,15 \text{ K}$ на любую другую температуру требует сведений о теплоемкостях веществ участников реакции. Так, зависимости теплового эффекта, энтропии и энергии Гиббса химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеют вид:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_P^O; \quad \left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta C_P^O}{T}; \quad \left[\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad (1.19)$$

где ΔC_P^O – изменение теплоемкости системы в ходе реакции, при $P = \text{const}$:

$$\Delta C_P^O = \sum \nu_{\text{кон}} C_P^{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} C_P^{\text{исх}}, \quad (1.20)$$

где $\nu_{\text{исх}}$, $\nu_{\text{кон}}$ – число молей исходного вещества и конечных продуктов;

$C_P^{\text{исх}}$, $C_P^{\text{кон}}$ – мольные теплоемкости исходных веществ и конечных продуктов.

Зависимость мольной теплоемкости вещества от температуры может быть выражена эмпирическим уравнением:

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + c' T^{-2} + d_i T^3. \quad (1.21)$$

При вычислении правой части уравнения (1.21) для реакции нужно сгруппировать выражения, содержащие a_i , b_i , c_i , и рассчитать приращения:

$$\left. \begin{aligned} \Delta a &= \sum \nu_{\text{кон}} a_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} a_{\text{исх}}; & \Delta b &= \sum \nu_{\text{кон}} b_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} b_{\text{исх}}; \\ \Delta c &= \sum \nu_{\text{кон}} c_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} c_{\text{исх}}; & \Delta c' &= \sum \nu_{\text{кон}} (c')_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} (c')_{\text{исх}}; \\ \Delta d &= \sum \nu_{\text{кон}} d_{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} d_{\text{исх}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

Тогда уравнение (1.19) для теплового эффекта реакции приобретает вид:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H^0)}{\partial T} \right] = \Delta C_{p_i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \Delta d T^3. \quad (1.23)$$

После интегрирования имеем:

$$\Delta H^0_T = I_1 + \Delta a T + \Delta b T^2/2 + \Delta c T^3/3 - \Delta c' T^{-1} + \Delta d T^4/4. \quad (1.24)$$

На основе значений стандартных величин можно рассчитать энтальпию реакции ΔH°_{298} при температуре $T=298$ К. Подстановкой в уравнение (1.24) значения ΔH°_{298} вместо ΔH°_T и $T=298$ К можно определить постоянную интегрирования I_1 и рассчитать энтальпию реакции по уравнению (1.24) при любой произвольной температуре (где действительно уравнение 1.21).

Изменение энергии Гиббса во время реакции определяется уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_T = I_1 - \Delta a T \ln T - \Delta b T^2/2 - \Delta c T^3/6 - \Delta c'/2 T - \Delta d T^4/12 + I_2 T. \quad (1.25)$$

Если известно изменение энергии Гиббса ΔG°_{298} (298 К, 1 атм) во время реакции, то, используя в уравнении (1.25) ΔG°_{298} и $T=298$ К, можно рассчитать постоянную интегрирования I_2 .

Если нет расчетных значений ΔG°_{298} , но известно значение изменения энтропии в стандартных условиях ΔS°_{298} , то расчет первого может быть произведен по уравнению:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T, \quad (1.26)$$

где значение ΔS°_T на основании (1.25) может быть вычислено по уравнению (1.27):

$$\Delta S^{\circ}_T = I_3 + \Delta a \ln T + \Delta b T + \Delta c T^2/2 - \Delta c' T^2/2 + \Delta d T^3/3. \quad (1.27)$$

Величина I_3 рассчитывается, подставляя ΔS°_{298} и $T=298$ К в уравнение (1.27).

Постоянная интегрирования I_2 на основании уравнений (1.24 – 1.27) равна:

$$I_2 = \Delta a - I_3, \quad (1.28)$$

и может быть использована для оценки точности выбора значений ΔC°_{298} , ΔH°_{298} , ΔS°_{298} с использованием методов расчета с различными приближениями. Эти вычисления целесообразно проводить с использованием электронных таблиц [37].

Константа равновесия K_p связана с термодинамическими функциями, в частности, с энтальпией реакции ΔH°_T и энтропией реакции ΔS°_T :

$$- RT \ln K_p = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_T, \quad (1.29)$$

где ΔG°_T – изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции (энергия Гиббса).

Из уравнения (1.19) следует, что знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком ΔC_p^o ; при $\Delta C_p^o > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры; при $\Delta C_p^o < 0$ уменьшается и, наконец, при $\Delta C_p^o = 0$ он не зависит от температуры.

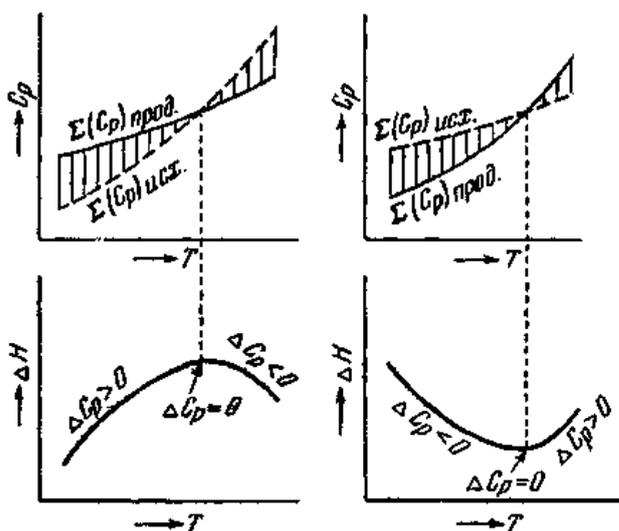


Рис. 1. Зависимость изменения теплоемкости ΔC_p^o в результате химической реакции и зависимость ΔH_T^o химической реакции от температуры T

Зависимость изменения ΔH от температуры обусловлена характером изменения ΔC_p^o от T. На рис.1.1 схематически изображены все случаи, кроме тех, когда кривые $\sum (\nu C_p^o)^{исх}$ и $\sum (\nu C_p^o)^{прод}$ расположены эквидистантно, вследствие чего ΔH является линейной функцией температуры.

Экстремумы на кривых ΔH -T наблюдаются сравнительно редко, если интервалы выбранных температур не очень вели-

ки. Однако сама возможность появления экстремума служит указанием на недопустимость значительной экстраполяции температурной зависимости теплового эффекта за пределы опытных данных или гарантированной точности.

Интегрирование уравнения (1.19), выражающего зависимости $\Delta H_T^o = f(T)$, с использованием определенного интеграла позволяет получить уравнение Кирхгофа в интегральной форме, которое можно применить для расчета теплового эффекта при конкретной температуре:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT . \quad (1.30)$$

Если внутри рассматриваемого интервала температур один или несколько участников реакции испытывают фазовые превращения, температурный интервал разбивают на несколько частей:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{превр.}}} \Delta C_p' dT \pm \nu \Delta H_{\text{превр}} + \int_{T_{\text{превр.}}}^T \Delta C_p'' dT \quad (1.31)$$

В каждую алгебраическую сумму $\Delta C_p'$ и $\Delta C_p''$ входят теплоемкости тех фаз, которые устойчивы в данном интервале температур. Теплота превращения (теплота фазового перехода) $\Delta H_{\text{превр}}$ берется со своим или противоположным знаком в зависимости от принадлежности к продукту реакции или исходному веществу.

Аналитическое вычисление теплового эффекта по уравнению (1.32) можно осуществить с учетом трех приближений.

По *первому приближению* полагают, что $\Delta C_p = 0$. Учитывая (1.30), получается:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 \quad (1.32)$$

По *второму приближению* считают, что $\Delta C_p^0 = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$, тогда

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta C_{p,298}^0 (T - 298), \quad (1.33)$$

где $\Delta C_{p,298}^0$ определяют по уравнению (1.22).

Для точных расчетов (*третье приближение*) полагают, что $\Delta C_p = f(T)$. Зависимости теплоемкости веществ от температуры удовлетворительно описываются степенными рядами вида:

$$\text{для неорганических веществ} - C_p^0 = a + bT + c'T^2; \quad (1.34)$$

$$\text{для органических веществ} - C_p^0 = a + bT + cT^2, \quad (1.35)$$

где a, b, c, c' – эмпирически найденные для каждого вещества коэффициенты. Причем, если среди участников химической реакции присутствуют неорганические и органические вещества, то степенной ряд записывают в виде:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2, \quad (1.36)$$

где $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ рассчитывают по уравнениям вида (1.22). Тогда уравнение (1.19) для определенного интервала температур примет вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (1.37)$$

Представляет интерес расчет тепловых эффектов химических реакций, при наличии фазовых превращений в интервале температур от 298К до Т, с помощью функций $(H_T^o - H_{298}^o)$, которые вычислены при различных температурах и результаты сведены в справочные таблицы [7, 28]. При этом решение задачи для конкретного интервала температур значительно упрощается:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta(H_T^o - H_{298}^o), \quad (1.38)$$

$$\Delta(H_T^o - H_{298}^o) = \sum_{i=1}^i \nu_i'(H_T^o - H_{298}^o)' - \sum_{i=1}^i \nu_i(H_T^o - H_{298}^o). \quad (1.39)$$

Помимо этого, в справочной литературе [7] величины $\bar{C}_{P,298 \div T}^o$ – средней изобарной (P = 101,325 кПа) теплоемкости в интервале температур от 298 до Т для некоторых веществ приведены с учетом фазовых превращений. Применение этих величин для приближенных расчетов позволяет получить уравнение:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta \bar{C}_{P,298 \div T}^o (T - 298). \quad (1.40)$$

Итак, при вычислении изменения энтальпии, энтропии, стандартной энергии Гиббса и константы равновесия по приведенным выше уравнениям необходимо знать для каждого реагента и продукта реакции:

- стандартную теплоту образования или сгорания $(\Delta H_{f,298}^o; \Delta H_{CG,298}^o)$;
- стандартную энтропию (S_{298}^o) ;
- температурную зависимость теплоемкости $C_p = f(T)$.

Следует отметить, что на практике dH определяют с применением теплоемкости ($dH=CdT$), поэтому точность термодинамических расчетов опирается на точность определения величины теплоемкости и аналитической зависимости изменения теплоемкости в различных интервалах температур. Необходимый численный материал, на котором основываются термохимические расчеты, обычно представляется в термохимических и термодина-

мических таблицах, в виде диаграмм, а также может быть вычислен с помощью эмпирических, полуэмпирических методов и пакетов прикладных программ [39, 40, 41].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$ при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$; $P = 101,325 \text{ кПа}$) с учетом агрегатного состояния веществ. Каким будет тепловой эффект указанной реакции, если она протекает при 298 K в автоклаве при постоянном объеме?

Решение. Для нахождения ΔH_{298}° данной реакции можно воспользоваться уравнениями (1.17) или (1.18). В справочнике [6] найдем соответствующие величины $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и $\Delta H_{c2,298}^{\circ}$ и представим в таблице.

Термодинамические свойства веществ

Термодинамические свойства	CH_4	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	CO	H_2
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	-74,85	-285,83	-110,53	0
$\Delta H_{c2,298}^{\circ}$, кДж/моль	-890,31	0	-282,92	-285,83*

Примечание. * – $\Delta H_{c2,298}^{\circ}$, для водорода равна $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ жидкой воды.

Воспользовавшись первым следствием из закона Гесса по формуле (1.17), получим:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [3 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2) + 1 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO})] - [1 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4) + 1 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] = (3 \cdot 0 - 1 \cdot 110,53) - (-285,83 \cdot 1 - 74,85 \cdot 1) = 250,15 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем эту же величину по формуле (1.18), выражающей второе следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [1 \cdot \Delta H_{c2,298}^{\circ}(\text{CH}_4) + 1 \cdot \Delta H_{c2,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [1 \cdot \Delta H_{c2,298}^{\circ}(\text{CO}) + 3 \cdot \Delta H_{c2,298}^{\circ}(\text{H}_2)] = (-890,31 + 0) - (-282,92 - 3 \cdot 285,83) = 250,10 \text{ кДж}.$$

Зная тепловой эффект реакции при постоянном давлении, определим тепловой эффект при постоянном объеме по уравнению (1.12):

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta \nu RT$$

Изменение числа молей газообразных участников реакции: $\Delta \nu = 4 - 1 = 3$.

$$\Delta U_{298} = 250,15 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 242,72 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Пример 2. Определить стандартную теплоту образования глицерина $C_3H_8O_3$, используя справочные данные для теплоты сгорания и образования.

Решение. Из определения теплоты образования следует, что $\Delta H_{f,298}^{\circ}(C_3H_8O_3)$ есть тепловой эффект реакции:



Из уравнения (1.8)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ}(C_3H_8O_3) = 3 \cdot \Delta H_{c,298}^{\circ}(C) + 4\Delta H_{c,298}^{\circ}(H_2) - \Delta H_{c,298}^{\circ}(C_3H_8O_3^{\text{ж}})$$

Теплоты сгорания простых веществ при стандартных условиях численно равны стандартной теплоте образования продукта сгорания, то есть для реакций



из справочника [6, табл. 44, с. 75, 77] находим

$$\Delta H_{c,298}^{\circ}(H_2) = \Delta H_{f,298}^{\circ}(H_2O^{\text{ж}}) = -241,81 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{c,298}^{\circ}(C) = \Delta H_{f,298}^{\circ}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоты сгорания органических веществ в стандартных условиях приведены в [6, табл. 30, с. 45]: $\Delta H_{c,298}^{\circ}(C_3H_8O_3^{\text{ж}}) = -1661,05 \text{ кДж/моль}$.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f,298}^{\circ}(C_3H_8O_3^{\text{ж}}) = \\ &= [3 \cdot (-393,51) + 4 \cdot (-285,83)] - (-1661,05) = -662,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По справочным данным эта величина равна -668,60 кДж/моль.

Пример 3. Для химической реакции $CH_3OH^{(г)} + \frac{3}{2}O_2^{(2)} = CO_2^{(г)} + 2H_2O^{(г)}$

вывести аналитические зависимости теплового эффекта от температуры для случаев:

$$1) \Delta C_P^{\circ} = const = \Delta C_{P,298}^{\circ}; \quad 2) \Delta C_P^{\circ} = f(T).$$

Рассчитать тепловой эффект при $T=500\text{K}$. Необходимые для расчета справочные данные приведены в таблице.

Термодинамические свойства веществ

Вещества	ν	$H_{f,298}^{\circ}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$C_{P,298}^{\circ}$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$				Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	
CO ₂	1	-393,51	37,13	44,14	9,04	-8,54	-	298-2500
H ₂ O	2	-241,81	33,56	30,00	10,71	0,33	-	298-2500
CH ₃ OH	1	-201,00	43,90	15,28	105,2	-	-31,04	298-1000
O ₂	3/2	0	29,36	31,46	3,39	-3,77	-	298-3000

Решение. В соответствии с уравнением Кирхгофа: $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$, находим тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях по уравнению (1.17):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \sum_{i=1}^i (\nu \Delta H_{f,298}^{\circ})_i' - \sum_{i=1}^i (\nu \Delta H_{f,298}^{\circ})_i = \\ &= \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{3}{2} \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) \\ \Delta H_{298}^{\circ} &= -393,51 + 2 \cdot (-241,81) - (-201,00) - \frac{3}{2} \cdot 0 = -676,13 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Знак минус перед тепловым эффектом означает, что тепло выделяется в результате реакции.

Находим изменение теплоемкости по уравнению (1.23):

$$\begin{aligned} \Delta C_{P,298}^{\circ} &= [C_{P,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2C_{P,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - [C_{P,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) + \frac{3}{2}C_{P,298}^{\circ}(\text{O}_2)]; \\ \Delta C_{P,298}^{\circ} &= 37,13 + 2 \cdot 33,56 - 43,90 - \frac{3}{2} \cdot 29,36 = 16,31 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Тогда, согласно второму приближению, имеем:

$$\Delta H_T^{\circ} = -676,13 \cdot 10^3 + \int_{298}^T 16,31 \cdot dT = -676,13 \cdot 10^3 + 16,31(T - 298)$$

После преобразований получаем для данной реакции аналитическую зависимость $\Delta H = f(T)$: $\Delta H_T = -680,99 \cdot 10^3 + 16,31T$.

Определяем тепловой эффект реакции при $T = 500 \text{ K}$:

$$H_{500} = -680,99 \cdot 10^3 + 16,31 \cdot 500 = -672,84 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Определим тепловой эффект по третьему приближению. Находим изменение теплоемкости в виде уравнения:

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2,$$

где $\Delta a = \sum_{i=1}^i (v_i a_i)'_{\text{кон.}} - \sum_{i=1}^i (v_i a_i)_{\text{исх.}}$ $\Delta b = \sum_{i=1}^i (v_i b_i)'_{\text{кон.}} - \sum_{i=1}^i (v_i b_i)_{\text{исх.}}$ и так далее.

Необходимо учитывать, что в таблицах даны величины $b \cdot 10^3$, $c' \cdot 10^5$, $c \cdot 10^6$. Тогда сами величины коэффициентов определяются как $b = x \cdot 10^{-3}$, $c' = x \cdot 10^5$, $c = x \cdot 10^{-6}$, где x – значение соответствующей величины коэффициента, приведенной в таблице.

$$\Delta a = (44,14 + 2 \cdot 30) - (15,28 + \frac{3}{2} \cdot 31,46) = 41,67;$$

$$\Delta b = -79,82 \cdot 10^{-3}; \Delta c = 31,04 \cdot 10^{-6}; \Delta c' = -2,23 \cdot 10^5.$$

Таким образом, для данной реакции уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры будет:

$$\Delta C_p^o = 41,67 - 79,82 \cdot 10^{-3} T + 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,23 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Подставляя полученную зависимость в уравнение Кирхгофа и интегрируя в пределах от 298 до T ($T \leq 1000 \text{ K}$), получим:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^o &= \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o \cdot dT = \\ &= \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T (41,67 - 79,82 \cdot 10^{-3} T + 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,23 \cdot 10^5 T^{-2}) = \\ &= -676,13 \cdot 10^3 + 41,67 (T - 298) - 1/2 \cdot 79,82 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2) + \\ &+ 1/3 \cdot 31,03 \cdot 10^{-6} (T^3 - 298^3) + 2,23 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -686,023 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{2,23 \cdot 10^5}{T} \end{aligned}$$

Для температуры 500K: $\Delta H_{500}^o = -673,43 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$

Используя выведенную аналитическую зависимость $\Delta H_T^0 = f(T)$, можно рассчитать тепловой эффект реакции при различных температурах, необходимо только помнить, что выведенное уравнение $\Delta C_p = f(T)$ действительно в том интервале температур, для которого справедливы эмпирические коэффициенты a, b, c, c' (для данного примера 298–1000 К).

Пример 4. Определить тепловой эффект реакции $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при 700 К и $1,0133 \cdot 10^5$ н/м².

Решение. В справочной литературе [6, табл. 33] находим термодинамические свойства участников реакции в стандартных условиях и записываем их в виде таблицы.

Термодинамические свойства веществ

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NaOH-α	тв	-426,35	64,43	7,34	125,00	13,38	298-566
NaOH	ж	-	-	89,58	-5,86	-	595-1000
Na ₂ CO ₃ -α	тв	-1130,8	138,80	70,63	135,60	-	298-723
CO ₂	г	-393,51	213,66	44,14	9,04	-8,54	298-2500
H ₂ O	г	-241,81	188,72	30,00	10,71	0,33	298-2500

В соответствии с уравнением:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{NaOH}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = -1130,80 - 241,81 + 2 \cdot 426,35 + 393,51 = -126,4 \text{ кДж}.$$

Для пересчета термодинамической характеристики реакции с температуры 298 К на температуру 700 К необходимо учесть, что в этом интервале температур NaOH испытывает фазовое превращение:

$$T_{пл.} = 595 \text{ К}, \quad \text{NaOH}_{-\alpha} \rightarrow \text{NaOH}^{(ж)}; \quad \Delta H_{пл.}^0 = 6,36 \text{ кДж/моль}.$$

Для определения температурного прироста термодинамических функций используем сведения о теплоемкости участников реакции (см. таблицу). Для определения энтальпии реакции при 700 К применим уравнение (1.21):

$$\Delta H_{700}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{595} \Delta C_P' \cdot dT - 2\Delta H_{пл.}^{\circ} + \int_{595}^{700} \Delta C_P'' \cdot dT$$

Рассчитываем изменение теплоемкости ΔC_P° :

$$\Delta C_P^{\circ} = C_P^{\circ}(Na_2CO_3) + C_P^{\circ}(H_2O) - 2C_P^{\circ}(NaOH) - C_P^{\circ}(CO_2)$$

Необходимо отметить, что в каждом интервале используется теплоемкость тех фаз, которые устойчивы в данном интервале температур. Таким образом, для $T = 298-595$ К:

$$\begin{aligned} \Delta C_P^{\circ'} &= C_P^{\circ}(Na_2CO_3) + C_P^{\circ}(H_2O) - 2C_P^{\circ}(NaOH^{мс.}) - C_P^{\circ}(CO_2) = \\ &(70,63 + 135,6 \cdot 10^{-3} T) + (30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}) - \\ &- 2(7,34 + 125,00 \cdot 10^{-3} T + 13,38 \cdot 10^5 T^{-2}) - (44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - \\ &- 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}) = 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

Для $T = 595-700$ К:

$$\begin{aligned} \Delta C_P^{\circ''} &= C_P^{\circ}(Na_2CO_3) + C_P^{\circ}(H_2O) - 2C_P^{\circ}(NaOH^{жс.}) - C_P^{\circ}(CO_2) = \\ &(70,63 + 135,6 \cdot 10^{-3} T) + (30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}) - \\ &- 2(7,34 + 125,00 \cdot 10^{-3} T + 13,38 \cdot 10^5 T^{-2}) - (44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - \\ &- 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}) = 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения ΔC_P в интегралы и используя H_{298}° для стандартных условий, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{700}^{\circ} &= -126400 + \int_{298}^{595} (41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2}) dT - \\ &- 2 \cdot 6360 + \int_{298}^{700} (-122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + 8,87 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = -147622 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Пример 5. Оценить тепловой эффект химической реакции, рассмотренной в примере 4, при 700 К и стандартном давлении с помощью таблиц функций ($H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$).

