

№2-СӨЖ

Тақырыбы: Термодинамика заңдары. Термохимия. Жылу сыйымдылық.

Есептерді шығару жолдары

Мысал 2.1. 196 кПа қысымда 5-тен 10 л-ге дейін изобаралық кеңею кезіндегі гелийдің (бірәтомды идеал газ) ішкі энергиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі: $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Бастапқы және соңғы температуралар: $T_1 = p_1 V_1 / nR$, $T_2 = p_2 V_2 / nR$.

Идеал газдың ішкі энергиясының өзгерісі тек бастапқы және соңғы температуралармен анықталады: ($C_V = 3/2 nR$ - бірәтомды идеал газ):

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = 3/2 nR (T_2 - T_1) = 3/2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 3/2 \times (196 \cdot 10^3) \times (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Жауабы: 1470 Дж.

Мысал 2.2. Термодинамиканың бірінші заңын және сыйымдылықты анықтауды пайдалана отырып, еркін термодинамикалық жүйе үшін изобаралық және изохоралық жылу сыйымдылықтар айырмасын табыңыздар.

Шешуі: Жылу сыйымдылықты (2.6) анықтау үшін бірінші заңның дифференциалдық теңдеуін (2.1) және температура мен көлем функциясы ретінде ішкі энергия үшін (2.13) қатынасты пайдаланамыз:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV}{dT} = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

Бұдан тұрақты қысымда келесі теңдеуді аламыз:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Мысал 2.3. Су буының бір молі қайтымды және 100 °С кезінде сұйыққа изотермиялық конденсацияланған. Бұл процестегі жұмысты, жылуды, ішкі энергия өзгерісін және энтальпияны есептеңіз. 100 °С кезіндегі судың меншікті булану жылуы 2260 Дж/г тең.

Шешуі: $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(с)}$ процессінде тұрақты қысымдағы $p = 1$ атм

$V_1 = nRT / p = 0,082 \cdot 373 = 30,6$ л көлемнен 1 моль сұйық судың $V_2 \sim 0,018$ л көлеміне дейін газдың қайтымды сығылуы болды.

Тұрақты қысымдағы сығылу жұмысы:

$$A = p (V_2 - V_1) \approx - p V_1 = - 101,3 \text{ кПа} \times 30,6 \text{ л} = - 3100 \text{ Дж.}$$

Бір моль судың булануы кезінде 2260 Дж/г $\times 18$ г = 40700 Дж жылу жұмсалады, сондықтан бір моль судың конденсациясы кезінде, керісінше қоршаған ортаға: $Q = - 40700$ Дж жылу бөлінеді.

Ішкі энергия өзгерісін бірінші заң бойынша есептеуге болады:

$$\Delta U = Q - A = -40700 - (-3100) = - 37600 \text{ Дж,}$$

ал энтальпия өзгерісін – ішкі энергия өзгерісі арқылы есептеуге болады:

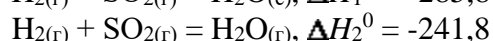
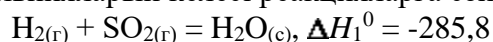
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + A = Q = - 40700 \text{ Дж.}$$

энтальпия өзгерісі жылуға тең, өйткені процесс тұрақты қысымда жүреді.

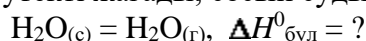
$$\text{Жауабы: } A = - 3100 \text{ Дж, } Q = \Delta H = - 40700 \text{ Дж, } \Delta U = - 37600 \text{ Дж}$$

Мысал 2.4. Сұйық және газ тәрізді судың стандартты түзілу энтальпиялары 298 К-де -285,8 және -241,8 кДж/моль тең. Осы температурадағы судың булану энтальпиясын есептеңіз.

Шешуі: Түзілу энтальпияларын келесі реакцияларға сәйкес:



Екінші реакцияны екі стадияда жүргізуге болады: алдымен бірінші реакция бойынша сұйық су түзілгенше сутекті жағады, сосын суды буландырады:



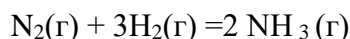
Онда Гесс заңына сәйкес:

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_{\text{бул}}^0 = \Delta H_2^0,$$

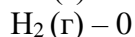
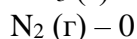
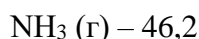
бұдан $\Delta H_{\text{бул}}^0 = - 241,8 - (- 285,8) = 44 \text{ кДж/моль}$.

Жауабы: 44 кДж/моль.

Мысал 2.5. Стандартты жағдайда химиялық реакцияның жылу эффектісін ΔH_{298}^0 есептеңіз.



