

№3-СӨЖ

Тақырыбы: Термодинамиканың 2 заңы. Термодинамикалық потенциалдар.

Есептерді шығару жолдары

Мысал 2.34. Егер қысым $P = 10^6$ – дан $6,0 \cdot 10^6$ н/м² дейін артса, 1 моль оттегі 473К – дан 233К температураға өту процесі үшін энтропия өзгерісін ΔS есептеңіз, ал $C_p^0 = 29,2$ Дж/(моль · град).

Шешуі: 2.29– теңдеу арқылы:

$$\Delta S = 2,3(29,2 \cdot \lg 233 / 473 + 8,31 \cdot \lg 10^6 / 6 \cdot 10^6) = -54,98 \text{ Дж/град.}$$

«→» таңбасы газ суығанда энтропия мәні кемитінін көрсетеді.

Жауабы: -54,98 Дж/град

Мысал 2.35. 500 К температурадағы және 3 бар парциалды қысымда келесі реакциядағы Гиббс энергия өзгерісін есептеңіз.



Берілген жағыдайда бұл реакция өздігінен жүре ала ма? Газдарды идеалды деп қарау керек. Қажетті берілгендерді анықтамадан алу керек.

Шешуі: 298 К температурада және 1 бар стандартты қысымдағы Термодинамикалық берілгендерді кесетге толтырамыз:

Зат	Түзілу энтальпиясы $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Энтропия S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	Жылу сыйымдылық C_p , Дж/(моль · К)
CO	- 110,5	197,6	29,14
O ₂	0	205,0	29,40
CO ₂	- 393,5	213,7	34,57
Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/моль · К	ΔC_p , Дж/моль · К
CO + SO ₂ = CO ₂	-283,0	-86,4	-9,27

$\Delta C_p = \text{const}$ деп қабылдаймыз. Термодинамикалық функциялардың өзгерісін реакция нәтижесінде реагенттер мен өнімдердің айырымы деп есептелген:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - f(\text{SO}_2)$$

500 К-дегі реакциядағы стандартты жылу эффектісін Кирхгоф теңдеуімен интегралды түрде есептеуге болады :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = \\ &= -283000 + (-9,27) \times (500 - 298) = -284,9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Реакциядағы 500 К кезіндегі энтропияның стандартты өзгерісін келесі теңдеумен есептеуге болады:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{500}^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= -86,4 + (-9,27) \times \ln(500/298) = -89,4 \text{ Дж/(моль · К)} \end{aligned}$$

500 К –дегі стандартты Гиббс энергиясының өзгерісі:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - 500 \Delta_r S_{500}^0 = -284900 - 500 \times (-89,4) = -240,2 \text{ кДж/моль.}$$

3 атм парциалды қысымда Гиббс энергия өзгерісін есептеу үшін газдардың идеалдық шарттарын пайдалану қажет ($\Delta V = \Delta n RT / p$, Δn – реакциядағы газдардың моль сандарының өзгерісі):

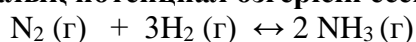
$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta n RT \ln(p_2/p_1) =$$

$$= -240200 + (-0.5) \times 8.31 \times 500 \times \ln(3) = -242.5 \text{ кДж/моль.}$$

Берілген жағыдайда бұл реакция өздігінен жүруі мүмкін.

Жауабы: $\Delta G = -242.5$ кДж/моль.

Мысал 2.36. Стандартты түзілу энтальпиясы және абсолютті энтропия мәндері бойынша 298К температурада келесі химиялық реакцияның стандартты изобаралық потенциал өзгерісін есептеңіз.



Шешуі: Анықтамалық кестенің 2- қосымшасын пайдаланып, 2.33, 2.12 теңдеулер арқылы ΔS^0 , ΔH^0 мәндерін анықтаймыз:

		$\Delta S, ^0\text{Дж/моль}\cdot\text{К.}$	$\Delta H^0, \text{кДж/моль}$
NH ₃ (г)	192,5	NH ₃ (г)	-46,2
N ₂ (г)	191,5	N ₂ (г)	0
		H ₂ (г)	130,6
			(г) 0

$$\Delta S^0 = 2\Delta S^0(\text{NH}_3) - [\Delta S^0(\text{N}_2) + 3\Delta S^0(\text{H}_2)] = 2 \cdot 195,5 - [191,5 + 3 \cdot 130,8] = -198,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

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

2.43 – теңдеу бойынша ΔG мәнін есептейміз:

$$\Delta G = -92,4 - \frac{298 \cdot 198,2}{1000} = -33 \text{ кДж/моль.}$$

Процесс өздігінен тура бағытта жүреді.