Решение. Напомним, что если в рассматриваемом интервале температур участники реакции претерпевают фазовые превращения, то приближенный расчет можно осуществить по уравнению (1.40).

Из справочника [7, с. 130 или 8, с. 474] находим высокотемпературные составляющие энтальпии $H_T^o - H_{298}^o$ (см. таблицу), а тепловой эффект реакции в стандартных условиях используем из предыдущего примера ($\Delta H_{298}^o = -126,4$ кДж).

Высокотемпературные составляющие энтальпии

Вещество	NaOH-α	Na ₂ CO ₃ -α	CO ₂ ^G	H ₂ O ^G
$H_{700}^o - H_{298}^o$, кДж / моль	42,748	58,155	17,782	14,226

$$\Delta(H_{700}^o - H_{298}^o) = 58,155 + 14,226 - 2 \cdot 42,748 - 17,782 = -30,897 \text{ кДж}$$

$$\text{и окончательно имеем } \Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \Delta(H_T^o - H_{298}^o)$$

$$H_{700}^o = -126,400 - 30,897 = -157,297 \text{ кДж}.$$

1.3. Расчет изменения энтропии и энергии Гиббса реакции

Исходя из основного уравнения второго закона термодинамики, необходимо учитывать, что:

- только в изолированной системе энтропия как функция состояния определяет направленность процесса и состояние равновесия независимо от характера процесса;

- в неизолированных (реальных) системах при соответствующих условиях направленность процессов, их состояние равновесия и движущая сила процесса определяется с помощью термодинамических потенциалов: G – энергия Гиббса ($p = \text{const}; T = \text{const}$); F – энергия Гельмгольца; ($V = \text{const}; T = \text{const}$); U – внутренняя энергия ($V = \text{const}; S = \text{const}$); H – энтальпия ($p = \text{const}; S = \text{const}$).

Все термодинамические потенциалы являются свойствами системы при любых условиях, но направленность процессов они определяют только при постоянстве соответствующих двух параметров. На практике большинство процессов протекает при $p, T = \text{const}$ или $V, T = \text{const}$. Таким об-

разом, в этих условиях изменение энергии Гиббса (ΔG) или энергии Гельмгольца (ΔF) характеризует максимальную работу процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.41)$$

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии, вычисленными при помощи постулата Планка и сведенными в справочные таблицы, например [6, 7].

В справочниках, как правило, энтропия дается для стандартных условий: S_{298}^o . Стандартное значение энтропии при температуре T обозначается S_T^o . Изменение энтропии химической реакции в стандартных условиях подсчитывается:

$$\Delta S_{298}^o = \sum_{i=1}^i (\nu S_{298}^o)_i' - \sum_{i=1}^i (\nu S_{298}^o)_i. \quad (1.42)$$

Пересчет ее с температуры 298 К на любую другую осуществляется по формуле:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P^o}{T} \cdot dT \quad (1.43)$$

При наличии фазового перехода интервал интегрирования разбивается на отдельные участки:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_{\phi.n.}} \frac{\Delta C_P^o}{T} \cdot dT \pm \nu \cdot \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}} + \int_{T_{\phi.n.}}^T \frac{\Delta C_P^{o''}}{T} dT, \quad (1.44)$$

где $\Delta S_{\phi.n.} = \Delta H_{\phi.n.} / T_{\phi.n.}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Определить изменение энтропии химической реакции $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при 500 К и 700 К и давлении, равном $1,0133 \cdot 10^5$ н/м².

Решение. В справочной литературе [6] находим необходимые термодинамические данные участников реакции в стандартных условиях и записываем их в виде таблицы.

Термодинамические свойства веществ

Вещество	Фазовое состояние	S_{298}° , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Коэффициенты уравнения, $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NaOH-α	тв	64,43	7,34	125,00	13,38	298-566
NaOH	ж	-	89,58	-5,86	-	595-1000
Na ₂ CO ₃ -α	тв	138,80	70,63	135,60	-	298-723
CO ₂	г	213,66	44,14	9,04	-8,54	298-2500
H ₂ O	г	188,72	30,00	10,71	0,33	298-2500

В соответствии с уравнением (1.42) при стандартных условиях изменение энтропии химической реакции равно:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - 2S_{298}^{\circ}(\text{NaOH}) - S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = \\ &= 138,80 + 188,72 - 2 \cdot 64,43 - 213,66 = -15,00 \text{ Дж / К}. \end{aligned}$$

Для пересчета изменения энтропии реакции с температуры 298 К на температуру 500 К воспользуемся уравнением (1.41).

Изменение теплоемкости ΔC_p° рассчитываем в соответствии с уравнением (1.37), если $\Delta C_p^{\circ} = f(T)$, то для температурного интервала 298–595 К.

$$\begin{aligned} \Delta C_p^{\circ} &= C_p^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - 2C_p^{\circ}(\text{NaOH}) - C_p^{\circ}(\text{CO}_2) = \\ &= 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

Подставляя полученную зависимость в уравнение (1.43) и используя ΔS_{298}° для стандартных условий, получаем

$$\Delta S_{500}^{\circ} = -15,0 + \int_{298}^{500} [(41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2}) / T] dT = -22,62 \text{ Дж / К}.$$

Для пересчета термодинамической характеристики реакции с температуры 298 К на температуру 700 К необходимо учесть, что в этом интервале температур NaOH испытывает фазовое превращение:



Для определения температурного прироста термодинамических функций используем сведения о теплоемкости участников реакции, учитывая,

что в каждом интервале используется теплоемкость тех фаз, которые устойчивы в данном интервале температур.

Таким образом, для $T = 298\text{--}596\text{ K}$:

$$\Delta C_p^{\circ'} = 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2} \quad ;$$

для $T = 595\text{--}700\text{ K}$ (см. пример 4)

$$\begin{aligned} \Delta C_p^{\circ''} &= C_p^{\circ}(Na_2CO_3) + C_p^{\circ}(H_2O) - 2C_p^{\circ}(NaOH^{ж}) - C_p^{\circ}(CO_2) = \\ &= -122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + 8,87 \cdot 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

Подставляем в уравнение (1.44):

$$\begin{aligned} \Delta S_{700}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{595} \frac{\Delta C_p^{\circ'}}{T} dT - 2 \cdot \frac{\Delta H_{п.л.}^{\circ}}{T_{п.л.}} + \int_{595}^{700} \frac{\Delta C_p^{\circ''}}{T} dT = \\ &= -15,0 + \int_{298}^{595} [(41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - 17,89 \cdot 10^5 T^{-2}) / T] dT - \\ &\quad - 2(6360 / 595)^{298} + \int_{595}^{700} [(-122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + 8,87 \cdot 10^5 T^{-2}) / T] dT = \\ &= -38 \text{ Дж / К}. \end{aligned}$$

Значение теплоты плавления для исходных реагентов берется со знаком минус.

1.3.1. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса

В изолированных системах, как уже отмечалось ранее, критерием направления процесса является энтропия.

В открытых системах о направлении процесса и равновесии в системе при $P, T = \text{const}$ судят по изменению энергии Гиббса (процесс идет в открытом аппарате), а при $V, T = \text{const}$ – по изменению энергии Гельмгольца (процесс протекает в автоклаве).

Термодинамическая возможность реакции определяется знаком изменения энергии Гиббса ($P, T = \text{const}$) или энергии Гельмгольца ($V, T = \text{const}$). Используя данные, приводимые в справочниках, по термодинамическим свойствам веществ можно рассчитать стандартное изменение этих

функций (ΔG° , ΔF°) по уравнению (1.15). В принципе эту характеристику можно использовать для оценки термодинамической вероятности реакции.

Если в справочнике приводятся значения стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала, то вопрос о возможном протекании химической реакции можно решить, используя уравнение:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_{i=1}^i (\nu \Delta G_{f,298}^\circ)_{\text{продукты}} - \sum_{i=1}^i (\nu \Delta G_{f,298}^\circ)_{\text{реагенты}}. \quad (1.45)$$

При $\Delta G^\circ < 0$ реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении (слева направо); при $\Delta G^\circ > 0$ реакция самопроизвольно будет проходить только в обратном направлении, кроме того, ΔG° позволяет определить главную термодинамическую характеристику реакции – константу химического равновесия, а через нее выход любого продукта реакции.

Расчет константы равновесия можно осуществить по стандартному значению изменения энергии Гиббса на основании уравнения изотермы реакции (1.16). Для вычисления изменения стандартной энергии Гиббса можно воспользоваться энтропийным методом расчета или методом Темкина-Шварцмана.

1.3.2. Энтропийный метод расчета изменения энергии Гиббса

В основе этого метода лежит известное термодинамическое уравнение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ. \quad (1.46)$$

Исходными данными для расчета служат $\Delta H_{f,298}^\circ$, ΔS_{298}° и теплоемкости веществ, участвующих в реакции. Вначале по формулам (1.17) и (1.30) определяют тепловой эффект и изменение энтропии реакции в стандартных условиях. Далее по уравнениям (1.42) и (1.43) производят перерасчет этих величин с температуры 298 К на любую температуру. Если в исследуемом интервале температур участники реакции претерпевают фазовые превращения, то интервал интегрирования разбивается на отдельные участки в

соответствии с выражениями (1.31) и (1.44). Расчет изменения энергии Гиббса можно провести в трех приближениях.

В первом приближении полагают, что $\Delta C_p^o = 0$, тогда

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o.$$

Использование этого уравнения дает удовлетворительные результаты, если ΔC_p^o в реакции невелико, что имеет место при небольшой степени превращения или невысоком содержании реагентов в газовой смеси (большое содержание инертных примесей).

Во втором приближении полагают, что $\Delta C_p^o = const = \Delta C_{p,298}^o$, тогда

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o + \Delta C_{p,298}^o \left[T - 298 - T \ln \left(\frac{T}{298} \right) \right].$$

Второе приближение энтропийного метода в литературе известно под названием приближения Улиха, который придал последней формуле вид:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o - \Delta C_{p,298}^o \cdot T \cdot f(T). \quad (1.47)$$

Значения функции Улиха

T, К	T · f(T)						
298	0,00	1000	508,30	1700	1557,48	2400	2903,65
400	15,69	1100	634,16	1800	1734,45	2500	3114,27
500	56,65	1200	769,12	1900	1916,97	2600	3328,89
600	117,74	1300	912,42	2000	2104,7	2750	3547,35
700	195,58	1400	963,43	2100	2297,55	2800	3769,53
800	287,76	1500	1221,58	2200	2495,10	2900	3995,27
900	392,46	1600	1386,40	2300	2697,20	3000	4224,46

Решение задачи с применением третьего приближения рассмотрено в примере 2.

1.3.3. Метод Темкина-Шварцмана

Если в рассматриваемом интервале температур вещества, участвующие в реакции, не испытывают фазовых превращений, расчет энтропийным методом значительно облегчают вспомогательные таблицы, составленные М. А. Темкиным и Л. А. Шварцманом. Если теплоемкость веществ, участвующих в реакции, выражена с помощью уравнений (1.36) и (1.37), то

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c'), \quad (1.48)$$

где Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – алгебраические суммы коэффициентов в температурном ряду теплоемкости реакции, вычисленные в соответствии с формулой (1.25), а величины M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} для различных температур рассчитаны и приведены в справочной литературе [6].

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Возможен ли процесс получения анилина из хлорбензола и аммиака по уравнению $C_6H_5Cl^{(ж)} + NH_3^{(г)} = C_6H_5NH_2^{(ж)} + HCl^{(г)}$, если известны стандартные изменения изобарного потенциала образования веществ, входящих в данную реакцию?

Решение. Из справочника [6] находим стандартные изменения изобарного потенциала образования веществ, входящих в данную реакцию. Для расчета ΔG° используем уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta G_{f,298}^{\circ}(C_6H_5NH_2) + \Delta G_{f,298}^{\circ}(HCl) - \Delta G_{f,298}^{\circ}(C_6H_5Cl) - \\ &- \Delta G_{f,298}^{\circ}(NH_3) = 153,10 - 95,28 + 16,63 - 198,40 = -123,95 \text{ кДж} < 0 \end{aligned}$$

Следовательно, данная реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при стандартных условиях.

Пример 2. Определить стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 500 К для реакции $2H_2^{(г)} + CO^{(г)} = CH_3OH^{(г)}$ с помощью трех приближений.

Решение. Расчет ведется энтропийным методом (исходные данные приведены в таблице).

Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$				Температурный интервал
			a	b·10 ³	c·10 ⁶	c'·10 ⁻⁵	
H ₂	0	130,52	27,28	3,26	-	0,5	298-3000
CO	-110,53	197,55	28,41	4,10	-	-0,46	298-2500
CH ₃ OH	-201,00	239,76	15,28	105,2	-31,04	-	298-1000

Сначала определяем термодинамические характеристики реакции в стандартных условиях. Тепловой эффект реакции при 298 К рассчитываем по уравнению:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}^{\circ}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CO}^{\circ}) = \\ &= -201,00 - (-110,53) = -90,47 \text{ кДж} = -90470 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Изменение энтропии реакции при 298 К определяем по уравнению:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}^{\circ}) - 2S_{298}^{\circ}(\text{H}_2^{\circ}) - S_{298}^{\circ}(\text{CO}^{\circ}) = \\ &= 239,76 - 2 \cdot 130,52 - 197,55 = -218,83 \text{ Дж / К}\end{aligned}$$

Первое приближение. Полагаем $\Delta C_p^{\circ} = 0$, тогда

$$\begin{aligned}\Delta H_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ}; \quad \Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ}; \\ \Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = -90470 - 500(-218,83) = 18945 \text{ Дж}\end{aligned}$$

$\Delta G_T^{\circ} > 0$, то есть реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении.

Второе приближение. Для расчета во втором приближении надо подсчитать алгебраическую сумму теплоемкостей для 298 К:

$$\begin{aligned}\Delta C_{p,298}^{\circ} &= 44,13 - (2 \cdot 28,83 + 29,14) = -42,67 \text{ Дж / К}, \text{ тогда} \\ \Delta H_{500}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ}(500 - 298) = -90470 - 42,67 \cdot 202 = -99089 \text{ Дж}, \\ \Delta S_{500}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} \ln(500 / 298) = -218,83 - 42,67 \ln 500 / 298 = \\ &= -240,90 \text{ Дж / К}\end{aligned}$$

Таким образом, во втором приближении

$$\Delta G_{500}^{\circ} = \Delta H_{500}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{500}^{\circ} = -99089 - 500(-240,90) = 21361 \text{ Дж}.$$

К этому результату можно было бы прийти более коротким путем, используя формулу и значение функции Улиха для 500 К (56,65), найденное по таблице:

$$\Delta G_{500}^{\circ} = -90470 - 500(218,83) - (-42,67) \cdot 56,65 = 21361 \text{ Дж}.$$

Третье приближение. С помощью формулы (1.25) рассчитываем для реакции изменение теплоемкости ΔC_p как функцию температуры, используя для каждого вещества соответствующий температурный ряд (см. пример 3):

$$\Delta C_p^o = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^{-2} =$$

$$= -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T + 0,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/К},$$

где, например,

$$\Delta a = \sum_{i=1}^i (va_i)'_i - \sum_{i=1}^i (va)_i = 15,28 - 28,41 - 2 \cdot 27,28 = -67,69$$

$$\Delta b = 94,58 \cdot 10^{-3}; \Delta c' = 0,54 \cdot 10^5; \Delta c = -31,04 \cdot 10^{-6}, \text{ тогда:}$$

$$\Delta H_{500}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{500} \Delta C_p^o dT = -90470 + \int_{298}^{500} (-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - 0,54 \cdot 10^5 T^{-2} -$$

$$-31,04 \cdot 10^{-6}T^2) dT = -97440,4 \text{ Дж},$$

$$\Delta S_{500}^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p^o}{T} dT =$$

$$= -218,83 + \int_{298}^{500} \left(-\frac{67,69}{T} + \frac{94,58 \cdot 10^{-3}T}{T} + \frac{0,54 \cdot 10^5 T^{-2}}{T} - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}T^2}{T} \right) dT =$$

$$= -237,07 \text{ Дж/К}$$

$$\text{Следовательно, } \Delta G_{500}^o = -97440,40 - 500(-237,07) = 21094 \text{ Дж}.$$

Расчет изменения энергии Гиббса для рассматриваемой реакции можно провести методом Темкина-Шварцмана. Согласно уравнению (1.48):

$$\Delta G_{500}^o = \Delta H_{298}^o - 500\Delta S_{298}^o - 500(M_o\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c').$$

Для $T = 500 \text{ К}$ по справочнику [6] находим $M_o = 0,1133$; $M_1 = 0,0407 \cdot 10^3$; $M_2 = 0,0140 \cdot 10^6$; $M_{-2} = 0,09116 \cdot 10^{-5}$.

Для рассматриваемой реакции $\Delta a = -67,69$; $\Delta b = 94,58 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c' = 0,54 \cdot 10^5$; $\Delta c = -31,04 \cdot 10^{-6}$, следовательно,

$$\Delta G_{500}^o = -90470 - 500(-218,83) - 500(0,1133 \cdot (-67,69) + 0,0407 \cdot 10^3 \cdot 94,58 \cdot 10^{-3} +$$

$$+ 0,09116 \cdot 10^{-5} \cdot 0,054 \cdot 10^5 + 0,0140 \cdot 10^6 \cdot (-31,04) \cdot 10^{-6}) = 21048 \text{ Дж}.$$

Точность приближенных расчетов изменения энергии Гиббса можно дополнительно оценить на примере реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ (см. таблицу).

Значения ΔG_T^o , полученные различными методами

Метод расчета ΔG_T^o	Значения ΔG_T^o (в Дж) при температуре		
	700 К	1100 К	1500 К
Первое приближение	55832	-3010	-116075
Второе приближение	46662	-59909	-173467
Третье приближение	48378	-52636	-153693
Метод Темкина-Шварцмана	47981	-52373	-156423
Точный расчет	47984	-52599	-154363

1.4. Химическое равновесие

1.4.1. Равновесие гомогенных химических реакций.

Константа равновесия

Анализ любого химического процесса заключается не только в установлении его энергетического состояния и направления протекания в заданных условиях, но и в выявлении степени его завершенности. Термодинамической характеристикой, определяющей степень полноты реакции, глубину превращения исходных веществ в продукты, является константа химического равновесия. Знание этой характеристики позволяет рассчитать величину (степень превращения), непосредственно связанную с количеством вещества, вступившего в химическую реакцию или образовавшегося в ходе ее протекания. Кроме того, константа равновесия служит основой для определения состава газовой смеси в равновесном состоянии.

Химическое равновесие – это динамичный процесс, складывающийся из прямой и обратной реакций. Если для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ известны равновесные концентрации C_{A1} , C_{A2} , C_{A3} , C_{A4} и химические потенциалы участников реакции в состоянии равновесия, то, учитывая условия равновесия химических реакций и зависимость химического потенциала от концентрации, имеем, с учетом преобразований для идеальных систем, следующее соотношение:

$$K_C = \frac{C_{A_3}^{\nu_3} \cdot C_{A_4}^{\nu_4}}{C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2}} \quad (1.49)$$

Уравнение (1.29) отражает закон действующих масс и описывает состояние достигнутого равновесия, когда количества реагирующих веществ выражены через концентрации.

Аналогично можно показать, что если реакция протекает между веществами, количества которых выражены через парциальные давления (P_i) или мольные доли (N_i), то

$$K_P = \frac{P_{A_3}^{v_3} \cdot P_{A_4}^{v_4}}{P_{A_1}^{v_1} \cdot P_{A_2}^{v_2}}, \quad (1.50)$$

$$K_N = \frac{N_{A_3}^{v_3} \cdot N_{A_4}^{v_4}}{N_{A_1}^{v_1} \cdot N_{A_2}^{v_2}}, \quad (1.51)$$

где K_C , K_P , K_N – константы равновесия, полученные при различных способах выражения составов реагирующих систем.

Взаимосвязь между константами, выраженными уравнениями (1.49-1.51), устанавливается соотношением

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta v} = K_N \cdot P^{\Delta v}, \quad (1.52)$$

где $\Delta v = (v_3 + v_4) - (v_1 + v_2)$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакций; P – общее давление.

При $\Delta v = 0$ значения констант равновесия совпадают:

$$K_P = K_C = K_N. \quad (1.53)$$

В этом случае для определения константы равновесия можно вместо концентраций использовать пропорциональные им величины, например, число молей реагирующих веществ, объемные проценты.

Для реальных гомогенных систем химические потенциалы описываются уравнениями

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i, \quad (1.54)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i, \quad (1.55)$$

где f_i и a_i – фугитивности и активности компонентов, то есть величины, подстановка которых, вместо давления и концентрации в уравнения для идеальных систем, делает их пригодными для описания реальных систем; μ_i^o – стандартный химический потенциал (при $f_i = 1$ и $a_i = 1$).

Подставив порознь уравнения (1.53) и (1.54) в уравнение $\sum \mu_i \Delta \nu_i = 0$ и проведя преобразования для указанного химического процесса, можно записать:

$$K_f = \frac{f_{A_3}^{\nu_3} \cdot f_{A_4}^{\nu_4}}{f_{A_1}^{\nu_1} \cdot f_{A_2}^{\nu_2}}; \quad (1.56)$$

$$K_a = \frac{a_{A_3}^{\nu_3} \cdot a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} \cdot a_{A_2}^{\nu_2}}. \quad (1.57)$$

Соотношения (1.49–1.51 и 1.56, 1.57) являются математическими выражениями *закона действующих масс*, который может быть сформулирован следующим образом: отношение произведения равновесных концентраций (активностей, парциальных давлений, летучести) продуктов реакций, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам к аналогичному произведению для исходных веществ при данной температуре, есть величина постоянная, называемая константой равновесия химической реакции.

Константы равновесия зависят от природы реагирующих веществ, температуры и не зависят от концентрации (K_C , K_N), давления (K_P), активности (K_a), фугитивности (K_f).