Шешуі: Анықтамалық кестеден (қосымша №2) реакцияға қатысушы реагенттердің түзілу жылуларын ΔH_{298}^0 , кДж/моль жазып аламыз:

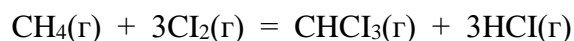


2.12 – теңдеу бойынша химиялық реакцияның жылу эффектісін есептейміз:

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \Delta H_{298}^0(\text{NH}_3) - [\Delta H_{298}^0(\text{N}_2) + 3 \Delta H_{298}^0(\text{H}_2)] = 2(-46,2) = -92,4 \text{ кДж/моль}$$

(реакция экзотермиялық).

Мысал 2.6. 600К температурада газ тәріздес хлороформды алу реакциясының жылу эффектісін есептеңіз.



Шешуі: Анықтамалық кестеден (қосымша №2) реакцияға қатысушы заттардың түзілу жылуларын ΔH_{298}^0 , кДж/моль және орташа жылу сыйымдылықтарын C_p , Дж/(моль·К) жазып аламыз.

ΔH_{298}^0 , кДж/моль	C_p , Дж/моль·К
$\text{CH}_4(\text{г})$ -74,9	17,5
$\text{Cl}_2(\text{г})$ 0	36,7
$\text{CHCl}_3(\text{г})$ -100,4	21,4
$\text{HCl}(\text{г})$ -92,3	26,5

2. 11, 2.22 - теңдеулерге сәйкес табамыз:

$$\Delta H_{298}^0 = (100,4 - 3 \cdot 92,3) - (-74,9) = -306,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta C_p = (81,4 + 3 \cdot 26,5) - (17,5 + 3 \cdot 36,4) = 33,32 \text{ Дж/моль}$$

2.23 – теңдеуге сәйкес ΔH_T табамыз:

$$\Delta H_{600}^0 = -306,4 + \frac{33,3 \cdot (600 - 298)}{1000} = -296,2 \text{ кДж / моль}$$

Реакция экзотермиялық.

Жауабы: -296 кДж / моль.

Мысал 2.7. Егер түзілу энтальпиялары 298 К-де: $\Delta_f H^0(\text{CH}_4) = -17,9$ ккал/моль, $\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -94,1$ ккал/моль, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -57,8$ ккал/моль берілсе, 1000 К кезіндегі метанның жану энтальпиясын есептеңіз. 298 К-нен 1000 К-ге аралықта газдардың жылу сыйымдылығы (кал/(моль·К) тең:

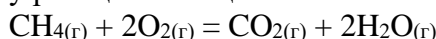
$$C_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T$$

$$C_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 7,188 + 0,0024 \cdot T$$

Шешуі: Метанның жану реакциясының энтальпиясы 298 К кезінде:



$$\Delta_r H^0_{298} = -94,1 + 2 \times (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал/моль.}$$

Температура функциясы ретінде жылу сыйымдылықтар айырмасын табамыз:

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2 \times C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - C_p(\text{CH}_4) - 2 \times C_p(\text{O}_2) = 5,16 - 0,0094T \text{ (кал/(моль·К)).}$$

1000 кезінде реакция энтальпиясын Кирхгоф теңдеуі бойынша есептейміз:

$$\Delta_r H^0_{1000} = -191800 + 5,16 \times (1000 - 298) - 0,0094 \times (1000^2 - 298^2) / 2 = -192500$$

$$\text{кал/моль} = -192,5 \text{ ккал/моль}$$

Жауабы: -192,5 ккал/моль.

Бақылау тапсырмалары

2.8 – 2.33 есептер. а) 298К реакцияның жылу эффектiсiн (ΔH^0_{298}), б)Т температурадағы(ΔH^0_T) реакцияның жылу эффектiсiн есептеу.

№	Реакциялар	T, К
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{с})$	800
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2 \text{Cl}_2$	750
3	$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{к}) \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$	450
4	$2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{с}) \leftrightarrow 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1300
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} (\text{с}) \leftrightarrow 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000
6	$2 \text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	700
7	$\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	400
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	500
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	500
10	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000
11	$\text{S} (\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{с}) \leftrightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2$	1000
12	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3 (\text{г})$	700
13	$\text{S} (\text{п}) + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	900

14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{r})$	400
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	1000
16	$2\text{CO} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{S} (\text{p}) + 2\text{CO}_2$	900
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2 (\text{r})$	400
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{r})$	1200
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{c})$	1000
20	$2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$	700
21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	900
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{c}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{c})$	400
23	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	400
24	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{c}) + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{c})$	600
25	$\text{CH}_3\text{CHO} (\text{r}) + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{c})$	500