Жауабы: $\Delta G = -33$ кДж/моль.

Бақылау тапсырмалары

Есептер 2.37-2.62. 1 моль А газдың ($P_1=1,013 \cdot 10^6$ Па, $T_1=298\text{К}$) жағыдайынан 2 (P_2T_2) жағыдайына ауысу процесстері ΔS есептеңіз.

№	Газ (А)	$P_2 \cdot 10^{-2}$ Па	$T_2, \text{К}$	№	Газ А	$P_2 \cdot 10^{-2}$ Па	$T_2, \text{К}$
1	H ₂	1,33	250	14	N ₂	13,33	950
2	H ₂ O	13,0	350	15	O ₂	133,3	1000
3	He	133,-0	400	16	O ₂	1333	250
4	He	1330	450	17	O ₂	1,33	350
5	CH ₄	1,33	500	18	F	13,33	400
6	CH ₄	13,33	550	19	Ne	133,3	450
7	CO	133	600	20	Cl ₂	1333	500
8	CO ₂	1333	650	21	Cl ₂	1,33	550
9	CO ₂	1,33	700	22	Ar	13,33	600
10	C ₂ H ₂	13,33	750	23	Kr	133,3	650
11	C ₂ H ₂	133,3	800	24	Kr	1333	700
12	N ₂	1333	850	25	Ne	1,333	750
13	N ₂	1,33	900				

Есептер 2.63 - 2.88. Стандартты түзілу энтальпиясы және абсолютті энтропия мәндері бойынша 298К температурада келесі химиялық реакциялардың стандартты изобаралық потенциал өзгерісін есептеңіз.

№	Реакциялар
1	$\text{ZnO (к)} + \text{CO (г)} = \text{Zn (к)} + \text{CO}_2 \text{ (г)}$
2	$\text{ZnS (к)} + \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{Zn (к)} + \text{H}_2\text{S (г)}$
3	$2\text{CO}_2 \text{ (г)} = 2 \text{CO (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)}$
4	$\text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (с)} = \text{CO}_2 \text{ (г)} + \text{H}_2 \text{ (г)}$
5	$2\text{HI (г)} = \text{H}_2 \text{ (г)} + \text{I}_2 \text{ (г)}$
6	$\text{CO (г)} + 2 \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{CH}_3\text{OH (с)}$
7	$\text{H}_2 \text{ (г)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} = \text{CO (г)} + \text{H}_2\text{O (с)}$
8	$\text{CO}_2 \text{ (г)} + 4 \text{H}_2 \text{ (г)} = \text{CH}_4 \text{ (г)} + \text{H}_2\text{O (с)}$
9	$2\text{H}_2\text{O (с)} = 2\text{H}_2 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)}$
10	$\text{SO}_2 \text{ (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)} = \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ (г)}$
11	$4\text{HCl (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} = 2\text{H}_2\text{O (с)} + 2\text{Cl}_2 \text{ (г)}$
12	$\text{CH}_3\text{COOH (г)} + 2\text{H}_2 \text{ (г)} = 2\text{CH}_3\text{OH (г)}$
13	$\text{PCl}_5 \text{ (г)} = \text{PCl}_3 \text{ (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)}$
14	$\text{H}_2 \text{ (г)} + \text{HCOH (г)} = \text{CH}_3\text{OH (г)}$
15	$4\text{NH}_3 \text{ (г)} + 5\text{O}_2 \text{ (г)} = 6\text{H}_2\text{O (г)} + 4\text{NO (г)}$
16	$\text{Ca(OH)}_2 \text{ (к)} = \text{CaO (к)} + \text{H}_2\text{O (с)}$
17	$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (г)} + 3\text{O}_2 \text{ (г)} = 2 \text{CO}_2 \text{ (г)} + 2\text{H}_2\text{O (с)}$
18	$\text{CaCO}_3 \text{ (к)} = \text{CaO (к)} + \text{CO}_2 \text{ (г)}$
19	$\text{C}_6\text{C}_6 \text{ (г)} + 3\text{H}_2 \text{ (г)} = \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (с)}$
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (с)} = \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (г)} + \text{H}_2\text{O (с)}$
21	$\text{CH}_4 \text{ (г)} + 2\text{H}_2\text{S (г)} = \text{CS}_2 \text{ (с)} + 4\text{H}_2 \text{ (с)}$
22	$4\text{CO (г)} + 2 \text{SO}_2 \text{ (г)} = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2 \text{ (г)}$
23	$\text{MgCO}_3 \text{ (к)} = \text{MgO (к)} + \text{CO}_3 \text{ (г)}$
24	$\text{CO (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)} = \text{COCl}_2 \text{ (г)}$