Константа равновесия, выраженная для химической реакции, проходящей в идеальной газовой фазе через относительные парциальные равновесные давления, называется стандартной константой равновесия (K°):

$$K^\circ = \frac{\tilde{P}_{A_3}^{\nu_3} \cdot \tilde{P}_{A_4}^{\nu_4}}{\tilde{P}_{A_1}^{\nu_1} \cdot \tilde{P}_{A_2}^{\nu_2}}, \quad (1.58)$$

где \tilde{P}_{A_1} , \tilde{P}_{A_2} , \tilde{P}_{A_3} , \tilde{P}_{A_4} – относительные парциальные давления индивидуальных веществ в реакционной системе в состоянии равновесия;

$$\tilde{P} = P_i / P^0, \quad (1.59)$$

где P_i – парциальное давление газа; P^0 – стандартное давление ($1,01325 \cdot 10^5$ Па, 760 мм рт.ст.).

Константы равновесия K_C , K_P , K_N , K_a , K_f являются эмпирическими. Стандартная константа K° может быть рассчитана по соответствующим значениям ΔG° , ΔH° , ΔS° . На основе соотношений $\tilde{P}_i = N_i \cdot \tilde{P}$, $\tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^\circ}$, $\tilde{P}_i = C_i \cdot \frac{RT}{P^\circ}$, где \tilde{P} – относительное общее давление, выведены уравнения, устанавливающие взаимосвязь констант равновесия K_N , K_P , K_C со стандартной константой равновесия K° :

$$K_N = K^\circ \cdot (\tilde{P})^{-\Delta\nu}; \quad K_P = K^\circ \cdot (P^\circ)^{\Delta\nu}; \quad K_C = K^\circ \cdot \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu}$$

Если $P^\circ = 1$ атм или $\Delta\nu = 0$, то $K_P = K^\circ$. Стандартная константа равновесия K° , а также константы K_N , K_a , K_f выражаются через относительные величины, поэтому они не имеют размерности. Константы равновесия K_C , K_P безразмерны только для реакций, идущих без изменения числа молей газообразных участников. В остальных случаях K_P имеет разность давления в степени $\Delta\nu$, а K_C – размерность концентрации в степени $\Delta\nu$.

1.4.2. Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа

Химическое сродство – способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой. Количественно химическое сродство определяется изменением свободной энергии Гиббса ΔG (при $P = \text{const}$; $T = \text{const}$) или изменением свободной энергии Гельмольца ΔF (при $V = \text{const}$; $T = \text{const}$). Химические реакции самопроизвольно идут до наступления равновесия. К равновесию система может подойти с двух сторон. В зависимости от исходного состава реагирующих веществ самопроизвольно пойдет либо прямая, либо обратная реакция. Рассчитать ΔG или ΔF при переходе из неравновесного исходного состояния в равновесное и связать возможное направление реакции с исходным составом реагирующих веществ позволяют уравнения изотермы химической реакции Вант-Гоффа.

Для химической реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ уравнения изотермы могут быть записаны следующим образом:

при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_{A_3}{}^{\nu_3} \cdot P'_{A_4}{}^{\nu_4}}{P'_{A_1}{}^{\nu_1} \cdot P'_{A_2}{}^{\nu_2}} - \ln K_P \right); \quad (1.60)$$

при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C'_{A_3}{}^{\nu_3} \cdot C'_{A_4}{}^{\nu_4}}{C'_{A_1}{}^{\nu_1} \cdot C'_{A_2}{}^{\nu_2}} - \ln K_C \right); \quad (1.61)$$

где K_P и K_C – константы равновесия; P'_{A_1} , P'_{A_2} , P'_{A_3} , P'_{A_4} и C'_{A_1} , C'_{A_2} , C'_{A_3} , C'_{A_4} – парциальные давления и концентрации реагирующих веществ в исходном неравновесном состоянии.

Введя обозначения K'_P и K'_C , (1.60) и (1.61), можно представить в виде

$$\Delta G = RT(\ln K'_P - \ln K_P). \quad (1.62)$$

Если концентрация компонентов в идеальном растворе выражена через молярность C_i , то уравнение изотермы реакции примет вид

$$\Delta F = RT(\ln K'_C - \ln K_C). \quad (1.63)$$

Аналогично для реальных систем:

$$\Delta G = RT(\ln K'_f - \ln K_f) \quad (1.64)$$

$$\Delta F = RT(\ln K'_a - \ln K_a). \quad (1.65)$$

Если рассчитанные по уравнениям изотермы Вант-Гоффа значения ΔG и ΔF будут отрицательны ($\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$), то это означает, что реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при заданных условиях. В случае, если рассчитанные значения изменений энергии Гиббса и Гельмгольца положительны ($\Delta G > 0$, $\Delta F > 0$), то самопроизвольно протекает обратная реакция. При $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

Таким образом, уравнения (1.62–1.65) позволяют рассчитать ΔG и ΔF интересующей реакции для заданного состава реакционной смеси и опре-

делить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в данных условиях.

Так как исходное неравновесное состояние может как угодно далеко отстоять от состояния равновесия, то для одной и той же реакции по уравнениям (1.59–1.62) можно получить бесчисленное множество значений ΔG или ΔF . Для сравнения химического сродства различных реакций определяют ΔG и ΔF в условиях, когда обратимая реакция переходит из стандартного неравновесного состояния в равновесное.

В качестве стандартного состояния для всех реакций принято такое, когда парциальные давления, концентрации, фугитивности и активности (P'_i, C'_i, f'_i, a'_i) всех реагирующих веществ равны единице, тогда первый член в уравнениях (1.59–1.62) равен нулю и эти уравнения можно записать как

$$\Delta G^o = -RT \ln K_P; \quad \Delta F^o = -RT \ln K_C; \quad \Delta F^o = -RT \ln K_a; \quad \Delta G^o = -RT \ln K_f;$$

Если при выводе уравнения изотермы Вант-Гоффа использовать относительные парциальные давления реагентов в системе в момент смешения ($\tilde{P}'_{A_1}, \tilde{P}'_{A_2}, \tilde{P}'_{A_3}, \tilde{P}'_{A_4}$) при наступлении равновесия ($\tilde{P}_{A_1}, \tilde{P}_{A_2}, \tilde{P}_{A_3}, \tilde{P}_{A_4}$) можно получить выражение;

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{\tilde{P}'^{v_3} \cdot \tilde{P}'^{v_4}}{\tilde{P}'^{v_1}_{A_1} \cdot \tilde{P}'^{v_2}_{A_2}} - RT \ln K^o \right), \quad (1.66)$$

где K^o – стандартная константа равновесия.

Это уравнение также может быть использовано для предсказания направления реакции при заданных условиях по известным начальным относительным парциальным давлением реагирующих веществ и известной стандартной константе равновесия.

Если в момент смешения относительные парциальные давления каждого реагента равны единице (все вещества вступают в реакцию в своих стандартных состояниях), то уравнение (1.63) запишется в виде:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}, \quad (1.67)$$

где ΔG° – изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции.

Если при термодинамических расчетах используется эмпирическая константа K_p , то

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta \nu RT \ln P^{\circ} - RT \ln K_p, \quad (1.68)$$

где P° – стандартное давление.

Чем отрицательнее величина ΔG° (или ΔF°), тем больше K_p (или K_c) и тем более глубоко идет химический процесс. Таким образом, химическое сродство характеризует глубину прохождения реакции до наступления состояния равновесия. Оно не связано со скоростью протекания химического процесса.

1.4.3. Расчет состава равновесной смеси

Для определения равновесного состава химической системы при заданной температуре необходимо знать состав исходной смеси реагирующих веществ и константу равновесия при этой температуре.

Расчет состава равновесной смеси осуществляется на основе закона действующих масс путем составления уравнения с одним неизвестным x , через которое выражаются равновесные концентрации (парциальные давления, мольные доли) всех участников рассматриваемой реакции на основании стехиометрии этой реакции. Если одно из веществ к моменту равновесия прореагирует в количестве x молей, то и другие вещества вступают в реакцию или образуются в таком количестве, которое определяется этой величиной x и соответствующими стехиометрическими коэффициентами в уравнении химической реакции.

Таким образом, количество всех участников реакции в состоянии равновесия может быть выражено через x и подставлено в соответствующую формулу закона действия масс с известной (заданной) константой равновесия.

В зависимости от типа реакции, а также от того, в каком соотношении смешаны реагирующие вещества, получают уравнения различной сложности (линейные, квадратные, кубические и т. д.).

Например, для реакции $A + 2B = C$ полагаем, что количество молей компонентов в исходной неравновесной смеси: $v_{OA} = a$; $v_{OB} = b$; $v_{OC} = 0$.

Пусть x – количество молей вещества А, прореагировавшего до наступления состояния равновесия. В соответствии со стехиометрией реакции в реакцию вступают $2x$ молей вещества В и образуются x молей вещества С. Тогда в равновесной смеси $v_A = a - x$; $v_B = b - 2x$; $v_C = x$, а общее число молей в равновесной системе

$$\sum v_i = v_A + v_B + v_C = a - x + b - 2x + x = a + b - 2x.$$

Молярные доли компонентов в системе

$$N_A = \frac{a - x}{a + b - 2x}; \quad N_B = \frac{b - 2x}{a + b - 2x}; \quad N_C = \frac{x}{a + b - 2x}$$

тогда

$$K_N = \frac{N_C}{N_A \cdot N_B^2} = \frac{(a + b - 2x)^2}{(a - x)(b - 2x)^2}$$

Так как $K_P = K_N \cdot P^{\Delta v}$, а для данной реакции $\Delta v = 1 - 1 - 2 = -2$, то можно получить выражение для константы K_P :

$$K_P = \frac{x(a + b - 2x)^2}{(a - x)(b - 2x)^2 \cdot p^2}$$

Таким образом, получено уравнение третьей степени относительно x . Решив уравнения, находят x и далее рассчитывают концентрацию всех реагирующих веществ при равновесии.

В ряде случаев могут получаться уравнения дробных или четвертой и выше степеней. Подобные уравнения целесообразно решать графически или методами последовательных приближений.

Для решений таких уравнений в случае, если исходная смесь состоит из стехиометрического числа молей начальных участников реакции, предложены вспомогательные таблицы. В таблицах для реакций различного вида приводятся данные о $\lg M$ – величине, получаемой после логарифми-

рования уравнения закона действующих масс, в зависимости от числа молей исходного вещества, прореагировавшего до наступления равновесия (x). Рассчитав $\lg M$, по таблице находят величину x , по которой затем определяют молярные доли компонентов в равновесной смеси. Например, для рассмотренной выше реакции типа $A + 2B \rightleftharpoons C$, согласно принципу построения таблиц, исходные участники реакции должны находиться в начальной смеси в количестве молей, соответствующем стехиометрии реакции, то есть

$$v_{OA} = 1; v_{OB} = 2; v_{OC} = 0; \Delta v = -2$$

тогда в равновесной смеси

$$v_A = (1 - x); v_B = 2(1 - x); v_C = x,$$

а общее количество молей в равновесной смеси

$$\Sigma v_i = 1 - x + 2(1 - x) + x = 3 - 2x.$$

Молярные доли компонентов в состоянии равновесия:

$$N_A = \frac{1-x}{3-2x}; N_B = \frac{2(1-x)}{3-2x}; N_C = \frac{x}{3-2x}$$

$$K_P = K_N \cdot P^{\Delta v} = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^2 \cdot P^2}.$$

Для определения x с помощью вспомогательных таблиц уравнение закона действующих масс разделяют на член, зависящий от x (обозначаясь M), и независимый. Полученное уравнение логарифмируют.

Для рассматриваемой реакции

$$K_P \cdot P^2 = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^2}.$$

$$\lg K_P + 2 \lg P = \lg M = \lg x + 2 \lg(3-2x) - \lg 4 - 2 \lg(1-x).$$

Так как K_P известно, то при заданном давлении P находят $\lg M$, по которому из таблицы, соответствующей данному типу реакции, путем интерполяции выбирают значение x и рассчитывают состав равновесной смеси. Вспомогательные таблицы приводятся в справочной литературе [9,10].

Зная исходные количества реагентов и их количество в равновесной реакционной системе, можно рассчитать степень превращения веществ до наступления состояния равновесия (α_i):

$$\alpha_i = \frac{v_i^0 - v_i}{v_i^0} = \frac{\Delta v_i}{v_i^0},$$

где v_i^0 , v_i – количество молей вещества i в исходном и равновесном состояниях; Δv_i – количество молей вещества i , вступившего в реакцию. Степень превращения может быть выражена в процентах.

Для равновесной химической реакции может быть определен выход продукта. *Выходом продукта* называется отношение числа молей этого вещества к общему числу молей в равновесной смеси. Выход продукта может быть также выражен в процентах. Расчет равновесного состава подробно изложен в примерах решения задач.

1.4.4. Влияние температуры на химическое равновесие

При изменении температуры равновесной химической системы она переходит в новое состояние равновесия, характеризующееся новым значением константы равновесия.

Качественно смещение равновесия описывается принципом Ле-Шателье, согласно которому при повышении температуры системы, в которой возможна химическая реакция, усиливается процесс, сопровождающийся поглощением теплоты, то есть равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Влияние температуры будет сказываться на константе равновесия химической реакции тем сильнее, чем больше по абсолютной величине тепловой эффект этой реакции.

Количественно влияние температуры на константу равновесия для идеальных систем описывается уравнениями изобары (1.66) и изохоры (1.49) химических реакций, установленными Вант-Гоффом:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (1.69)$$

$$\left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}; \quad (1.70)$$

где ΔH и ΔU – тепловые эффекты процессов при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Для реальных систем в уравнениях (1.69) и (1.70) необходимо вместо K_p и K_c записать K_f и K_a .

Величины $\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p$ и $\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_v$ называют температурными коэффициентами логарифма константы химического равновесия. Они показывают изменение $\ln K_p$ и $\ln K_c$ с изменением температуры на единицу. Зависимость константы равновесия от температуры определяется знаком и величиной теплового эффекта химической реакции. Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$; $\Delta U > 0$) температурные коэффициенты положительны: $\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p > 0$ или $\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_v > 0$. Это соответствует увеличению константы равновесия с ростом температуры. Для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$; $\Delta U < 0$) температурные коэффициенты отрицательны, что соответствует уменьшению константы равновесия с увеличением температуры.

Отсюда следует, что для увеличения глубины прохождения обратимых химических процессов эндотермические реакции целесообразно проводить при более высоких температурах, а экзотермические – при пониженных температурах.

Для количественной оценки влияния температуры на константу равновесия уравнение изобары (1.69) или изохоры (1.70) необходимо проинтегрировать. Приняв $\Delta H^\circ = \text{const}$, что верно в небольшом интервале температур, и проведя неопределенное интегрирование уравнения (1.69), получим

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + B = -\frac{A}{T} + B, \quad \text{где } \Delta H^\circ / R = A.$$

Последнее уравнение в явном виде описывает зависимость константы равновесия от температуры. Чтобы воспользоваться им для определения константы равновесия химической реакции при заданной температуре, необходимо знать ΔH и константу интегрирования B , которые могут быть найдены аналитически и графически [11].

1.4.5. Влияние давления на химическое равновесие

Для характеристики обратимых химических реакций, идущих в газовой фазе, пользуются константами K_P , K_C , K_N , K_f . Значения K_P , K_C , K_f не зависят от давления. Ранее мы показали, что $K_N = K_P P^{-\Delta\nu}$.

Логарифмируя последнее соотношение, получаем

$$\ln K_N = \ln K_P - \Delta\nu \ln P.$$

Продифференцировав это уравнение по давлению, и учитывая, что K_P не зависит от давления, приходим к уравнению, устанавливающему зависимость константы K_N от давления:

$$\left(\frac{d \ln K_N}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P}. \quad (1.71)$$

Или, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $P = (\Delta\nu / \Delta V)RT$, получим

$$\left(\frac{d \ln K_N}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}. \quad (1.72)$$

где ΔV – изменение объема в результате протекания реакции.

Последние два уравнения показывают, что константа K_N не зависит от давления при $\Delta\nu = 0$ ($\Delta V = 0$). Если реакция идет с уменьшением объема смеси ($\Delta V < 0$) и с уменьшением числа молей реагирующих веществ ($\Delta\nu < 0$), то константа равновесия возрастает, и выход конечных продуктов увеличивается с увеличением давления.

Если объем системы возрастает в результате реакции ($\Delta V > 0$) и увеличивается число молей реагирующих веществ ($\Delta\nu > 0$), то повышение давления вызывает уменьшение константы равновесия и количества получающихся продуктов реакции.

1.5. Оценка термодинамической возможности протекания химической реакции

Как отмечалось ранее, термодинамическая возможность протекания реакции определяется знаком изменения энергии Гиббса ΔG . Используя

данные, приводимые в справочниках, по термодинамическим свойствам веществ можно рассчитать стандартное изменение этой функции ΔG^0 . Эту характеристику также можно использовать для оценки термодинамической вероятности реакции. Однако к такой оценке следует подходить с осторожностью.

Абсолютно достоверной характеристикой возможности протекания реакции в рассматриваемых условиях служит истинное изменение энергии Гиббса ΔG , связанное со стандартным изменением ΔG^0 уравнением изотермы химической реакции (1.60, 1.61). В общем случае знак ΔG может не совпадать со знаком ΔG^0 , а потому последняя величина является лишь приближенным критерием возможности протекания реакции.

Численные значения ΔG могут меняться от $-\infty$ до $+\infty$, становясь равными нулю, когда начальные давления реагентов равны равновесным. В смесях, составленных из исходных газов ΔG (а не ΔG^0), для всех реакций равно $-\infty$ и, следовательно, все реакции могут протекать самопроизвольно. Но если ΔG^0 положительно, то образование ничтожного количества продуктов после начала реакции обеспечивает достижение равновесных давлений и остановку реакции (достижение равновесного состояния).

Таким образом, в системе, где находятся реагирующие вещества, всегда будут образовываться и продукты реакции (константа равновесия, определяющая выход продуктов, всегда положительна и отличается от нуля), однако при больших положительных значениях ΔG^0 количество продуктов будет настолько ничтожным, что в большинстве случаев им можно пренебречь и считать, что реакция практически не идет.

Положительные значения ΔG^0 указывают не на невозможность реакции, а лишь на незначительность или очень малый выход продуктов в стандартном состоянии, и это положение справедливо только для стандартного состояния реакции. Наличие второго слагаемого в правой части уравнения изотермы (1.60) свидетельствует о том, что значительного выхода продук-

тов можно достигнуть даже при положительных значениях ΔG^0 за счет создания в системе определенного соотношения между давлениями участников реакции, например, созданием большего избытка одного из реагирующих веществ либо вывода одного из продуктов из зоны реакции.

Итак, следует проводить различие между стандартным изменением энергии Гиббса реакции ΔG^0 и ее истинным значением ΔG , отвечающим конкретным давлениям участников реакции.

Анализ уравнения изотермы химической реакции (1.69) показывает, что знак ΔG^0 будет совпадать со знаком ΔG и таким образом служить критерием для оценки термодинамической возможности реакции в двух случаях: 1) парциальные давления участников реакции мало отличаются от стандартного значения (101325 Па); 2) ΔG^0 велико по абсолютному значению (практически более 40 кДж). В остальных случаях к оценке возможности протекания реакции по знаку ΔG^0 следует подходить с осторожностью и по возможности определять знак истинного изменения энергии Гиббса, ΔG в соответствии с уравнением изотермы реакции (1.60, 1.62).

Термодинамическую возможность протекания реакции следует отличать от ее практической возможности, под которой подразумевают протекание реакции с заметной скоростью. Наличие кинетических затруднений может стать препятствием к проведению реакции с необходимой скоростью. Таким образом, термодинамическая возможность реакции означает лишь принципиальную осуществимость реакции, возможность ее самопроизвольного протекания в рассматриваемых условиях, но не гарантирует конечную скорость превращения реагирующих веществ в продукты.

Осложнение реакций кинетическими затруднениями может стать причиной расхождения между данными термодинамического анализа и экспериментом. Скорость реакций, протекающих в исследуемой системе, может быть различной, и если исследователь заканчивает процесс, когда в системе не достигнуто состояние равновесия, то экспериментально найденное

соотношение между количеством продуктов может отличаться от данных термодинамического расчета. Если только эта причина является источником несоответствия расчетных и опытных данных, то увеличение длительности эксперимента приводит к сближению вычисленных и экспериментальных значений.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Расчет константы равновесия по известным парциальным давлениям реагентов в состоянии равновесия при различных способах выражения содержания реагирующих веществ.

Для химической реакции $4HCl^Г + O_2^Г \leftrightarrow 2H_2O^Г + 2Cl_2^Г$ определить K_P и K_C при температуре 1000 К, если экспериментально установленные при этой температуре равновесные парциальные давления составили, н/м²:

$$P_{HCl} = 1,553 \cdot 10^4; P_{O_2} = 2,210 \cdot 10^4; P_{H_2O} = P_{Cl_2} = 3,185 \cdot 10^4.$$

Решение. Для определения K_P подставим известные равновесные парциальные давления реагирующих веществ в выражение закона действующих масс :

$$K_P = \frac{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{(3,185 \cdot 10^4)^2 \cdot (3,185 \cdot 10^4)^2}{(1,553 \cdot 10^4)^4 \cdot 2,210 \cdot 10^4} = 8,005 \cdot 10^{-4} \text{ н / м}^2.$$

Воспользовавшись соотношением (1.52) , определим K_C :

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu = 2 + 2 - 4 - 1 = -1$,

тогда $K_C = 8,005 \cdot 10^{-4} \cdot (8,314 \cdot 1000)^1 = 6,655 \text{ м}^3/\text{моль}$.

Пример 2. Расчет константы равновесия K_P химической реакции, проходящей в газовой фазе, по равновесным концентрациям реагентов, заданных в массовых процентах, при данном давлении и температуре.

В состоянии равновесия при $T = 1482 \text{ К}$ и давлении 10 атм для химической реакции $2Na^Г \rightleftharpoons Na_2^Г$ установлены следующие концентрации реа-

гентов: мономер Na – 71,3 % масс; димер Na – 28,7 % масс. Рассчитать константу равновесия K_p при этих условиях.

Решение. Выполним расчет для 100 г реакционной смеси.

Мол. массы реагентов: $M_{\text{Na}} = 22,99$; $M_{\text{Na}_2} = 45,98$.

Количество молей Na: $\nu_{\text{Na}} = 71,30/22,99 = 3,103$;

Количество молей Na_2 : $\nu_{\text{Na}_2} = 28,70/45,98 = 0,624$.

Общее количество молей: $\Sigma \nu_{\text{Na}} = \nu_{\text{Na}} + \nu_{\text{Na}_2} = 3,103 + 0,624 = 3,727$.

Мольные доли компонентов:

$N_{\text{Na}} = 3,103 / 3,727 = 0,833$; $N_{\text{Na}_2} = 0,624 / 3,727 = 0,167$.

Парциальные давления компонентов: $P_i = N_i \cdot P_{\text{общ}}$, тогда $P_{\text{Na}} = 0,833 \cdot 10$; $P_{\text{Na}_2} = 0,167 \cdot 10$, и константа равновесия $K_p = P_{\text{Na}_2} / P_{\text{Na}}^2 = 0,167 \cdot 10 / (0,833 \cdot 10)^2 = 0,024$.

Пример 3. Расчет константы равновесия по начальной нестехиометрической смеси газов и известному количеству одного из реагентов в состоянии равновесия при заданных температурах и давлении.

При $T = 1000$ К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ н/м² из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2 , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль SO_3 . Определить K_p для реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$.

Решение. Согласно уравнению реакции, для получения двух молей SO_3 необходимо два моля SO_2 и один моль O_2 , следовательно, на образование 0,22 моль SO_3 израсходовано 0,22 моль SO_2 и 0,11 моль O_2 – до наступления равновесия. Не вступили в реакцию и находятся в равновесной смеси: $1 - 0,22 = 0,78$ моль диоксида серы (SO_2); $0,6 - 0,11 = 0,49$ моль кислорода (O_2).

Общее количество молей газообразных веществ в равновесной смеси: $\Sigma \nu_i = 0,78 + 0,49 + 0,22 = 1,49$ моль.

Парциальные давления компонентов газовой смеси в состоянии равновесия: $P_i = \frac{\nu_i}{\Sigma \nu_i} \cdot P_{\text{общ}}$; $P_{\text{SO}_2} = 0,78 / 1,49 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 5,30 \cdot 10^4$ н/м²;

$$P_{O_2} = 0,49 / 1,49 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 3,33 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2;$$

$$P_{SO_3} = 0,22 / 1,49 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,50 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2.$$

Рассчитываем константу равновесия:

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{(1,50 \cdot 10^4)^2}{(5,30 \cdot 10^4)^2 \cdot 3,33 \cdot 10^4} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ н/м}^2$$

Значение константы указывает на смещение равновесия реакции при данных условиях в сторону исходных веществ.

Пример 4. Расчет константы равновесия K_P и K_C по степени диссоциации в состоянии равновесия α при заданных общем давлении и температуре.

Для реакции разложения фосгена на оксид углерода и хлор $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ определить K_P и K_C при $T = 823 \text{ К}$ и общем давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм), если в состоянии равновесия степень диссоциации фосгена α составила 77 % (0,77).

Решение. Так как степень диссоциации фосгена составляет α , поэтому в реакцию до наступления равновесия из 1 моля вступит α молей фосгена. В соответствии с уравнением реакции из этого количества в состоянии равновесия образуется по α молей монооксида углерода и хлора. В равновесной смеси останется $(1 - \alpha)$ молей фосгена.

Общее количество молей веществ в равновесной системе:

$$\sum v_i = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha.$$

Молярные доли компонентов: $N_{\text{COCl}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$; $N_{\text{CO}} = N_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$

Равновесные парциальные давления: $P_i = N_i \cdot P_{\text{общ}}$,

$$P_{\text{COCl}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P; \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P;$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} \cdot P = \frac{P^2 \cdot \alpha^2 (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha) \cdot P} = \frac{P \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

$$\text{При } P = 1 \text{ атм и } \alpha = 0,77 \quad K_P = \frac{1 \cdot 0,77^2}{1 - 0,77^2} = 1,456 \text{ атм} = 1,470 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2;$$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta v}; \quad \Delta v = -1; \quad K_C = 1,470 \cdot 10^5 (8,314 \cdot 823)^{-1} = 21,5 \text{ моль/м}^3.$$

Пример 5. Определение возможности протекания химической реакции по известным стандартным изменениям энергии Гиббса образования веществ, участвующих в этой реакции.

Определить возможность протекания химической реакции $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$ при температуре 298 К, если известны стандартные изменения энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) = 209,21 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6) = 129,68 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Определяем изменение энергии Гиббса в ходе протекания химического процесса. Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции может быть вычислено по известным стандартным изменениям энергии Гиббса образования компонентов из простых веществ, приводимых в справочниках по уравнению:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum (\nu \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_i^{\text{кон}} - \sum (\nu \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_i^{\text{исх}}.$$

Для конкретной химической реакции можно записать:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2);$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 129,68 - 3 \cdot 209,21 = -497,95 \text{ кДж}.$$

$\Delta G_{298}^{\circ} < 0$, следовательно, возможно самопроизвольное протекание химического процесса в прямом направлении.

Пример 6. Определение возможности протекания химической реакции в газовой фазе путем расчета изменения энергии Гиббса по уравнению изотермы Вант-Гоффа при заданных константе равновесия и исходных неравновесных парциальных давлениях компонентов.

Константа равновесия K_p при 873 К для химической реакции $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ равна $5,833 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Определить, в каком направлении будет протекать процесс при следующих заданных значениях неравновесных парциальных давлений компонентов:

$$P'_{\text{COCl}_2} = 1,048 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2; \quad P'_{\text{CO}} = 3,039 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2; \quad P'_{\text{Cl}_2} = 3,039 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Решение. Расчет ΔG проводим по уравнению:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_{CO} \cdot P'_{Cl_2}}{P'_{COCl_2}} - \ln K_p \right);$$

$$\Delta G = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 19648 \text{ Дж.}$$

Поскольку для данной реакции $\Delta G > 0$, то самопроизвольно процесс может протекать только в обратном направлении.

Пример 7. Определение возможности протекания химической реакции и расчет константы равновесия по изменению стандартной энергии Гиббса.

Определить возможность самопроизвольного протекания в прямом направлении реакции $CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$. Вычислить константу равновесия (K°) при 298 К по изменению стандартной энергии Гиббса.

Решение. Из справочника находим стандартные термодинамические свойства веществ–участников реакции:

$$\Delta G_{f,298}^\circ(CO_2) = -394,37 \text{ кДж / моль}; \Delta G_{f,298}^\circ(CO) = -137,15 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta G_{f,298}^\circ(O_2) = 0.$$

Рассчитываем изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ(CO_2) - \left[\Delta G_{f,298}^\circ(CO) + 0,5 \Delta G_{f,298}^\circ(O_2) \right];$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -394,37 - (0,5 \cdot 137,15) = -257,22 \text{ кДж / моль}$$

$\Delta G_{298}^\circ < 0$, следовательно, реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Рассчитываем K° :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT} = \frac{257,22 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 103,82$$

$$K^\circ = 1,23 \cdot 10^{45}.$$

Учитывая соотношение: $K_p = K^\circ (P^\circ)^{\Delta \nu}$, при $\Delta \nu = -0,5$, находим

$$K_p = K^\circ \cdot 0,101^{-0,5} = 1,59 \cdot 10^{45} \cdot 0,101^{-0,5} = 5,1 \cdot 10^{45} \text{ Мпа}^{-0,5}$$

Большое значение K_p указывает на то, что в стандартных условиях равновесие реакции сильно сдвинуто вправо.

Пример 8. Расчет константы равновесия при заданной температуре с использованием метода Темкина-Шварцмана.

Вычислить константу равновесия по методу Темкина-Шварцмана для химической реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, протекающей в газовой фазе при $T = 1200 \text{ K}$.

Решение. Записываем уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG_T^0 рассчитываем по методу Темкина-Шварцмана. Для этого выписываем в таблицу из справочника термодинамические свойства веществ – участников реакции.

Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0=f(T)$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$
CO	- 110,50	197,40	28,41	4,10	-	-0,46
H ₂	0	130,60	27,28	3,26	-	0,502
CH ₄	- 74,85	186,19	17,45	60,46	1,117	-
CO ₂	-393,50	213,60	44,14	9,04	-	-8,53

Рассчитываем ΔH_{298}^0 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= [2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2)] - [\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) + \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2)] = \\ &= [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [-74,85 - 393,3] = 247,35 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Определяем ΔS_{298}^0 :

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= [2 \cdot S_{298}^0(\text{CO}) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2)] - [S_{298}^0(\text{CH}_4) + S_{298}^0(\text{CO}_2)] = \\ &= [2 \cdot 197,4 + 2 \cdot 130,6] - [186,19 + 213,6] = 256,21 \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

Находим изменения коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 2 \cdot a(\text{CO}) + 2 \cdot a(\text{H}_2) - a(\text{CH}_4) - a(\text{CO}_2) = \\ &= (2 \cdot 28,41 + 2 \cdot 27,28) - (17,45 + 44,14) = 49,79; \end{aligned}$$

Δb , Δc , $\Delta c'$ рассчитываем аналогично:

$$\Delta b = -54,78 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta c = -1,117 \cdot 10^{-6}; \quad \Delta c' = 8,614 \cdot 10^{-5}.$$

По таблицам значений величин M_n для вычисления термодинамических функций по методу Темкина-Шварцмана находим значения величин при заданной температуре:

$$M_0 = 0,641; M_1 = 0,3389 \cdot 10^3; M_2 = 0,2029 \cdot 10^6; M_3 = 0,3176 \cdot 10^5.$$

Рассчитываем ΔG_{1200}^o :

$$\begin{aligned} \Delta G_{1200}^o &= 247,35 \cdot 10^3 - 1200 \cdot 256,21 - 1200(0,641 \cdot 49,79 + \\ &+ 0,3389 \cdot 10^3 \cdot (-54,78) \cdot 10^{-3} + 0,2029 \cdot 10^6 \cdot (-1,117) \cdot 10^{-6} + \\ &+ 0,3176 \cdot 10^5 \cdot 8,614 \cdot 10^5) = -80314,8 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Находим стандартную константу равновесия K^o :

$$\ln K^o = -\frac{80314,8}{8,314 \cdot 1200} = 8,05;$$

$$K^o = 3,13 \cdot 10^3.$$

Пример 9. Расчет равновесной смеси газов по известной константе равновесия и исходному нестехиометрическому составу смеси газов.

Для реакции $C_2H_4 + HCl \rightleftharpoons C_2H_5Cl$, проходящей в газовой фазе при $230^\circ C$, $K_p = 0,128 \cdot 10^{-5} \text{ н/м}^2$, определить состав равновесной смеси в молях, в мольных (или объемных процентах, если смесь получена из 2 моль этилена и 1 моль HCl при давлении $10,13 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

Решение. Обозначим через x число молей образовавшегося хлористого этила при наступлении состояния равновесия. Согласно уравнению химической реакции, на его образование будет затрачено по x молей этилена и HCl. В равновесной смеси остается $(2 - x)$ молей этилена и $(1 - x)$ молей HCl.

Общее количество молей веществ в газообразной равновесной смеси:

$$\sum \nu_i = x + (1 - x) + (2 - x) = 3 - x.$$

Выразим парциальные давления компонентов в равновесной смеси:

$$P_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \cdot P, \text{ где } \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} = N_i$$

$$P_{C_2H_4} = \frac{(2-x)}{(3-x)} \cdot P; P_{HCl} = \frac{(1-x)}{(3-x)} \cdot P; P_{C_2H_5Cl} = \frac{x}{(3-x)} \cdot P$$

Для данной реакции: $K_p = \frac{P_{C_2H_5Cl}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{HCl}}$

Подставим в это уравнение выражения для парциальных равновесных давлений компонентов:

$$K_P = \frac{x \cdot (3-x) \cdot (3-x)}{(3-x)(2-x)(1-x) \cdot P}$$

$$K_P = \frac{x(3-x)}{(2-x)(1-x)} \cdot \frac{1}{10,13 \cdot 10^5} = 0,128 \cdot 10^{-5} \text{ н / м}^2.$$

После преобразований получим квадратное уравнение:

$$2,30x^2 - 6,89x + 2,59 = 0.$$

Решаем квадратное уравнение и находим его корни: $x_1 = 0,44$ и $x_2 = 2,55$.

Второй корень не имеет физического смысла, так как x для данной реакции может быть только меньше единицы. Следовательно, равновесная смесь имеет следующий состав:

$$\nu_{C_2H_5Cl} = 0,44 \text{ моль}; \quad \nu_{C_2H_4} = 2 - 0,44 = 1,56 \text{ моль}; \quad \nu_{HCl} = 1 - 0,44 = 0,56 \text{ моль}.$$

Общее количество молей в смеси: $\Sigma \nu_i = 0,44 + 1,56 + 0,56 = 2,56$ моль.

Определяем состав смеси в мольных или объемных процентах:

$$N_{C_2H_4} = \frac{1,56}{2,56} \cdot 100 = 60,94\%; \quad N_{HCl} = \frac{0,56}{2,56} \cdot 100 = 21,88\%;$$

$$N_{C_2H_5Cl} = \frac{0,44}{2,56} \cdot 100 = 17,18\%.$$

Решение задачи удобно представить в виде таблицы.

Расчет равновесного состава системы

Участник реакции	ν_i , исходное	ν_i , равновесное	N_i , равновесное	P_i , равновесное	K_P
C_2H_4	2	$2-x$	$\frac{2-x}{3-x}$	$\frac{2-x}{3-x} P_{общ.}$	
HCl	1	$1-x$	$\frac{1-x}{3-x}$	$\frac{1-x}{3-x} P_{общ.}$	$\frac{P_{C_2H_5Cl}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{HCl}}$
C_2H_5Cl	0	x	$\frac{x}{3-x}$	$\frac{x}{3-x} P_{общ.}$	
Всего	3	$3-x$	1	$P_{общ.}$	$\frac{x(3-x)}{(2-x)(1-x) \cdot P}$

Результаты вычислений сводим в таблицу.

Равновесный состав системы

Участник реакции	ν_i , равновесное	N_i , равновесное	N_i , равновесное об. %
C_2H_4	1,56	0,6094	60,94
$HC1$	0,56	0,2188	21,88
C_2H_5Cl	0,44	0,1718	17,18
Всего	2,56	1,0	100,0

Пример 10. Определение количества образующегося при равновесии вещества при заданной температуре по известной константе равновесия и заданным количествам исходных реагентов.

Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$, при температуре 444 °С равна 50. Определить, сколько образуется йодистого водорода и состав равновесной смеси, если исходная смесь содержит 9 молей водорода и 3,5 моля йода.

Решение. Для данной реакции $\Delta \nu = 0$, поэтому $K_P = K_C = K_N$. Обозначим через x количество молей водорода, вступившего в реакцию до наступления состояния равновесия. Тогда, согласно стехиометрии реакции, во взаимодействии вступит x молей йода и образуется $2x$ молей йодистого водорода.

В равновесном состоянии будет $(9 - x)$ молей водорода и $(3,5 - x)$, молей йода. В соответствии с уравнением закона действующих масс:

$$K = \frac{\nu_{HI}^2}{\nu_{H_2} \cdot \nu_{I_2}},$$

где $\nu_{HI}, \nu_{H_2}, \nu_{I_2}$ – количество молей реагентов в состоянии равновесия.

$$\text{Запишем : } K = \frac{(2x)^2}{(9-x)(3,5-x)} = 50$$

После преобразования получаем уравнение: $46x^2 - 625x + 1575 = 0$.

Решение квадратного уравнения дает корни: $x_1 = 10,24$ и $x_2 = 3,34$. Корень x_1 не имеет физического смысла, так как превышает количество молей исходных веществ,

Таким образом, получено $3,34 \cdot 2 = 6,68$ молей йодистого водорода, а не вступило в реакцию и находится в состоянии равновесия $9 - x = 9 - 3,34 = 5,66$ молей водорода и $3,5 - x = 3,5 - 3,34 = 0,16$ молей йода.

Пример 11. Расчет степени диссоциации (распада) вещества в газовой фазе по известной константе равновесия и общему давлению.

При 200 °С константа равновесия K_p реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона (в газовой фазе) $\text{CH}_3\text{CHONCH}_3^{\Gamma} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3^{\Gamma} + \text{H}_2^{\Gamma}$ равна $6,92 \cdot 10^4$ н/м². Вычислить степень диссоциации (превращения) изопропилового спирта и равновесные парциальные давления реагентов при данной температуре и давлении $9,7 \cdot 10^4$ н/м², считая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов.

Решение. Введем обозначения: α – степень диссоциации спирта при равновесии; ν – исходное количество молей спирта. К моменту достижения равновесия прореагирует $\nu\alpha$ молей спирта и в равновесной смеси остается $\nu - \nu\alpha = \nu(1 - \alpha)$ молей спирта.

В результате реакции, в соответствии с уравнением химической реакции, должно получиться $\nu\alpha$ молей ацетона и $\nu\alpha$ молей водорода.

Общее количество молей газообразных участников в равновесной смеси:

$$\sum v_i = \nu - \nu\alpha + \nu\alpha + \nu\alpha = \nu(1 + \alpha).$$

Парциальные давления газов в смеси рассчитываем по формуле:

$$P_i = N_i \cdot P_{\text{общ.}} = \frac{v_i}{\sum v_i} P_{\text{общ.}};$$

$$P_{\text{сп.}} = \frac{\nu(1 - \alpha)}{\nu(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ.}}; \quad P_{\text{сп.}} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ.}}; \quad P_{\text{ац.}} = P_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{общ.}}$$

По закону действия масс константа равновесия для данной реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{ац.}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{сп.}}},$$

после подстановки парциальных давлений получаем

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P_{\text{общ.}}}{(1 - \alpha^2)},$$

отсюда $\alpha^2 = \frac{K_p}{(P_{\text{общ.}} + K_p)} = \frac{1}{(P_{\text{общ.}}/K_p + 1)}$;

$$\alpha^2 = \frac{1}{(1 + 9,7 \cdot 10^4 / 6,92 \cdot 10^4)} = 0,416; \quad \alpha = 0,645.$$

Парциальные давления реагентов в состоянии равновесия:

$$P_{\text{сн.}} = \frac{(1 - 0,645)}{(1 + 0,645)} \cdot 9,7 \cdot 10^4 = 2,093 \cdot 10^4 \text{ н / м}^2;$$

$$P_{\text{ав.}} = P_{\text{H}_2} = \frac{0,645}{(1 + 0,645)} \cdot 9,7 \cdot 10^4 = 3,803 \cdot 10^4 \text{ н / м}^2.$$

Пример 12. Определение равновесного состава газовой фазы гетерогенной химической реакции по известному исходному составу системы, заданному общему давлению и известной константе равновесия K_p .

Для химической реакции $\text{CO}_2 + \text{C}^{\text{T}} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ константа равновесия равна $0,915 \text{ атм}$. Определить мольную долю монооксида углерода, если взят один моль CO_2 , а общее давление составляет 2 атм .

Решение. Обозначим через x количество молей CO_2 , вступившее в реакцию. В соответствии с уравнением из этого количества образуется $2x$ молей CO . В состоянии равновесия останется $(1 - x)$ молей CO_2 .

Общее количество молей веществ в газовой фазе:

$$\sum \nu_i = 1 - x + 2x = 1 + x.$$

Мольные доли участников реакции в газовой фазе в состоянии равновесия: $N_{\text{CO}_2} = \frac{(1-x)}{(1+x)}$; $N_{\text{CO}} = \frac{2x}{(1+x)}$.

$$\text{Равновесные парциальные давления: } P_{\text{CO}_2} = \frac{(1-x)}{(1+x)} \cdot P_{\text{общ.}}; \quad P_{\text{CO}} = \frac{2x}{(1+x)} \cdot P_{\text{общ.}}.$$

$$\text{Константа равновесия: } K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}};$$

$$K_p = \frac{4x^2 P_{\text{общ.}}^2 (1+x)}{(1+x)^2 (1-x) P_{\text{общ.}}} = \frac{4x^2 P_{\text{общ.}}}{(1-x^2)} = 0,915.$$

Учитывая, что $P_{\text{общ.}} = 2 \text{ атм}$, получаем уравнение $8,915x^2 = 0,915$, которое имеет два корня, из которых только один имеет физический смысл: $x = 0,32$.

$$\text{Тогда мольная доля монооксида : } N_{\text{CO}} = \frac{2 \cdot 0,32}{(1 + 0,32)} = 0,485$$

Пример 13. Расчет состава газообразной равновесной смеси в массовых процентах по известной константе равновесия.

Для реакции дегидроциклизации *n*-октана до *n*-ксилола $C_8H_{18} \rightleftharpoons (CH_3)_2C_6H_4 + 4H_2$ при 500 К и давлении 1 атм рассчитать равновесный состав газообразной реакционной смеси, если в этих условиях $K_P = 8,375 \cdot 10^{-3}$. Состав равновесной смеси выразить в массовых процентах. Равновесная смесь получена из одного моля *n*-октана.

Решение. Обозначим через x число молей *n*-ксилола, образовавшегося при наступлении состояния равновесия. Согласно уравнению химической реакции, на его образование будет затрачено x молей *n*-октана.

В равновесной смеси будут находиться $(1 - x)$ молей исходного вещества – *n*-октана и $4x$ молей водорода.

Общее количество молей веществ в газообразной равновесной смеси:

$$\sum \nu_i = (1 - x) + x + 4x = 1 + 4x.$$

Парциальные давления компонентов в равновесной смеси:

$$P_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \cdot P_{\text{общ.}} = N_i \cdot P_{\text{общ.}};$$

$$P_{C_8H_{18}} = \frac{(1-x)}{(1+4x)} \cdot P_{\text{общ.}}; \quad P_{(CH_3)_2C_6H_4} = \frac{x}{(1+4x)} P_{\text{общ.}}; \quad P_{H_2} = \frac{4x}{(1+4x)} P_{\text{общ.}}$$

В соответствии с уравнением закона действующих масс:

$$K_P = \frac{P_{(CH_3)_2C_6H_4} \cdot P_{H_2}^4}{P_{C_8H_{18}}}$$

Подставим в уравнение парциальные равновесные давления участников реакций:

$$K_P = \frac{256 \cdot x^5 \cdot P_{\text{общ.}}^4}{(1-x)(1+4x)^4}$$

Преобразуем это выражение:

$$K_P \cdot P^{-4} = M = \frac{256x^5}{(1-x)(1+4x)^4}; \quad \lg K_P - 4 \lg P = \lg M.$$

Так как $P_{\text{общ.}} = 1$, то $\lg K_P = \lg M$; $\lg M = \lg 8,375 \cdot 10^{-3} = -2,077$.

Для определения x воспользуемся вспомогательными таблицами решения уравнения закона действующих масс. Для реакции типа $A \rightleftharpoons B + 4C$ в таблице приведены соответствующие значения x и $\lg M$.

Решение уравнения закона действующих масс для реакции типа $A \rightleftharpoons B + 4C$

x	$\lg M$	x	$\lg M$	x	$\lg M$
0,01	-7,658	0,30	-1,421	0,90	0,528
0,02	-6,212	0,40	-1,020	0,95	0,973
0,04	-4,751	0,50	-0,704	0,97	1,112
0,05	-4,391	0,60	-0,429	0,99	1,604
0,10	-3,130	0,70	-0,162	0,995	1,909
0,20	-2,010	0,80	+0,130		

Из таблицы следует, что искомое значение x лежит в интервале $0,10 < x < 0,20$.

Для приближенного решения проводится линейная интерполяция:

$$x_1 = 0,1 + \frac{0,20 - 0,10}{(-2,01) - (-3,13)} \cdot [(-2,077) - (-3,130)] = 0,1 + 0,094 = 0,194$$

Для более точного решения следует методом подбора в установленном интервале найти x , действительно удовлетворяющее уравнению. Зная x , рассчитываем молярные доли компонентов по формуле $N_i = \frac{v_i}{\sum v_i}$:

$$N_{C_8H_{18}} = \frac{(1 - 0,194)}{(1 + 4 \cdot 0,194)} = 0,454;$$

$$N_{(CH_3)_2C_6H_6} = \frac{0,194}{(1 + 4 \cdot 0,194)} = 0,109;$$

$$N_{H_2} = \frac{4 \cdot 0,194}{(1 + 4 \cdot 0,194)} = 0,437.$$

Определяем состав равновесной смеси в массовых процентах по уравнению

$$g_i = \frac{N_i \cdot M_i}{\sum (N_i M_i)} \cdot 100,$$

где M_i - молярная масса веществ;

$$g_{C_8H_{18}} = \frac{0,454 \cdot 114 \cdot 100}{0,454 \cdot 114 + 0,437 \cdot 2 + 0,109 \cdot 106} = 80,64\%;$$

$$g_{(CH_3)_2C_6H_6} = 18,00\%; \quad g_{H_2} = 1,36\%.$$

Пример 14. Оценка влияния температуры на химическое равновесие при известном тепловом эффекте реакции для химической реакции $2H_2 + CO \rightleftharpoons CH_3OH$, идущей в газовой фазе при $T = 298K$, $\Delta H^\circ = -90,7$ кДж.

Можно ли при повышении температуры сдвинуть равновесие в сторону увеличения выхода метанола?

Решение. В соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа, для экзотермических реакций ($\Delta H^\circ_{298} = -90,7 \text{ кДж} < 0$) температурный коэффициент константы равновесия меньше нуля:

$$d \ln K_p / dT < 0,$$

следовательно, с увеличением температуры K_p должна уменьшаться.

Так как $K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}$, с повышением температуры будет уменьшаться числитель и увеличиваться знаменатель этого выражения. Следовательно, выход метанола с увеличением температуры будет снижаться.

Пример 15. Оценка влияния давления на равновесие химической реакции, проходящей в газовой фазе.

При окислении монооксида углерода в диоксид установилось химическое равновесие $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$. Как будет влиять на это равновесие увеличение давления и добавление инертного газа (например, азота), не участвующего в реакции?

Решение. Реакция идет с уменьшением объема (с уменьшением числа молей газов $\Delta \nu = -1$), поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, при увеличении давления процессом, ослабляющим сжатие системы, будет уменьшение объема (числа молей) реагирующей смеси, то есть реакция сдвинется слева направо, и выход диоксида углерода возрастает. Увеличение содержания азота при постоянном общем давлении ведет к разбавлению реагирующей смеси, что равноценно уменьшению парциальных давлений компонентов системы. Это приведет к сдвигу равновесия справа налево, то есть к снижению выхода диоксида углерода.

К анализу реакции можно подойти следующим образом. Известно, что:

$$K_N = \frac{N_{\text{CO}_2}^2}{N_{\text{CO}}^2 \cdot N_{\text{O}_2}}$$

Молярные доли реагентов равны:

$$N_{CO_2} = \frac{v_{CO_2}}{\sum v_i}; \quad N_{CO} = \frac{v_{CO}}{\sum v_i}; \quad N_{O_2} = \frac{v_{O_2}}{\sum v_i}.$$

После подстановки в формулу для K_N получаем

$$K_N = \frac{v_{CO_2}^2 \cdot \sum v_i}{v_{CO}^2 \cdot v_{O_2}}$$

Так как $K_P = K_N \cdot P^{\Delta v}$, ($\Delta v = -1$), то $K_N = K_P \cdot P$, тогда

$$K_N = \frac{v_{CO_2}^2 \cdot \sum v_i}{v_{CO}^2 \cdot v_{O_2}} = K_P \cdot P$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением давления увеличивается константа K_N (константа K_P не зависит от давления), что соответствует увеличению количества продукта – диоксида углерода. Это следует и из уравнения (1.68):

$$\left(\frac{d \ln K_N / dP}{dP} \right) = \frac{1}{P} > 0 \quad (\Delta v = -1).$$

С увеличением количества азота возрастает $\sum v_i$, что при постоянной константе приводит к снижению $v_{CO_2}^2$, то есть к уменьшению выхода диоксида углерода.

Глава 2

МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ВМС

Для проведения полуэмпирических расчетов физических и термодинамических характеристик органических веществ наиболее часто используется принцип аддитивности, который означает, что большое количество характеристик, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования вкладов атомов, групп, или связей:

$$F = \sum_i n_i F_i,$$

где F – мольная характеристика; n_i – число компонентов типа i , вносящих свой вклад в эту характеристику; F_i – числовое значение вклада i -го компонента.

В ряде случаев заметное расхождение между числовыми значениями, рассчитанными с помощью принципа аддитивности, и значениями, полученными в эксперименте, оказывается чрезвычайно важным способом обнаружения эффектов, связанных с особенностями строения вещества.

Основываясь на различиях природы структурных элементов, можно указать три аддитивных метода:

а) *применение атомных вкладов*. При условии полной аддитивности данная характеристика молекулы может быть рассчитана из вкладов атомов, составляющих эту молекулу. Такой наиболее простой метод аддитивности обладает, однако, и ограниченной ценностью. Точное сравнение молекулярных характеристик родственных соединений позволило показать, что вклады одних и тех же атомов могут быть до некоторой степени различными в зависимости от природы окружения этих атомов. Это положение заставляет пользоваться вторым методом аддитивности;

б) *применение групповых вкладов* [4]. В данном случае небольшие изменения атомных вкладов, обусловленные природой окружения, учитываются путем комбинирования таких атомов в наиболее часто используемые молекулярные группы;

в) *применение связевых вкладов*. Можно предложить систему аддитивности, основанную на учете различных типов связей между атомами. Подобный метод может быть применен на практике, но здесь все же должны приниматься во внимание различные величины вкладов одной и той же связи в зависимости от характера соседних связей у данного атома.

Для практических целей следует отдать предпочтение методу групповых вкладов. Дело в том, что метод атомных вкладов сильно упрощает картину, а метод связевых вкладов приводит к неоправданно большому количеству различных типов связей.

2.1. Расчет теплоемкости

В химической термодинамике часто используют изохорную C_V и изобарную C_P теплоемкости. $C_P > C_V$ и их разность равна работе расширения системы при изменении температуры на 1 градус, производимой в результате подвода дополнительного тепла.

Для идеальных газов:

$$C_P - C_V = R,$$

где R – газовая постоянная, равная $1,98717 \text{ кал}/(\text{К}\cdot\text{моль}) = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$.

Для реальных газов:

$$C_P - C_V \approx R \left(1 + \frac{2a}{R^2 T^2} p \right), \quad (2.1)$$

где a – постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса, значения которой для ряда веществ приведены в справочнике [12, с.737].

Значения $C_P = f(T)$ можно найти в ряде справочников [7, 10, 13–32].

Удельную теплоемкость веществ, в зависимости от их агрегатного состояния, можно рассчитать различными методами.

Удельную теплоемкость органических жидкостей при $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$ можно вычислить со средней погрешностью 5 % (максимальная погрешность ~14 %) по методу Джонсона и Хуанга с помощью аддитивных составляющих (табл. 1) [33]. Этот метод расчета не оправдывает себя лишь для первых членов гомологических рядов и альдегидов. Величины C_p , рассчитанные по методу Джонсона и Хуанга при $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, можно распространить на другие температуры посредством функции Чоу и Брайта [33]:

$$C_p \omega^{2,8} = b, \quad (2.2)$$

где ω – коэффициент расширения жидкой фазы по Ватсону; b – константа, величина которой зависит от природы соединения.

В табл. 2 представлена сводка групповых вкладов в величину C_p^S (298) по Сато и в величину C_p^l (298) по Шоу твердого и жидкого агрегатного состояния полимеров.

Таблица 1

Составляющие удельной теплоемкости органических жидкостей (при 20 °С)

Группы	Составляющие теплоемкости, кал/(моль град)	Группы	Составляющие теплоемкости, кал/(моль град)
CH ₃ -	9,9	-Cl	8,6
-CH ₂ -	6,3	-Br	3,7
-C-H	5,4	-NO ₂	15,3
-COOH	19,1	-O-	8,4
-COO- (сложные эфиры)	14,5	-S-	10,6
C=O	14,7	C ₆ H ₅ -	30,5
-C≡N	13,9	-H (муравьиная кислота и ее соли)	3,55
-OH	11,0	=CH- (аллильные соединения)	5,4
-NH ₂	15,2		

Таблица 2

Групповые вклады в мольную теплоемкость (при 298,15 К)

Группа	C_p^S , кал/(моль·град)	C_p^l , кал/(моль·град)	C_p^S/R , (на атом)	C_p^l/R , (на атом)
-CH ₃	7,38	8,80	0,92	1,10
-CH ₂ -	6,05	7,26	1,01	1,21
-CH-	3,72	5,00	0,93	1,25
-C ₁	1,47	1,76	0,74	0,88
=CH ₂	5,40	5,20	0,90	0,87
=CH-	4,45	5,10	1,11	1,28
=C ₁	2,50	3,80	1,25	1,90
-CH ₂ - (в пятичленном кольце)	4,75	6,3	0,79	1,05
-CH ₂ - (в шестичленном кольце)	4,29	6,3	0,71	1,03
=CH- (ароматическая)	3,68	5,3	0,92	1,33
=C ₁ (ароматическая)	2,04	2,9	1,02	1,45
-O-	4,02	8,5	2,01	<4,25
-S-	5,74	10,7	2,37	5,35
-F	(5,1)	(5,0)	2,55	2,50
-Cl	6,46	(9,5)	3,23	4,75
-Br	6,28	-	3,14	-
-I	5,34	-	2,67	-
-OH	4,05	10,7	1,01	2,68
-SH	11,16	12,5	2,78	3,12
-NH ₂	5,00	-	0,83	-
-NH ₁	3,40	(7,6)	0,85	1,90

Группа	C_p^s , кал/(моль·град)	C_p^l , кал/(моль·град)	C_p^s/R , (на атом)	C_p^l/R , (на атом)
>N-	4,08	(10,5)	2,04	5,25
-NO ₂	10,00	-	1,67	-
-CO-	5,50	12,6	1,38	3,15
-COO-	(11)	15,5	1,83	2,58
-COOH	(12)	23,6	1,50	2,95
-CONH-	(9-13)	(21,5)	1,12-1,63	2,68
-SO ₂ -	(12)	-	2,00	-
-SN	(6)	-	1,50	-
	20,44	29,4	0,94	1,35
	18,80	27,0	0,95	1,36
	15,52	22,2	0,98	1,40

Примечание. Наиболее вероятные значения вкладов, представленные Д. В. Ван Кревеленом [4], приведены в табл. 2 в скобках.

Температурную зависимость теплоемкости можно аппроксимировать с помощью следующих уравнений:

$$\frac{C_p^s(T)}{C_p^s(298)} = 0,106 + 0,003T; \quad (2.3)$$

$$\frac{C_p^l(T)}{C_p^l(298)} = 0,64 + 0,0012T. \quad (2.4)$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Рассчитать теплоемкость полипропилена со степенью кристалличности 30 % при температуре 323 К.

Решение. Значения $C_p^s(298)$ и $C_p^l(298)$ рассчитываются суммированием групповых вкладов (см. табл. 2):

	$C_p^s(298)$	$C_p^l(298)$
(-CH ₂ -)	6,05	7,26
(-CH-)	3,72	5,00
(-CH ₃)	7,38	8,8
	<hr/>	<hr/>
	17,15	21,06

С помощью уравнений (2.3) и (2.4) определим значение теплоемкостей в твердом и жидком состояниях при температуре 323 К на основании значений при комнатной температуре:

$$C_p^s(323) = C_p^s(298) \cdot (0,106 + 0,003 \cdot 323) = 17,15 \cdot 1,075 = 18,44 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^l(323) = C_p^l(298) \cdot (0,64 + 0,0012 \cdot 323) = 21,06 \cdot 1,0276 = 21,641256 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для полипропилена с кристалличностью 30 % оцененная мольная теплоемкость $C_p^s(323) = 0,3 \cdot 18,43625 + 0,7 \cdot 21,641256 = 20,68 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$

Удельная теплоемкость $C_p^s/M = 20,68/42,1 = 0,49 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К}).$

Теплоемкость чистых газов и паров при низких давлениях можно определить с достаточной степенью точности и по уравнению Добратца [33]:

$$C_{P_0} = 4R + n_r R/2 + \sum q_i C_{v,i} + \frac{3n - 6 - n_r - \sum q_i}{\sum q_i} \sum q_i C_{\delta,i}, \quad (2.5)$$

где $C_{P_0}^0$ – теплоемкость при низком давлении, кал/(моль · град), R – универсальная газовая постоянная, $R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град});$ n_r – число простых связей, относительно которых может иметь место внутреннее вращение групп, то есть С-С или С-О в сложных и простых эфирах; q_i – число связей типа i ; n – число атомов в молекуле, $\sum q_i$ – общее число связей в молекуле; $C_{v,i}$ и $C_{\delta,i}$ – функции Эйнштейна для связей типа i .

Величину $C_{P_0}^0$ определяют с помощью данных табл. 3, в которой приведены характеристические частоты колебаний ν и δ по Меремблиану, а также константы A , B и C , входящие в уравнение теплоемкости вида:

$$C_{P_0}^0 = A + BT + CT^2. \quad (2.6)$$

Полагают, что рассматриваемый метод расчета теплоемкости чистых паров и газов в интервале температур 300–1100 К дает среднюю погрешность 5,5 %, максимальную погрешность – 25 %. Расчеты показали, что если из списка веществ исключить низшие члены гомологических рядов и структуры типа циклопропана, а также несколько ограничить интервал температур ($500\text{К} < T < 1100\text{К}$), то можно добиться большей точности вычислений. Максимальная погрешность в этом случае не превысит 10 %.

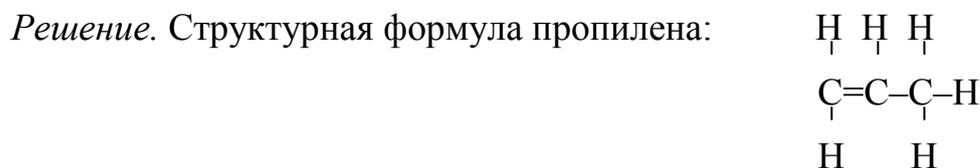
Частоты связей и константы теплоемкости для газов и паров [33]

Связи	Частота, $\nu_{\text{см}}^{-1}$	Константы			Частота, $\delta_{\text{см}}^{-1}$	Константы		
		A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$		A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
C-C ¹	910	-0,339	3,564	-1,449	650	0,343	2,707	-1,15
C-C ²	1500	-0,836	3,208	-1,087	600	0,503	2,472	-1,058
C=C	1200	-0,74	3,73	-1,404	910	-0,339	3,564	-1,449
C≡C	2080	-0,606	1,861	-0,306	375	1,268	1,244	-0,544
C-H	3000	-0,139	0,168	0,447	1050	-0,579	3,741	-1,471
C-O	1030	-0,458	3,722	-1,471	1120	-0,665	3,754	-1,449
C=O	1740	-0,778	2,721	-0,759	780	-0,034	3,22	-1,341
C-N	1000	-0,501	3,695	-1,471	450	1,016	1,663	-0,723
C≡N	2220	-0,525	1,528	-0,141	240	1,665	0,566	-0,249
C-Cl	650	0,343	2,707	-1,15	260	1,613	0,656	-0,289
C-F	1050	-0,579	3,471	-1,471	1200	-0,74	3,73	-1,404
C-Br	610	0,471	2,519	-1,076	950	-0,415	3,63	-1,462
C-I	530	0,74	2,106	-0,908	880	-0,275	3,498	-1,431
O-H	3500	0	-0,24	0,56	1350	-0,819	3,563	-1,267
S-H	2570	-0,331	0,805	0,192	860	-0,23	3,45	-1,416
S=O	1250	-0,772	3,685	-1,363	520	0,774	2,051	-0,886
C-S	690	0,219	2,884	-1,218	280	1,558	0,75	-0,33
N-N ³	1000	-0,501	3,695	-1,471	900	-0,32	3,547	-1,445
N-H	3300	-0,04	-0,12	0,53	1200	-0,74	3,73	-1,404
N-O	1270	-0,785	3,668	-1,347	660	0,311	2,754	-1,168
N=O	1470	-0,835	3,347	-1,125	650	0,343	2,707	-1,15

Примечание. 1 – для алифатических соединений; 2 – для ароматических соединений или сопряженных двойных связей; 3 – исключая N₂O или N₂O₄.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить зависимость мольной теплоемкости пропилена C₃H₆ при низком давлении и температуре 427 °С, используя уравнение Дюбрата.



В этом случае $n = 9$; $n_r = 1$; $\sum q_i = 8$; $\frac{3n - 6 - n_r - \sum q_i}{\sum q_i} = 1,5$.

Пропилен имеет шесть связей C-H; 1 связь C-C; одну связь C=C. Используя данные табл. 3, найдем:

$$\begin{aligned} \sum q_i C_{v,i} &= 6(-0,139 + 0,168 \cdot 10^{-3}T + 0,447 \cdot 10^{-6}T^2) + (-0,339 + 3,564 \cdot 10^{-3}T - 1,449 \cdot 10^{-6}T^2) + \\ &+ (-0,740 + 3,730 \cdot 10^{-3}T - 1,404 \cdot 10^{-6}T^2) = (-1,913 + 8,302 \cdot 10^{-3}T - 0,171 \cdot 10^{-6}T^2) \\ &\text{кал/(моль} \cdot \text{град)}. \end{aligned}$$

Аналогично можно получить:

$$\begin{aligned} \sum q_i C_{\delta,i} &= 6(-0,579 + 3,741 \cdot 10^{-3}T - 1,471 \cdot 10^{-6}T^2) + (0,343 + 2,707 \cdot 10^{-3}T - \\ &- 1,150 \cdot 10^{-6}T^2) + (-0,339 + 3,564 \cdot 10^{-3}T - 1,449 \cdot 10^{-6}T^2) = (-3,47 + 28,717 \cdot 10^{-3}T - \\ &- 11,425 \cdot 10^{-6}T^2) \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}. \end{aligned}$$

Подстановка найденных величин в уравнение (2.5) дает следующее уравнение для определения мольной теплоемкости при постоянном давлении в зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} C_p^0 &= 4 \cdot 1,987 + 1 \cdot 1,987/2 + (-1,913 + 8,302 \cdot 10^{-3}T - 0,171 \cdot 10^{-6}T^2) + \\ &+ 1,5 \cdot (-3,47 + 28,717 \cdot 10^{-3}T - 11,425 \cdot 10^{-6}T^2) = 1,8235 + 51,3775 \cdot 10^{-3}T - \\ &- 17,3085 \cdot 10^{-6}T^2. \end{aligned}$$

Легко показать, что при $T=700$ К величина $C_p^0 = 29,31$ кал/(моль·град), при 298 К $C_p^0 = 15,59$ кал/(моль·град), по справочным данным $C_p^0 = 15,27$ кал/(моль·град), таким образом, ошибка определения при н.у. составляет 2 %.

Пример 2. Установить зависимости изменения мольной теплоемкости N-метиланилина и N,N-диметиланилина от температуры.

Решение. Для N-метиланилина имеем:

$$n_r=2; n=17; \sum q_i=17; \frac{3n-6-n_r-\sum q_i}{\sum q_i} = 1,529.$$

Анализируя структурную формулу N-метиланилина, выделяем следующие фрагменты: 6(C-C²); 2(C-N); 8(C-H); 1(N-H).

Используя данные табл. 3, найдем:

$$\begin{aligned} \sum q_i C_{v,i} &= 6(-0,836 + 3,208 \cdot 10^{-3}T - 1,087 \cdot 10^{-6}T^2) + 2(-0,501 + 3,695 \cdot 10^{-3}T - \\ &- 1,471 \cdot 10^{-6}T^2) + 8(-0,139 + 0,168 \cdot 10^{-3}T + 0,447 \cdot 10^{-6}T^2) + (-0,04 - 0,12 \cdot 10^{-3}T + \\ &+ 0,53 \cdot 10^{-6}T^2) = -7,17 + 27,862 \cdot 10^{-3}T - 5,358 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}. \end{aligned}$$

Аналогично можно получить:

$$\sum q_i C_{\delta,i} = -0,322 + 51,816 \cdot 10^{-3}T - 20,966 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Подставляем найденные величины в уравнение (2.5):

$$C_p^0 = 4 \cdot 1,987 + 1,987 + (-7,17 + 27,862 \cdot 10^{-3}T - 5,358 \cdot 10^{-6}T^2) + 1,529 (-0,322 + 51,816 \cdot 10^{-3}T - 20,966 \cdot 10^{-6}T^2) = 2,273 + 107,089 \cdot 10^{-3}T - 37,415 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}$$

или в системе СИ:

$$C_p^0 = 9,5239 + 448,7029 \cdot 10^{-3}T - 156,7689 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \text{ при температуре } 298 \text{ К } C_p^0 = 129,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$\text{Для N,N-диметиланилина: } n_r=3; n=20; \sum q_i=20; \frac{3n-6-n_r-\sum q_i}{\sum q_i} = 1,55.$$

Анализируя структурную формулу N,N-диметиланилина, выделяем следующие фрагменты: 6(C-C²); 3(C-N); 11(C-H).

Используя данные табл. 3, найдем:

$$\sum q_i C_{v,i} = 6(-0,836 + 3,208 \cdot 10^{-3}T - 1,087 \cdot 10^{-6}T^2) + 3(-0,501 + 3,695 \cdot 10^{-3}T - 1,471 \cdot 10^{-6}T^2) + 11(-0,139 + 0,168 \cdot 10^{-3}T + 0,447 \cdot 10^{-6}T^2) = -8,048 + 32,181 \cdot 10^{-3}T - 6,018 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Аналогично можно получить:

$$\sum q_i C_{\delta,i} = 6(0,503 + 2,472 \cdot 10^{-3}T - 1,057 \cdot 10^{-6}T^2) + 3(1,016 + 1,663 \cdot 10^{-3}T - 0,723 \cdot 10^{-6}T^2) + 11(-0,579 + 3,741 \cdot 10^{-3}T - 1,471 \cdot 10^{-6}T^2) = -0,303 + 60,972 \cdot 10^{-3}T - 24,698 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Подставляя найденные величины в уравнение (2.5), имеем:

$$C_p^0 = 4 \cdot 1,987 + 2,967 + (-8,048 + 32,181 \cdot 10^{-3}T - 6,018 \cdot 10^{-6}T^2) + 1,55(-0,303 + 60,972 \cdot 10^{-3}T - 24,698 \cdot 10^{-6}T^2) = 2,397 + 126,688 \cdot 10^{-3}T - 44,300 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}$$

или в системе СИ:

$$C_p^0 = 10,043 + 530,823 \cdot 10^{-3}T - 185,617 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \text{ при температуре } 298 \text{ К } C_p^0 = 151,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

2.2. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала реакции по групповым вкладам

Ценность соотношений химической термодинамики ограничивается отсутствием достаточных данных. В таких случаях важно иметь простой метод хотя бы для приближенных расчетов этих данных.

Термодинамика устанавливает связь между константой равновесия и изменением изобарно-изотермического потенциала образования:

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -RT \ln K_f. \quad (2.7)$$

В системе Ван Кревелена и Чермина изобарно-изотермический потенциал образования рассчитывается по групповым вкладам и вводятся поправки на особенности химического строения:

$$\Delta G_f^{\circ} = \Sigma \text{вклады составляющих групп} + \Sigma \text{поправки на строение} + RT \ln \sigma, \quad (2.8)$$

где $RT \ln \sigma$ – поправка на степень симметрии данной молекулы; σ – число симметрии, которое определяется количеством одинаковых положений молекулы в пространстве путем простого вращения молекулы без деформации.

При этом предполагается, что групповые вклады линейно зависят от температуры:

$$\Delta G_f^{\circ} \text{ группы} = \Delta H_{i,298}^{\circ} + \Delta S_{i,298}^{\circ} T. \quad (2.9)$$

С помощью одного этого выражения нельзя точно описать температурную зависимость изобарно-изотермического потенциала образования веществ в широком температурном интервале. Однако это выражение достаточно точно в интервале 300–600 К. Все групповые вклады и структурные поправки рассчитаны на основании опубликованных экспериментальных данных для органических соединений.

Для углеводов оцененные изобарно-изотермические потенциалы образования соответствовали опубликованным в литературе с ошибкой, не превышающей 0,8 ккал/моль. Для неуглеводородных соединений точность была ниже, и максимальные отклонения достигали 3 ккал/моль.

Все значения изобарно-изотермического потенциала образования, как правило, приведены к стандартным условиям для идеального газа с летучестью 1 кгс/см². Это также относится и к приведенным групповым вкладкам (табл. 4) [4].

Таблица 4

Изобарно-изотермические потенциалы образования некоторых малых молекул и групповые вклады в изобарно-изотермический потенциал образования больших молекул [4]

Группа	ΔG_f° (Т), кал/моль	Группа	ΔG_f° (Т), кал/моль
CH ₄	-19000 + 22,3 Т	H ₂ O	-58000 + 11,5 Т
-CH ₃	-11500 + 22,9 Т	-ОН	-42000 + 12,0 Т
-CH ₂ -	-5300 + 25,0 Т	-О-	-28000 + 14 Т
>CH-	-750 + 30,0 Т	H ₂ C=O	-23500 + 4,7 Т
	3000 + 36,5 Т	-HC=O	-29000 + 5,5 Т
		>C=O	-30000 + 9,5 Т
=CH ₂	5900 + 8,0 Т	HCOOH	-87000 + 21,6 Т
=CH-	9000 + 9,0 Т	-COOH	-94500 + 25 Т
=C <	10000 + 14,0 Т	-COO-	-80000 + 27 Т
=C =	35000 - 4 Т	NH ₃	-11600 + 25,6 Т
≡CH	27000 - 7,7 Т	-NH ₂	-3800 + 27,1 Т
≡C -	27000 - 6,0 Т	-NH-	2000 + 29,4 Т
 CH _{ap}	3100 + 6,1 Т	>N-	6000 + 37,2 Т
 C-ap	5300 + 9,9 Т	 Nap-	11500 + 11,1 Т
 C _{ap} ↔ (эндо)	6600 + 5,1 Т	-NO ₂	-9000 + 37,0 Т
	18600 + 36,6 Т	H ₂ S	-5000 - 10,0 Т
	20800 + 40,4 Т	-SH	4200 - 9,3 Т
	23000 + 44,2 Т	-S-	10000 - 7,1 Т
HF	-64500 - 1,5 Т	 S _{ap} -	14500 - 14,4 Т
-F	-46000 - 2,2 Т	-SO-	-15100 + 15,2 Т
HCl	-22000 - 2,2 Т	-SO ₂ -	-67300 + 36,2 Т
-Cl	-11700 - 2,2 Т	CO	-26600 - 21,2 Т
HBr	-8700 - 13,6 Т	CO ₂	-94000 - 0,6 Т
-Br	-1000 - 13,3 Т	COS	-33000 - 24 Т
Br ₂ (газ)	7400 - 22,2 Т	CS ₂	27500 - 40,3 Т

Группа	ΔG_f° (Т), кал/моль	Группа	ΔG_f° (Т), кал/моль
НН	6200 - 19,7 Т	COCl ₂	-52000 - 9,4 Т
-I	16500 - 20 Т	SO ₂	-71000 - 2,8 Т
I ₂ (газ)	15000 - 34,4 Т	SO ₃	-94500 + 19,9 Т
HCN	31200 - 8,3 Т	NO	21500 - 3,0 Т
-CN	29000 - 7,2 Т	NO ₂	8000 + 14,8 Т
(CN) ₂	72000 - 10,6 Т	S ₂ (газ)	31000 - 39,2 Т
Структурные поправки			ΔG_f° (Т), кал/моль
Кольцевая замкнутая (неароматическая)			
3 кольца			25000 - 30 Т
4 кольца			25000 - 27 Т
5 колец			5000 - 25 Т
6 колец			-1000 - 16,5 Т
Заместители в цепях			
3 прилежащих группы >CH-			2100
2 прилежащих группы -C-			1800
прилежащие группы >CH- и -C-			2600
в ароматических кольцах			
о-положение			1000
м-положение			350
п-положение			0
в неароматических кольцах			
одинарное замещение			-1000
двойное 1,1-замещение			-2000
1,2; 1,3; 1,4-замещение, <i>цис</i>			-1500
1,2; 1,3; 1,4-замещение, <i>транс</i>			-3000
Особые эффекты в ненасыщенных системах			ΔG_f° (Т), кал/моль
цис-транс-превращение			-1400 + 1,7 Т
сопряжение одной двойной связи с другой			-4000
сопряжение с ароматическим кольцом			-2000
сопряжение с >C=O связью			-1000

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Оценить изобарно-изотермический потенциал образования газообразного бутадиена-1,3 и газообразного (условно) полибутадиена.

Решение. Структурные звенья:



Для мономера:	2(=CH ₂)	11800 + 16,0 Т
	2(=CH-)	18000 + 18,0 Т
	RTlnσ (σ=2)	1,37 Т
	сопряжение	-4 000
		25800 + 35,4 Т

При 300 К искомая величина равна 25800 + 10 600 = 36400 кал/моль; в литературе приводится значение 36490 кал/моль. При 600 К рассматриваемая величина равна 25800 + 21200 = 47000 кал/моль; в литературе приводится значение 47200 кал/моль.

Для газообразного (условно) полимерного звена:

2(-CH ₂ -)	-10600 + 50,0 Т
2(-CH=)	18000 + 18,0 Т
	7400 + 68,0 Т

Мольный изобарно-изотермический потенциал полимеризации:

$$7400 + 68,0 \text{ Т} - (25800 + 35,4 \text{ Т}) = -18400 + 32,6 \text{ Т}.$$

Приведенное в литературе значение составляет -8700 кал/моль.

2.3. Поправки, учитывающие физическое состояние вещества

Если реагирующие вещества или продукты реакции не находятся в идеальном газообразном состоянии, но конденсированы (такое состояние всегда наблюдается для полимеров), то необходимо ввести поправки. Такие поправки представлены в виде диаграмм уровней энтальпии и энтропии для реакций полимеризации (рис. 2).

Из этих диаграмм можно без труда получить требуемые формулы. Ниже приведены варианты поправок ΔH° и ΔS° для не газообразного состояния:

ΔH° полимеризации

$$\Delta H^\circ_{\text{га}} = \Delta H^\circ_{\text{гг}} - \Delta H^\circ_{\text{исп}}, \Delta H^\circ_{\text{гк}} = \Delta H^\circ_{\text{гг}} - \Delta H^\circ_{\text{исп}} - \Delta H^\circ_{\text{пл}}; \Delta H^\circ_{\text{жа}} = \Delta H^\circ_{\text{гг}} + \Delta H^\circ_{\text{исп}} - \Delta H^\circ_{\text{исп}};$$

ΔS° полимеризации

$$\Delta S^\circ_{\text{жк}} = \Delta S^\circ_{\text{гг}} + \Delta S^\circ_{\text{испг}} - \Delta S^\circ_{\text{исп}} - \Delta S^\circ_{\text{пл}}, \quad \Delta S^\circ_{\text{кк}} = \Delta S^\circ_{\text{гг}} + \Delta S^\circ_{\text{испг}} - \Delta S^\circ_{\text{исп}} + \Delta S^\circ_{\text{пл}} - \Delta S^\circ_{\text{пл}}.$$

Примечание. ΔH°_{xy} , ΔS°_{xy} – стандартные мольные энтальпии и энтропии реакции, если мономер в состоянии x превращается в полимер в состоянии y .

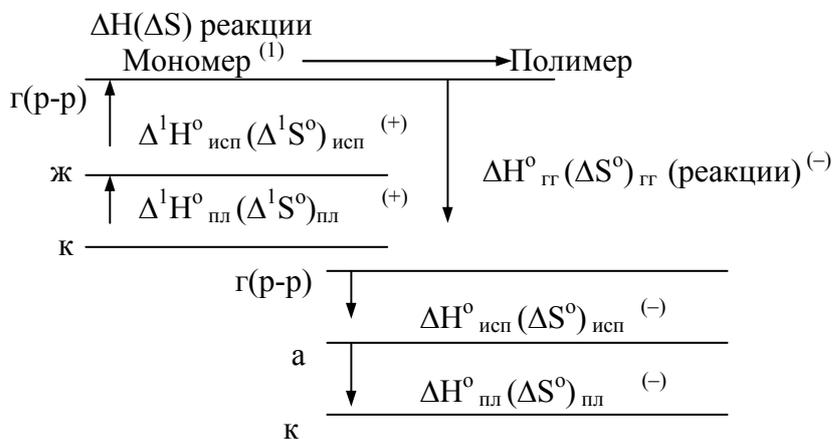


Рис. 2. Уровни энтальпии и энтропии мономера и полимера в различных физических состояниях:

$г$ – газообразное; $ж$ – жидкое; $а$ – аморфное; $к$ – кристаллическое; $р$ – растворенное; $исп$ – испарение (конденсация); $пл$ – плавление (кристаллизация); $^\circ$ – стандартное состояние (25 °С, 1 атм)

При рассмотрении реакций полимеризации для оценки поправок можно воспользоваться следующими эмпирическими правилами:

$$\Delta G^\circ_{\text{га}} \approx \Delta G^\circ_{\text{гг}} - 2000 + 4 T ; \quad (2.10)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{гк}} \approx \Delta G^\circ_{\text{гг}} - 4000 + 7,5 T ; \quad (2.11)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{жа}} \approx \Delta G^\circ_{\text{гг}} + 1000 - 12 T ; \quad (2.12)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{жк}} \approx \Delta G^\circ_{\text{гг}} - 7 T ; \quad (2.13)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{кк}} \approx \Delta G^\circ_{\text{гг}} - 9 T , \quad (2.14)$$

где ΔG°_{xy} – изменение мольного изобарно-изотермического потенциала при переходе мономера из состояния x в полимер в состоянии y .

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Оценить изобарно-изотермический потенциал полимеризации бутадиена-1,3 в полибутадиен, если мономер находится в жидком состоянии, а полимер – в аморфном твердом состоянии.

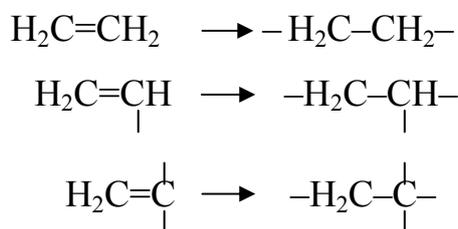
Решение. Из предыдущего примера следует, что $\Delta G_{\text{гр}}^{\circ}$ (полимер) = $-18400 + 32,6T$.

Формула (2.12) дает: $\Delta G_{\text{жа}}^{\circ} \approx \Delta G_{\text{гр}}^{\circ} + 1000 - 12T$. Следовательно, $\Delta G_{\text{жа}}^{\circ} \approx -17400 + 20,6T$ или $\Delta H_{\text{жа}}^{\circ} = -17400$ и $\Delta S_{\text{жа}}^{\circ} = 20,6$.

Приведенные в литературе значения $\Delta H_{\text{жа}}^{\circ} = -17400$ и $\Delta S_{\text{жа}}^{\circ} = 20,1-21,2$.

2.4. Изобарно-изотермический потенциал реакций полимеризации и предельные температуры

В процессе полимеризации присоединением осуществляются следующие реакции (в качестве примера):



Экспериментальные и расчетные характеристики этих реакций, а также рассчитанные и измеренные предельные температуры полимеризации приведены в табл. 5. При такой температуре изменение изобарно-изотермического потенциала равно нулю и $T_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{полимер}} / \Delta S_{\text{полимер}}$.

Если стандартное состояние относится к единичной концентрации и мономер (M) ведет себя идеальным образом, то есть $\Delta S = \Delta S^{\circ} + R \ln[M]$, то

$$T_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{полимер}} / (\Delta S_{\text{полимер}} + R \ln[M]). \quad (2.15)$$

Величина $T_{\text{пр}}$ характеризует равновесие мономер-полимер независимо от того, чем вызвана полимеризация (свободными радикалами или ионами). Следовательно, предельная температура – это такая температура, выше которой полимеризация не может осуществиться; кроме того, при такой температуре, полимер становится неустойчивым в отношении термической деструкции. На практике образовавшиеся полимеры, по-видимому, устойчивы при температурах выше предельной, но подобное состояние оказывается метастабильным. Причина заключается в том, что для прохождения процесса деполимеризации образовавшегося полимера требуется определенная энергия активации. Но полимеры, цепи которых не закончили свой рост, могут деполимеризоваться спонтанно.

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и рассчитанных термодинамических величин для некоторых реакций полимеризации

Реакция полимеризации	ΔG°		ΔH°		ΔS°		$T_{\text{пр.К}}$	
	гг	гк или жа	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-22400 + + 34,0 Т	-26400 + + 41,5 Т (гк)	-22,35 (гг) -25,5 (гк)	-22,4 (гг) -26,4 (гк)	-34,0 (гг) -41,5 (гк)	-34,0 (гг) -41,5 (гк)	659 (гг) 615 (гк)	658 (гг) 635 (гк)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	-20950 + + 38,0 Т	-19950 + + 26,0 Т (жа)	-20,7 (гг) -20,1 (жа)	-21,0 (гг) -20,0 (жа)	-39,9 (гг) -27,5 (жа)	-38,0 (гг) -26,0 (жа)	520 (гг) 707 (жа)	550 (гг) 765 (жа)
$\begin{array}{c} (\text{Ph}) \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (\text{Ph}) \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	-18950 + + 38,0 Т	-17 950 + + 26,0 Т (жа)	-17,8 (гг) -16,7 (жа)	-19,0 (гг) -18,0 (жа)	-35,5 (гг) -25,0 (жа)	-38,0 (гг) -26,0 (жа)	550 (гг) 670 (жа)	500 (гг) 690 (жа)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ (\text{CH}_3) \end{array}$	-18200 + + 39,5 Т	-17200 + + 27,5 Т (жа)	-17,2 (га) -11,5 (жа)	-18,2 (гг) -17,2(жа)	-41,0 (гг) -27,5 (жа)	-39,5 (гг) -27,5 (жа)	419 (гг) 418 (жа)	462 (гг) 625 (жа)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Ph} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	-16200 + + 39,5 Т	-15200 + + 27,5 Т (жа)	-8,4 (жа)	-15,2 (жа)		-27,5 (жа)		410 (гг) 550 (жа)
$\text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{O}-$	-9800 + + 34,3 Т	-15200 + + 27,5 Т (гк)	-13,0 (гк)	-9,8 (гг) -13,8 (гк)	-41,7 (гк)	-34,3 (гг) -41,8 (гк)	312 (гк)	275 (гг) 331 (гк)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)\text{C}=\text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (\text{CH}_3) \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	250 + + 38,5 Т	1250 + + 26,5 Т (жа)	0 (жа)	1,3 (жа)				

2.5. Термодинамика свободных радикалов

Многие реакции полимеризации и деструкции полимеров осуществляются по радикальному механизму. Следовательно, важно знать сравнительные термодинамические характеристики свободных радикалов и связанных групп. Для ряда радикалов и связанных с ними групп значение изменения изобарно-изотермического потенциала приведено в табл. 6.

Таблица 6

Изменение изобарно-изотермического потенциала

Радикал	ΔG° , кал/моль	Радикал	ΔG° , кал/моль
H^\bullet	52000 – 11,8 T	$\bullet\text{OH}$	9000 – 1,5 T
F^\bullet	19000 – 13,5 T	$\bullet\text{O}-$	8000 – 2 T
Cl^\bullet	28940 – 12,8 T	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \bullet\text{C}- \end{array}$	5000 – 10 T
Br^\bullet	26800 – 23,7 T		
I^\bullet	25500 – 29,0 T	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \bullet\text{O}-\text{C} \end{array}$	-26000 + 10 T
$\bullet\text{CH}_3$	32000 + 2,1 T	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \end{array}$	4000 + 10 T
$\bullet\text{CH}_2-$	34000 - 1,0 T		
$\bullet\text{CH} <$	36000 + 9 T	$\bullet\text{CN}$	110000 – 15 T
$\bullet\text{C} <$	38000 + 15 T	$\bullet\text{O}-\text{O}-$	7500

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В качестве примера рассматривается термодинамическая вероятность двух типов реакций между радикалами: рекомбинация и диспропорционирование.

Решение. Эти реакции таковы:



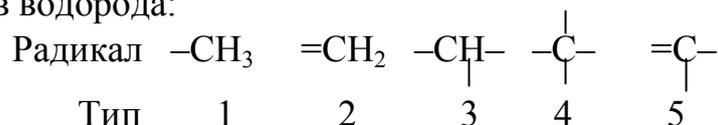
С помощью групповых вкладов можно рассчитать: для реакции (а) – $\Delta G^\circ = -78\,600 + 52,0 T$; для реакции (б) – $\Delta G^\circ = -59\,300 + 16,9 T$. Следовательно, разность изобарно-изотермических потенциалов для этих двух реакций составляет: $\Delta(\Delta G^\circ) = -19300 + 35,1 T = 0$ при 550 К.

Таким образом, при температуре выше 550 К (или 277 °С) преобладает диспропорционирование, а ниже 550 К – рекомбинация.

2.6. Расчет термодинамических параметров газообразных органических соединений методом введения поправок на замещение водорода группами –СН₃ и другими

Эмпирический метод, предложенный Андерсеном, Байером и Ватсоном [9], позволяет с достаточной точностью рассчитать стандартную теплоту образования при 298 К ($\Delta H^{O f, 298}$), абсолютное значение энтропии в стандартном состоянии при 298 К (S°_{298}) и температурную зависимость теплоемкости $C_p^{\circ} = a + bT + cT^2$ практически для любых органических соединений (исключение составляют гетероциклические). Проверка этого метода показала, что результаты расчета $\Delta H^{O f, 298}$ отличаются от лучших экспериментальных данных не более чем на 4,0 ккал/моль. В расчете каждое соединение принимают состоящим из основной группы, которая видоизменяется замещением составляющих ее атомов на другие группы.

В таблицах 7–12 даны все необходимые для расчета данные. В табл. 7 даны свойства основных групп десяти углеводородов. В табл. 8 приведены поправки на первичное замещение водорода основной группы на –СН₃. Поправки зависят от числа замен и положения заменяемой группы. В таблице 9 указаны поправки на вторичные замещения водорода группой –СН₃. Для определения соответствующих поправок необходимо знать типовые числа того атома углерода, у которого проводится замена (атом типа А), и соседнего с ним менее гидрированного углеродного атома (атом типа В). Типовые числа атомов углерода определяют по числу имеющихся у атома углерода атомов водорода:



Тип 5 относится к углеродному атому бензольного или нафталинового кольца.

В табл. 9 также приведены поправки для расчета свойств простых и сложных эфиров. Одна из поправок дана на замену водорода гидроксильной группы группой $-\text{CH}_3$ с образованием метилового эфира, вторая поправка – на замену карбоксильного водорода в карбоновой кислоте группой $-\text{CH}_3$ с образованием этилового эфира. В табл. 10 указаны поправки на замену ординарных связей сложными. Данные табл. 11 учитывают длину боковой цепи в циклических углеводородах и положение двойной связи. Наконец, в табл. 12 даются поправки на замену группы $-\text{CH}_3$ на любую другую группу. В данную таблицу включена фенильная группа $-\text{C}_6\text{H}_5$, которая может рассматриваться как основная при расчете свойств сложных соединений, в которых объединены несколько групп, например, в полиосновных ароматических кислотах.

Поправки к теплотам образования, учитывающие первичное замещение группы $-\text{CH}_3$ хлором, не найдены. Однако замечено, что теплота образования изменяется с каждым последующим замещением на хлор у исходного атома углерода.

Необходимо обращать внимание на необходимость к вычисленным поправкам при расчете энтропии галогенопроизводных алканов прибавлять дополнительную поправку (+1,0 кал/град · моль).

Последовательность при расчете термодинамических свойств сложных органических соединений разбираемым методом такова.

1. С помощью табл. 7 выбирают вещество, лежащее в основе рассматриваемого соединения. В случае, если возможен выбор основных веществ, следует остановиться на веществе, имеющем наибольшее значение энтропии.

2. Для циклических углеводородов, имеющих в кольце больше шести углеродных атомов, за основную группу выбирают циклогексан и производят расширение кольца, учитывая данные табл. 8.

3. Необходимо сделать все первичные замещения прежде, чем начинать вторичные. При этом необходимо пользоваться табл. 8. Для метана возможно только одно первичное замещение. В случае циклической структуры у каждого углеродного атома в кольце можно произвести по одному первичному замещению. Если в основном кольце должно быть сделано больше чем два первичных замещения, то первыми делают два ближайших замещения. Если у углеродного атома в основном кольце должно быть сделано более чем одно замещение, то последующие замещения проводят как вторичные и делают их только после того, как сделаны все первичные замещения.

4. При построении полного скелета соединения проводят последовательные вторичные замещения водородного атома на группу $-\text{CH}_3$ с помощью табл. 8. При этом придерживаются следующих правил:

а) первоначально строят самую длинную прямую цепь;

б) боковые цепи вводят в порядке их длины; однако, если углеродный атом, имеющий самую длинную боковую цепь, должен иметь вторую боковую цепь, то эту цепь вводят раньше, чем осуществляют замещение у других углеродных атомов основной группы; если одно и то же соединение может быть получено различными замещениями, например, введением боковых групп $-\text{CH}_3$ по часовой стрелке или против часовой стрелки, то берут средний результат;

в) если цепь имеет несколько двойных связей, то первой вводят двойную связь, ближайшую к концу цепи.

5. Вводят группы $-\text{CH}_3$, которые впоследствии будут замещены на соответствующие группы, согласно табл. 12. Вводя группы $-\text{CH}_3$, поправки принимают по табл. 9.

6. Заменяют ординарные связи сложными, руководствуясь табл. 10.

7. Если есть необходимость, то вводят дополнительные поправки, предусмотренные табл. 11.

8. Проводят замены согласно табл. 12.

9. Просуммировав все поправки, получают величину искомого термодинамического свойства органического соединения.

Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования соединений из простых веществ, их теплоемкостей и энтропии (в идеализированном газообразном состоянии) методом введения поправок на замещение водорода группами $-CH_3$ и другими (33, 34 в [9]) приведены в табл. 7–12.

Таблица 7

Свойства основных групп

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$, кал/град·моль		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Метан	-17,89	44,50	3,79	16,62	-3,24
Циклопентан	-18,46	70,00	-9,02	109,28	-40,23
Циклогексан	-29,43	71,28	-11,53	139,65	-52,02
Бензол	19,82	64,34	-4,20	91,30	-36,63
Нафталин	35,40	80,70	3,15	109,40	-34,79
Метиламин	-7,10	57,70	4,02	30,72	-8,70
Диметиламин	-7,8	65,20	3,92	48,31	-14,09
Триметиламин	-10,90	—	3,93	65,85	-19,48
Диметиловый эфир	-46,00	63,70	6,42	39,64	-11,45
Формаид	-49,50	—	6,51	25,18	-7,47

Таблица 8

Поправки на первичное замещение водорода группами $-CH_3$

Основная группа	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Метан	-2,50	10,35	-2,00	23,20	-9,12
Циклопентан					
первое замещение	-7,04	11,24	1,87	17,55	-6,68
второе замещение					
1,1	-7,55	4,63	-0,67	24,29	-10,21
1,2 (<i>цис</i>)	-5,46	6,27	-0,01	22,69	-9,46
1,2 (<i>транс</i>)	-7,17	6,43	0,28	21,97	-9,18
1,3 (<i>цис</i>)	-6,43	6,43	0,28	21,97	-9,18
1,3 (<i>транс</i>)	-6,97	6,43	0,28	21,97	-9,18

Основная группа	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Дополнительная поправка на каждое последующее замещение	7,00	–	–	–	–
Циклогексан					
поправка на увеличение кольца для каждого прибавляемого атома углерода	–10,97	1,28	–2,51	30,37	–11,79
первое замещение в кольце	–7,56	10,78	2,13	18,66	–5,71
второе замещение в кольце					
1,1	–6,27	5,18	–2,14	25,69	–10,09
1,2 (цис)	–4,16	7,45	–0,65	22,19	–8,84
1,2 (транс)	–6,03	6,59	–0,06	22,59	–2,56
1,3 (цис)	–7,18	6,48	–0,34	21,49	–7,95
1,3 (транс)	–5,21	7,86	0,29	19,29	–7,23
1,4 (цис)	–5,23	6,48	0,29	19,29	–7,23
1,4 (транс)	–7,13	5,13	–0,72	23,79	–9,91
Дополнительная поправка на каждое последующее замещение	–7,00	–	–	–	–
Бензол					
первое замещение	–7,87	12,08	0,78	16,68	–5,41
второе замещение:					
1,2	–7,41	7,89	4,27	9,72	–1,87
1,3	–7,83	9,07	0,77	17,46	–6,19
1,4	–7,66	7,81	1,76	13,45	–3,41
третье замещение:					
1,2,3	–6,83	9,19	1,41	12,78	–2,71
1,2,4	–7,87	10,42	1,61	12,72	–2,77
1,3,5	–7,96	6,66	2,41	11,30	–1,90
Нафталин					
первое замещение	–4,50	12,00	0,36	17,65	–5,88
второе замещение:					
1,2	–6,30	8,10	5,20	6,02	–1,18
1,3	–6,50	9,20	1,72	14,18	–3,76
1,4	–8,00	7,80	1,28	14,57	–3,98
Метиламин	–5,70	–	–0,10	17,52	–5,35
Диметиламин	–6,30	–	–0,10	17,52	–5,35
Триметиламин	–4,10	–	–0,10	17,52	–5,35
Формаид					
замена к атому С	–9,00	–	6,11	–1,75	4,75

Таблица 9

Поправки на вторичные замещения группами $-\text{CH}_3$ водорода

A	B	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1	1	-4,75	10,10	0,49	22,04	-8,96
1	2	-4,92	9,18	1,09	17,79	-6,47
1	3	-4,42	9,72	1,00	19,88	-8,03
1	4	-5,0	11,00	1,39	17,12	-5,88
1	5	-4,68	10,76	1,09	18,71	-7,16
2	1	-6,31	5,57	-0,30	21,74	-8,77
2	2	-6,33	7,15	-0,64	23,38	-9,97
2	3	-5,25	6,53	0,80	19,27	-7,70
2	4	-3,83	7,46	2,52	16,11	-5,88
2	5	-6,18	6,72	0,37	19,25	-7,72
3	1	-8,22	2,81	-0,28	24,21	-10,49
3	2	-7,00	3,87	-0,93	24,73	-8,95
3	3	-5,19	3,99	-3,27	30,96	-14,06
3	4	-4,94	1,88	-0,14	27,57	-10,27
3	5	-9,20	1,30	0,42	16,20	-4,68
В сложных или простых эфирах (1-O-)		-7,00	14,00	-0,01	17,58	-5,33
Замена H в кислоте группой $-\text{CH}_3$ с образованием сложного эфира		9,50	16,70	0,44	16,63	-4,95

Таблица 10

Поправки на замещение ординарных связей сложными

Тип связи	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1=1	32,88	-2,40	0,21	-8,28	1,36
1=2	30,00	-0,21	1,12	-11,40	3,32
1=3	28,23	-0,11	2,18	-15,62	6,42
2=2 (цис)	28,39	-1,19	-3,57	0,14	1,08
2=2 (транс)	27,40	-2,16	1,27	-12,77	3,88
2=3	26,72	-0,28	-2,02	-10,42	3,83
3=3	25,70	-0,66	-0,41	-15,14	6,39
1≡1	74,58	-9,85	4,72	-24,36	6,29
2≡2	65,50	-3,97	1,00	-25,70	-9,50
1≡2	69,52	-4,19	3,16	-26,37	8,82

Таблица 11

Дополнительные поправки для окончательной структуры углеводородов

Поправки	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Дополнительная поправка на каждую длинную боковую цепочку в кольце:					
более 2С в боковой цепи циклопентана	-0,45	0,12	-0,48	1,50	1,15
более 2С в боковой цепи циклогексана	0,32	-0,39	0,76	2,10	1,30
более 4С в боковой цепи бензола	-0,70	-0,62	0,22	-0,20	0,08
Дополнительная поправка на вводимую двойную связь:					
для сопряженных двойных связей	13,16	-3,74	2,24	1,16	-0,25
для чередующихся двойных связей	-4,28	-5,12	-0,94	3,88	-3,49
для двойной связи, смежной с ароматическим кольцом в боковой цепи					
длиной менее 5С	-2,00	-2,65	1,01	-3,24	1,31
в боковой цепи длиной свыше 4С	-1,16	-2,65	1,01	-3,24	1,31

Таблица 12

Поправки на группы, заменяющие группу -CH₃

Группа	$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 кал/град · моль	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
-ОН (алифатические, мета, пара)	-32,70	2,60	3,17	-14,86	5,59
-ОН (орто)	-47,70	-	-	-	-
-NO ₂	1,20	2,00	6,30	-19,53	10,63
-CN	39,00	4,00	3,64	-13,92	4,53
-С1; для первого С1 углеродного атома	0	0	2,19	-18,85	6,26
-С1; для каждого последующего	4,50				
-Br	10,00	3,00	2,81	-19,41	6,33
-F	-35,00	-1,00	2,24	-23,61	11,79
-I	24,80	5,00	2,73	-17,37	4,09
=О (альдегид)	-12,90	-12,30	3,61	-55,72	22,72
-COOH	-87,00	15,40	8,50	-15,07	7,94
=О (кетон)	-13,20	-2,40	5,02	-24,96	12,37
-SH	15,80	5,20	4,07	-24,96	12,37
-C ₆ H ₅	32,30	21,70	-0,79	53,63	-19,21
-NH ₂	12,30	-4,80	1,26	-7,32	2,23

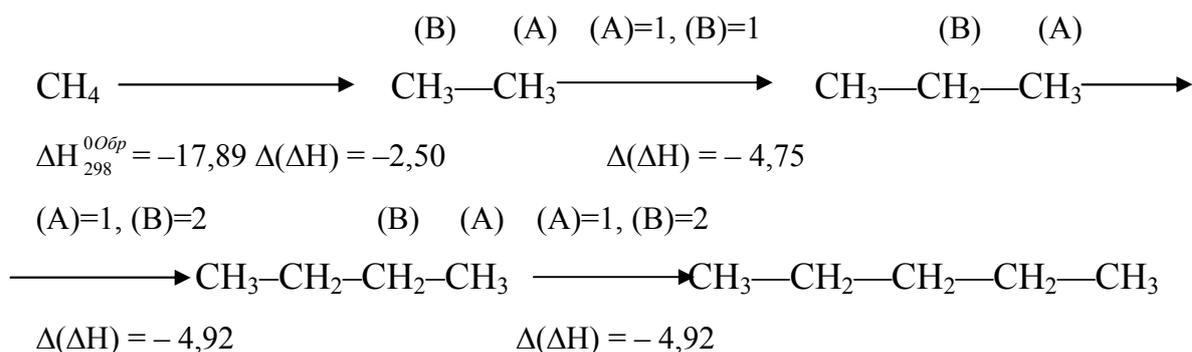
Примечание. К вычисленным поправкам на энтропию галогенов для метильных производных следует прибавлять единицу. Например, энтропия хлористого метила 44,4 (основная группа) +10,4 (первичное замещение водорода группой -CH₃) +0 (замещение хлором) +1.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

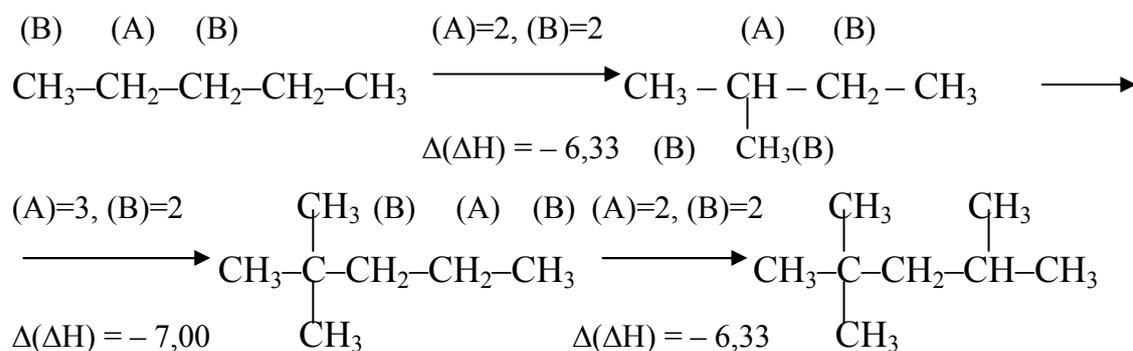
Пример 1. Пользуясь методом введения поправок на замещение водорода группами $-\text{CH}_3$ и другими, найти $\Delta H_{f,298}^0$ газообразного 2,2,4-триметил-пентана. Результат расчета сравнить со справочной величиной.

Решение. В качестве основного вещества примем метан, для которого $\Delta H_{f,298}^0 = -17,89$ ккал/моль (табл. 7). В соответствии с рекомендацией к пользованию методом, последовательно строим самую длинную цепь, состоящую из пяти углеродных атомов. Для этого сначала вводим поправку на первичное замещение водорода на группу $-\text{CH}_3$ (табл. 8), затем производим три вторичных замещения водорода на группу $-\text{CH}_3$ (табл. 9). Поправки на вторичные замещения вводятся с учетом типовых чисел углеродных атомов.

Схема построения самой длинной углеродной цепи:



После построения самой длинной углеродной цепи рассматриваемой молекулы (что уже проделано) начинаем вводить боковые цепи в порядке их длины. В данном случае все боковые цепи равнозначны, поэтому можем их вводить в любом порядке, производя вторичные замещения водорода группами $-\text{CH}_3$:

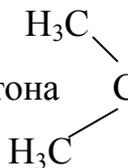


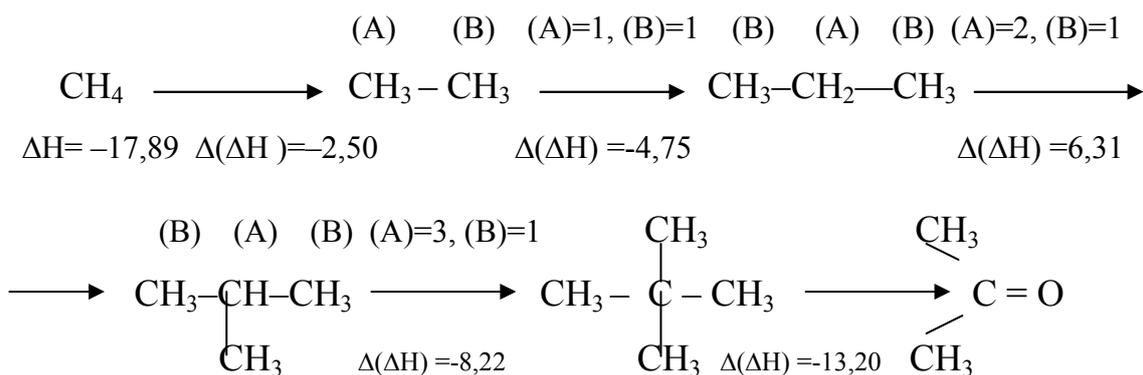
Таким образом, последовательно производя замещения водорода группами $-CH_3$, получается 2,2,4-триметилпентан, для которого искомое термодинамическое свойство определится суммированием термодинамических свойств основной группы и всех поправок:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{г}) = -17,89 - 2,50 - 4,75 - 4,92 - 4,92 - 6,33 - 7,00 - 6,33 = -54,64 \text{ ккал/моль.}$$

Согласно справочнику [18], эта величина составляет $-53,57$ ккал/моль.

Пример 2. Используя метод Андерсена, Байера и Ватсона, вычислить $\Delta H_{f,298}^0$ газообразного ацетона (диметилкетона). Полученный результат сравнить с величиной $\Delta H_{f,298}^0 = -51,72$ ккал/моль, приведенной Россини [6].

Решение. Построение молекулы ацетона  представим в виде следующей схемы:



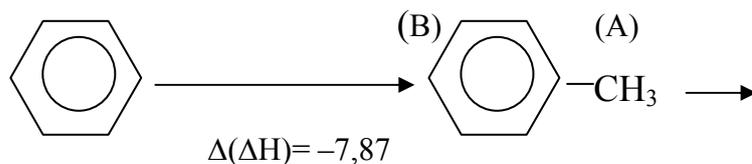
Следовательно, $\Delta H_{f,298}^0 = -17,89 - 2,50 - 4,75 - 6,31 - 8,22 - 13,20 = -52,87$ ккал/моль.

Сравнение рассчитанной и литературной величин $\Delta H_{f,298}^0$ [13] указывает на их удовлетворительную сходимость.

Вышеописанный метод позволяет определить не только энтальпию образования соединения из простых веществ, но и энтропию и коэффициенты уравнения $S_p^0 = f(T)$ (для идеализированного газообразного состояния).

Пример 3. Оценить величину $\Delta H_{f,298}^0 (\text{г})$, S_{298}^0 и коэффициенты уравнения $S_p^0 = a + bT + cT^2$ стирола  $-CH=CH_2$. В расчете воспользоваться табл. 7.

Решение. Определяем искомые термодинамические свойства стирола методом введения поправок на замещение водорода группами $-\text{CH}_3$ и другими

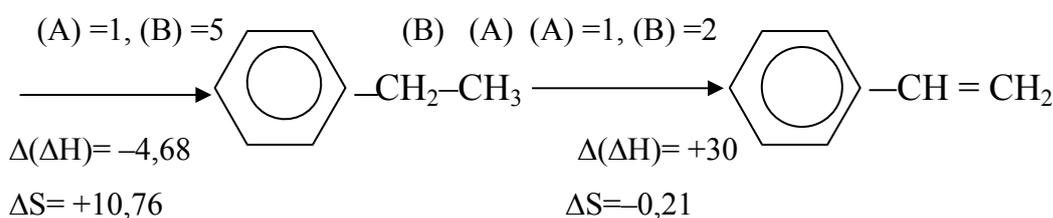


$$\Delta H = +19,82$$

$$S = +64,34$$

$$\Delta S = +12,08$$

$$C_p^0 = -4,20 + 91,30 \cdot 10^{-3}T - 36,63 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \Delta C_p^0 = \Delta 0,78 + \Delta 16,68 \cdot 10^{-3}T - \Delta 5,41 \cdot 10^{-6}T^2$$



$$\Delta C_p^0 = \Delta 1,09 + \Delta 18,71 \cdot 10^{-3}T - \Delta 7,16 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \Delta C_p^0 = \Delta 1,12 - \Delta 11,40 \cdot 10^{-3}T + \Delta 3,32 \cdot 10^{-6}T^2$$

Дополнительные поправки на вводимую двойную связь, смежную с ароматическим кольцом в боковой цепи длиной менее 5C:

$$\Delta(\Delta H) = -2,00; \quad \Delta S = -2,65; \quad \Delta C_p^0 = \Delta 1,01 - \Delta 3,24 \cdot 10^{-3}T + \Delta 1,31 \cdot 10^{-6}T^2$$

Следовательно: $\Delta H_{f,298}^0 = +19,82 - 7,87 - 4,68 + 30 - 2 = 35,27$ ккал/моль (табличное значение $\Delta H_{f,298}^0 = 35,22$ ккал/моль [8,21]);

$S_{298}^0 = 64,34 + 12,08 + 10,76 - 0,21 - 2,65 = 84,32$ кал/моль · град, (табличное значение $S_{298}^0 = 82,36 \div 82,48$ кал/моль · град [5,27]);

C_p^0 определится суммированием коэффициентов в уравнениях $C_p^0 = f(T)$:

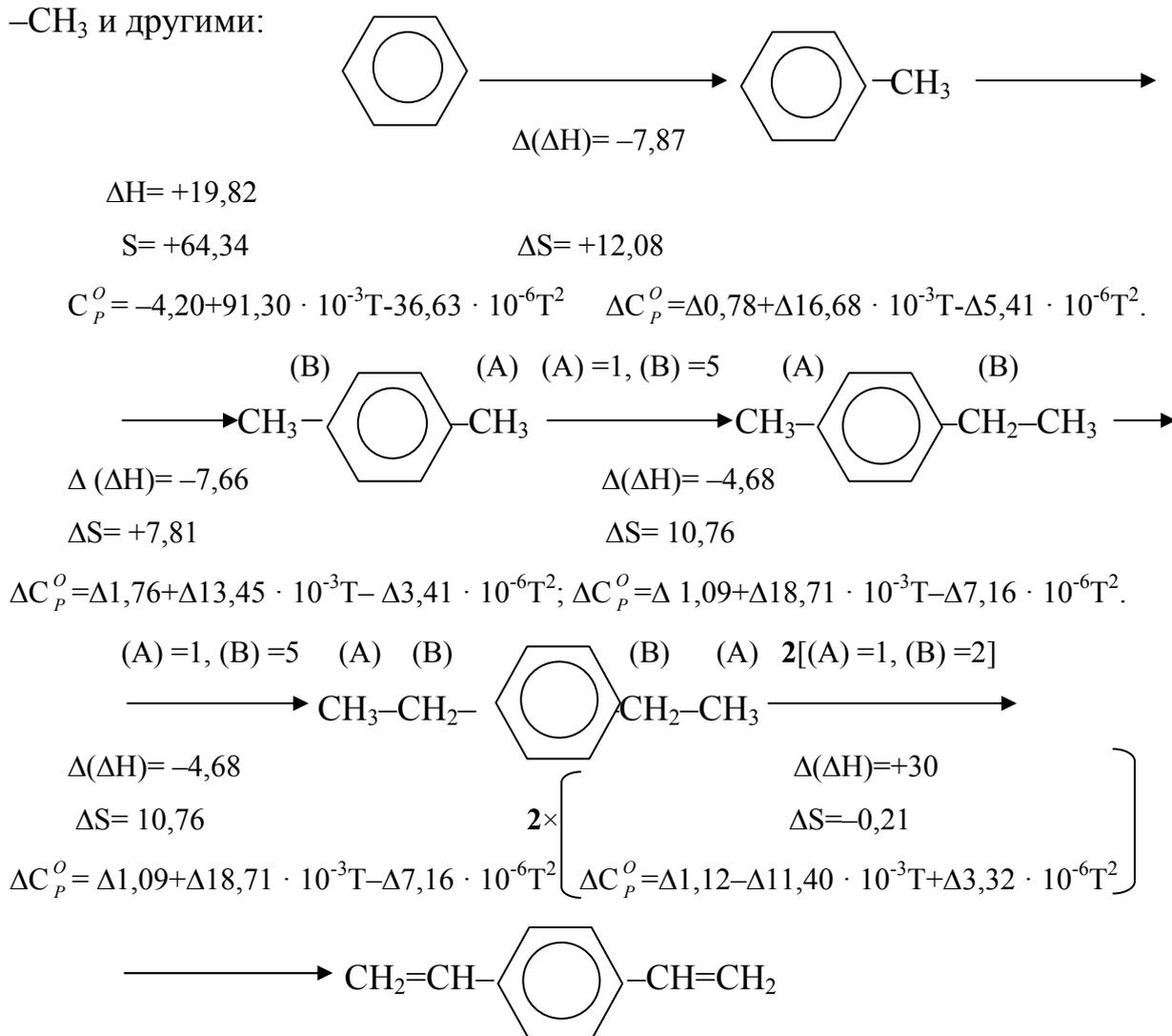
$$\begin{array}{r} -4,20 + 91,30 \cdot 10^{-3}T - 36,63 \cdot 10^{-6}T^2 \\ 0,78 + 16,68 \cdot 10^{-3}T - 5,41 \cdot 10^{-6}T^2 \\ 1,09 + 18,71 \cdot 10^{-3}T - 7,16 \cdot 10^{-6}T^2 \\ 1,12 - 11,40 \cdot 10^{-3}T + 3,32 \cdot 10^{-6}T^2 \\ 1,01 - 3,24 \cdot 10^{-3}T + 1,31 \cdot 10^{-6}T^2 \\ \hline -0,2 + 112,05 \cdot 10^{-3}T - 44,57 \cdot 10^{-6}T^2 \end{array}$$

или в системе СИ $C_p^0 = -0,838 + 469,49 \cdot 10^{-3}T - 186,75 \cdot 10^{-6}T^2$; при температуре 298,15 К величина теплоемкости составит 122,54 Дж/(моль · град) (по справочнику [5] $C_p^0_{298\text{Г}} = 122,09$ Дж/(моль · град)).

По методу структурных поправок не обязательно начинать расчет с основных веществ, приведенных в табл. 7, так как наиболее надежные результаты получаются, исходя из веществ более близкого строения, если для них имеются термодинамические данные.

Пример 4. Оценить величину $\Delta H_{f,298}^0$, S_{298}^0 и коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$ для дивинилбензола. В расчете пользоваться табл. 7.

Решение. Определяем искомые термодинамические свойства дивинилбензола методом введения поправок на замещение водорода группами $-\text{CH}_3$ и другими:



Дополнительные поправки на две вводимые двойные связи, смежные с ароматическим кольцом в боковой цепи, длиной менее 5С:

$$2 \times \{ \Delta(\Delta H) = -2,00; \Delta S = -2,65; \Delta C_p^o = \Delta 1,01 - \Delta 3,24 \cdot 10^{-3}T + \Delta 1,31 \cdot 10^{-6}T^2 \}.$$

Результат расчета термодинамических характеристик вещества находят суммированием свойств исходного вещества и всех поправок, полученных при построении углеродного скелета молекулы замещением $-\text{CH}_3$ группами и кратными связями. Составляется сводная таблица поправок, в которой указываются этапы расчета и полученные термодинамические параметры.

Сводная таблица поправок

Этапы расчета	$\Delta H_{f,298}^o$ (г) ккал/моль	S_{298}^o кал/моль град	a	b·10 ³	c·10 ⁶
1. Бензол (табл. 7)					
2. Первичные замещения (табл. 8):	19,82	64,34	-4,20	91,30	-36,63
а) первое замещение Н на $-\text{CH}_3$ в кольце					
б) второе замещение Н на $-\text{CH}_3$ в кольце	-7,87	12,08	0,78	16,68	-5,41
3. Вторичные замещения (табл. 9):	-7,66	7,81	1,76	13,45	-3,41
а) Н на $-\text{CH}_3$ в группе CH_3 (тип А=1, В=5)	-4,68	10,76	1,09	18,71	-7,16
б) Н на $-\text{CH}_3$ в группе CH_3 (тип А=1, В=5)	-4,68	10,76	1,09	18,71	-7,16
4. Замещение ординарных связей сложными (табл. 10):					
а) связь в гр. $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ на связь $-\text{CH}=\text{CH}_2$	30	-0,21	1,12	-11,40	3,32
б) связь в гр. $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ на связь $-\text{CH}=\text{CH}_2$	30	-0,21	1,12	-11,40	3,32
5. Поправки на вводимые двойные связи (табл. 11):					
а) на двойную связь, смежную с ароматическим кольцом в боковой цепи менее 5С	-2,00	-2,65	1,01	-3,24	1,31
б) на двойную связь, смежную с ароматическим кольцом в боковой цепи менее 5С	-2,00	-2,65	1,01	-3,24	1,31
Итого:					
в системе СГС	50,93	100,03	4,78	129,57	-50,51
в системе СИ	213,4	419,13	20,03	542,89	-211,64

2.7. Радикальная сополимеризация

При рассмотрении вопроса сополимеризации скорость взаимодействия радикала с мономером выражается константой реакции k_{xy} (где x обозначает радикал мономера X и y – мономера Y), а отношение реакционных способностей определяется как $r_x = k_{xx}/k_{xy}$. Следовательно, для бинарных смесей $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Совершенно ясно, что для описания процессов сополимеризации чрезвычайно важно знать величины r_1 и r_2 .

Если каждый радикал реагирует преимущественно с другим мономером, то есть $r_1 = r_2 = 0$, то образуется строго чередующийся сополимер. Если же каждый радикал не взаимодействует с другим мономером, то сополимеризации не происходит и образуется смесь двух полимеров. Наконец, если оба радикала не обладают преимущественной склонностью к взаимодействию с любым из двух мономеров, то образуется статистический сополимер. Условием этого является соотношение $r_1 r_2 = 1$.

Между данными крайними случаями могут возникать промежуточные варианты. При этом, если известно соотношение реакционных способностей, то появляется возможность рассчитать состав получающегося сополимера по составу исходной смеси мономеров.

Таким образом, очевидно, что крайне желательно иметь метод оценки величин отношений реакционных способностей мономеров. Такой метод был разработан Алфреем и Прайсом [30]. Они предположили, что константы скорости реакций можно записать в следующем виде:

$$k_{xy} = P_x Q_y \exp(-e_x e_y), \quad (2.16)$$

где P_x – реакционная способность радикала X ; Q_y – реакционная способность мономера Y ; e_x и e_y – полярности мономеров X и Y .

Следовательно:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)];$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)];$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2].$$

Условие статистической сополимеризации $r_1 r_2 \approx 1$ выполняется при $e_1 = e_2$, то есть если полярности обоих мономеров приблизительно равны друг другу и имеют одинаковый знак.

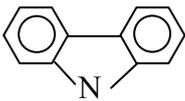
Образование чередующегося сополимера происходит при $r_1 = r_2 \approx 0$, то есть если полярности мономеров резко различаются между собой, например, e_1 имеет большое положительное значение, а e_2 – большое отрицательное. При любом процессе сополимеризации благоприятное условие образования чередующегося сополимера состоит в выполнении равенства $Q_1 \approx Q_2$.

В таблице 13 приведены значения Q и e для наиболее распространенных заместителей у двойной связи. Пользуясь этой таблицей, можно провести расчет состава сополимера в зависимости от состава смеси мономеров в реакционной смеси.

Таблица 13

Приближенные значения величин e и Q для групповых заместителей

Группа	CH ₂ =CHX		CH ₂ =C(X) CH ₃		CH ₂ =CX ₂		CX ₂ =CX ₂		CHX=CHX	
	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q
-H	-0,20	0,015	-0,8	0,002	-0,20	0,015	-0,20	0,015	-0,20	0,015
-CH ₃	-0,8	0,002	-1,0	0,03	-1,0	0,03	-	-	-	-
-CH(C)	-0,4	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
-CH(C) /C C	-1,0	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-
-C(C) /C C	-0,6	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
-C ₆ H ₅	-0,8	1,0	-1,3	1,0	-	-	-	-	-	-
-C ₆ H ₄ -	-1,0	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
-C ₆ H ₃ -	-1,6	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
-CH=CH ₂	-1,0	2,4	-1,2	3,3	-	-	-	-	-	-
-C≡CH	-0,4	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Группа	CH ₂ =CHX		CH ₂ =C-X CH ₃		CH ₂ =CX ₂		CX ₂ =CX ₂		CHX=CHX	
	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q
-F	1,3	0,01	-	-	-	-	1,2	0,05	-	-
-Cl	0,2	0,04	-	-	0,4	0,2	2,0	0,03	1,3	0,01
-Br	-0,25	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
-CH ₂ Cl	0,1	0,06	-1,3	0,04	-	-	-	-	-	-
-CH ₂ OH	0,4	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
-OCH ₃	-1,2	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{(C)} \\ \\ \text{-O-CH} \\ \\ \text{(C)} \end{array}$	-1,8	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-O-C-H} \end{array}$	-0,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-O-C-(C)} \end{array}$	-0,2	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-
-COOH	0,8	1,15	0,65	2,3	-	-	-	-	2,0	0,4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{O-(C)} \end{array}$	0,6	0,5	0	0,7	-	-	-	-	1,0	0,2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{(C)} \end{array}$	0,6	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	0,7	0,85	0	1,75	-	-	-	-	-	-
	-1,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	-0,2	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1,3	1,2	1,25	1,5	-	-	-	-	-	-

Группа	CH ₂ =CHX		CH ₂ =C-X CH ₃		CH ₂ =CX ₂		CX ₂ =CX ₂		CHX=CHX	
	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q	e	Q
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NHR} \end{array}$	0	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
-CN	1,2	0,6	0,8	1,1	2,6	2,0	-	-	2,0	0,6
-SO ₃ H	0	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
-SCH ₃	-1,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
-SO ₂ CH ₃	1,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Оценить отношение реакционных способностей для сополимеризации метилакрилата и стирола и состав сополимера.

Решение. В табл. 13 находим следующие значения: метилакрилат – e= 0,6; Q= 0,5; стирол – e= -0,8; Q=1,0. Следовательно:

$$r_1 = (0,5/1,0) \exp [- 0,6(0,6 + 0,8)] = 0,5 \exp(-0,84) = 0,215;$$

$$r_2 = (1,0/0,5) \exp [+0,8(-0,8 - 0,6)] = 2 \exp(-1,12) = 0,655.$$

Экспериментально получены следующие величины:

$r_1 = 0,18 \pm 0,02 - 0,4 \pm 0,2$; $r_2 = 0,7 \pm 0,1$. Соответствие вполне удовлетворительное.

Состав сополимера зависит от состава смеси мономеров и от соотношения реакционных способностей. Для расчета состава полимера по этим данным следует воспользоваться хорошо известным уравнением [34]:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2f_1 f_2), \quad (2.17)$$

где F_1 – доля мономера 1 в полимере; f_1 – доля мономера 1 в смеси мономеров, $f_2 = 1 - f_1$.

Пусть $f_1 = 2/3$ и $f_2 = 1 - f_1 = 1/3$, тогда $F_1 = (0,215 \cdot 4/9 + 2/3 \cdot 1/3) / (0,215 \cdot 4/9 + 0,655 \cdot 1/9 + 2 \cdot 2/9) = (0,0955 + 0,222) / (0,0955 + 0,0725 + 0,444) = 0,3175/0,612 \approx 0,52$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бретшнайдер, С.* Общие основы химической технологии// Разработка и проектирование технологических процессов/ С. Бретшнайдер; пер. с польск. под ред. П. Г. Романкова. – Л.: Химия, 1977. – 502 с.
2. *Морачевский, А. Г.* Термодинамические расчеты в металлургии: справ. изд./ А. Г. Морачевский, И. Б.Сладков. – М.: Металлургия, 1985.
3. *Духанин, Г. П.* Химическая термодинамика: метод. указания/ Г. П. Духанин/ ВПИ. – Волгоград, 1989. – 50 с.
4. *Кревелен, Д. В. Ван.* Свойства и химическое строение полимеров/ Д. В. Ван Кревелен. – М.: Химия, 1976. – 114 с.
5. *Пригожин, И.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур/ И. Пригожин, Д. Кондепуди; пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. А. А. Равделя и А.М. Понаморева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
7. *Рябин, В. А.* Термодинамические свойства веществ. Справочник/ В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 390 с.
8. *Карапетьянц, М. Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике/ М. Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1974.
9. *Казанская, А. С.* Расчеты химических превращений/ А. С. Казанская, В. А. Скоболо; под ред. Г. М. Панченкова. – М.: Высшая школа, 1974. – 288 с.
10. *Карапетьянц, М. Х.* Химическая термодинамика/ М. Х. Карапетьянц. – М.: Госхимиздат, 1953.
11. *Бахтина, Г. Д.* Химическое равновесие: учеб. пособие к практ. занятиям по физической химии/ Г. Д. Бахтина, Г. П. Духанин, В. И. Глазов/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2000. – 46 с.
12. Справочник химика/ под ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1072 с.
13. *Rossini, F. D.* Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds/ F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimental. – Pittsburgh (USA): Carnegie Press, 1953.
14. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов/ под ред. М. Д. Тиличеева. – М.: Гостоптехиздат, 1945. – Вып. 1.
15. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов/ под ред. М. Д. Тиличеева. – М.: Гостоптехиздат, 1947. – Вып. 2.
16. Термические константы веществ. Справочник. – ВИНТИ АН СССР, 1965. – Вып. 1.
17. Термические константы веществ. Справочник. – ВИНТИ АН СССР, 1965. – Вып. 2.
18. *Введенский, А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов/ А. А. Введенский. – М.: Гостоптехиздат, 1960.
19. *Карапетьянц, М. Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ/ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц./ – М.: Химия, 1968.
20. *Карапетьянц, М. Х.* Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ/ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц/ Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 34/ МХТИ. – М., 1961.
21. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендованные значения)/ под ред. В. М. Татевского. – М.: Гостоптехиздат, 1960.
22. *Коробов, В. В.* Свободные энергии органических соединений/ В. В. Коробов, А. В. Фрост. – ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950.

23. Лавров, Н. В. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов/ Н. В. Лавров, В. В. Коробов, В. И. Филиппова. – АН СССР, 1960.
24. Брицке, Э. В. Термодинамические константы неорганических веществ/ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. И. Веселовский и др. – АН СССР, 1949.
25. Введенский, А. А. Физико-химические константы органических соединений/ А. А. Введенский. – М.: Госхимиздат, 1961.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ под ред. В. П. Глушко и др. – АН СССР, 1962. – Т. 1.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ под ред. В. П. Глушко и др. – АН СССР, 1962. – Т. 2.
28. Эйтель, В. Термохимия силикатов/ В. Эйтель. – М.: Промстройиздат, 1957.
29. Яцимирский, К. Б. Термохимия комплексных соединений/ К. Б. Яцимирский. – АН СССР, 1951.
30. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений/ Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 708 с.
31. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций/ В. А. Киреев. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
32. Петренко, И. Г. Термодинамика реакций кислородсодержащих органических соединений алифатического ряда/ И. Г. Петренко, В. И. Филиппова. – М.: Наука, 1970.
33. Лебедев, Ю. А. Термохимия нитросоединений/ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Кнобель. – М.: Наука, 1970.
34. Галкин, Н. П. Термодинамические свойства неорганических фторидов. Справочник/ Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин. – М.: Атомиздат, 1972.
35. Петренко, И. Г. Термодинамика реакций превращения углеводородов C₁—C₅/ И. Г. Петренко, В. И. Филиппова. – М.: Химия, 1972.
36. Пери, Дж. Г. Справочник инженера химика/ Дж. Г. Перри, пер. с англ. под ред. Н. М. Жаворонкова, П. Г. Романкова. – Л.: Химия, 1969. – Т. 1. – 640 с.
37. Alfrey, T. Relative reactivities in vinyl copolymerization/ T. Alfrey Jr., C. C. Price// Polymer Sci. – 1947. – V. 2. – №. 1. – P. 101.
38. Ham, G. E. Copolymerization/ G. E. Ham// Interscience. – New York, 1964.
39. Лебедев, Б. В. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов/ Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 1999. – 274 с.
40. Козловцев, В. А. Методы расчета химических равновесий при синтезе ВМС: учебное пособие/ В. А. Козловцев, А. Б. Голованчиков, А. В. Ильин/ ВолГГТУ. – Волгоград, 2003. – 61 с.
41. The National Bureau of Standards Tables of Chemical Thermodynamic Properties. – NBS, 1982.
42. Викторов, М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты/ М. М. Викторов. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
43. Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed. / prepared by a staff of specialists under the editorial direction of late editor Robert H. Perry : editor, Don W. Green : associate editor, James O'Hara Maloney. Copyright © 1999 by The McGraw-Hill Companies, inc. ISBN 0-07-049841-5, 1997. – 2582 с.
44. HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Термодинамические характеристики химических реакций.....	5
1.1. Основные понятия и соотношения.....	5
1.2. Расчет теплового эффекта химической реакции. Закон Гесса.....	11
1.3. Расчет изменения энтропии и энергии Гиббса реакции.....	24
1.3.1. Расчет изменения стандартной энергии Гиббса.....	27
1.3.2. Энтропийный метод расчета изменения энергии Гиббса.....	28
1.3.3. Метод Темкина-Шварцмана.....	29
1.4. Химическое равновесие.....	33
1.4.1. Равновесие гомогенных химических реакций. Константа равновесия.....	33
1.4.2. Химическое сродство. Уравнение изотермы Вант-Гоффа.....	36
1.4.3. Расчет состава равновесной смеси.....	39
1.4.4. Влияние температуры на химическое равновесие.....	42
1.4.5. Влияние давления на химическое равновесие.....	44
1.5. Оценка термодинамической возможности протекания химической реакции.....	44
Глава 2. Методы приближенного расчета термодинамических свойств органических соединений и процессов синтеза ВМС.....	61
2.1. Расчет теплоемкости.....	63
2.2. Расчет изобарно-изотермического потенциала реакции по групповым вкладкам.....	70
2.3. Поправки, учитывающие физическое состояние вещества.....	73
2.4. Изобарно-изотермический потенциал реакций полимеризации и предельные температуры.....	75
2.5. Термодинамика свободных радикалов.....	77
2.6. Расчет термодинамических параметров газообразных органических соединений методом введения поправок на замещение водорода группами –СН ₃ и другими.....	78
2.7. Радикальная сополимеризация.....	90
Библиографический список.....	94

Учебное издание
Геннадий Петрович Духанин
Вячеслав Андреевич Козловцев

термодинамические расчеты химических реакций

Учебное пособие

Редактор *Е. В. Кравцова*

Темплан 2010 г. (учебные издания). Поз. № 5у.
Подписано в печать 1.03.2010 г. Формат 60×84 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 4,54.
Тираж 500 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ВолгГТУ
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.