

Работа расширения (сжатия) газов. Первое начало термодинамики. Второе начало термодинамики. Константа равновесия.

Задача 1. Определите работу обратимого расширения 1 кг кислорода от $0,5 \cdot 10^5$ Па до $0,2 \cdot 10^5$ Па при 330 К. Какой была бы работа процесса при нагревании данного количества газа при постоянном давлении ($0,2 \cdot 10^5$ Па) до 400 К? Какой была бы работа процесса, если бы газ нагревали до 400 К, но теплота при этом не выделялась (поглощалась)? При постоянном объеме? Назовите каждый из рассматриваемых процессов. Считать, что кислород в данном случае подчиняется законам идеальных газов.

Решение

Работа расширения может быть записана следующим образом: $dA = pdV$

1). Расширение кислорода происходит изотермически. $T = 330$ К.
Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона, связывающим температуру, объем и давление идеальных газов:

$$pV = nRT \quad p = \frac{nRT}{V} \quad dA = \frac{nRT}{V} dV \quad A = nRT \ln(V_2/V_1)$$

в нашем случае газ находится при двух давлениях $p_1 = 0,5 \cdot 10^5$ Па и $p_2 = 0,2 \cdot 10^5$ Па, каждому из них соответствует объем газа V_1 и V_2 (из условия задачи они не известны). Тогда, учитывая, что в данном случае $p_1V_1 = p_2V_2 = nRT$, можем переписать выражение

$$A = nRT \ln(p_1/p_2)$$

Рассчитаем количество моль кислорода: $n = m(O_2)/M(O_2) = 1000/16 = 62,5$ (моль)

$$A = 62,5 \cdot 8,31 \cdot 330 \cdot \ln(0,5 \cdot 10^5 / 0,2 \cdot 10^5) = 157045,5 \text{ (Дж)} = 157,05 \text{ (кДж)}.$$

2). Расширение кислорода происходит изобарно. $p = 0,2 \cdot 10^5$ Па.

$$dA = pdV$$

$pV_1 = nRT_1$ - начальное состояние

$pV_2 = nRT_2$ - конечное состояние

$$A = nR(T_2 - T_1) = 62,5 \cdot 8,31 \cdot (400 - 330) = 36356,25 \text{ (Дж)} = 36,36 \text{ (кДж)}.$$

3). Расширение кислорода происходит адиабатически. $Q = 0$.

Кислород является двухатомным газом, значит, согласно молекулярно-кинетической теории идеальных газов, теплоемкость при постоянном объеме для него может быть записана следующим образом:

$$C_v = (5/2) \cdot R$$

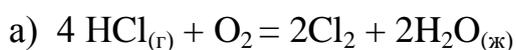
$$A = n C_v (T_2 - T_1) = n(5/2) \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = 62,5 \cdot (5/2) \cdot 8,31 \cdot (400 - 330) = 90890,62 \text{ (Дж)} = 90,89 \text{ (кДж)}.$$

4). При постоянном объеме процесс расширения (сжатия) не протекает, следовательно, не совершается его работа. $A = 0$. Процессы, протекающие при постоянном объеме называются изохорными.

А при $T = \text{const.}$, кДж	А при $p = \text{const.}$, кДж	А при $Q = 0.$, кДж	А при $V = \text{const.}$, кДж
157,05	36,36	90,89	0

Задача 2. Вычислите тепловой эффект реакции $4 \text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при 298 К при а). постоянном давлении при 298 и при 800 К б). при постоянном объеме; Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях возьмите из справочника. Результаты оформите в виде таблицы.

Решение



Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	a , Дж/моль·К	$b \cdot 10^3$, Дж/моль·К	$c \cdot 10^{-5}$, Дж/моль·К
$\text{HCl}_{(г)}$	-92,31	26,53	4,60	1,09
O_2	0	31,46	3,39	-3,77
Cl_2	0	37,03	0,67	-2,85
H_2O	-285,83	39,02	76,64	11,96

Воспользуемся следствием из закона Гесса: тепловой эффект реакций, протекающих при стандартных условиях равен сумме теплот образования продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов вычесть сумму теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\text{Значит } \Delta H^0_{298} (\text{реакции}) = 2 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - 4 \cdot \Delta H^0_{298}(\text{HCl}_{(г)}) - \Delta H^0_{298}(\text{O}_2) = 2 \cdot 0 + 2 \cdot (-285,83) - 4 \cdot (-92,31) - 0 = -202,42 \text{ (кДж/моль)}$$

Воспользовавшись уравнением Кирхгофа, рассчитаем тепловой эффект данной реакции при 800 К:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Рассчитаем изменение эмпирических коэффициентов a , b и c :

$$\Delta a = 2 \cdot \Delta a(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta a(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - 4 \cdot \Delta a(\text{HCl}_{(г)}) - \Delta a(\text{O}_2) = 2 \cdot 37,03 + 2 \cdot 39,02 - 4 \cdot 26,53 - 31,46 = 14,52 \text{ (Дж/моль·К)};$$

$$\Delta b = 2 \cdot \Delta b(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta b(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - 4 \cdot \Delta b(\text{HCl}_{(г)}) - \Delta b(\text{O}_2) = (2 \cdot 0,67 + 2 \cdot 76,64 - 4 \cdot 4,60 - 3,39) \cdot 10^{-3} = 132,83 \cdot 10^{-3} = 0,13 \text{ (Дж/моль·К)};$$

$$\Delta c' = 2 \cdot \Delta c'(\text{Cl}_2) + 2 \cdot \Delta c'(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - 4 \cdot \Delta c'(\text{HCl}_{(г)}) - \Delta c'(\text{O}_2) = (2 \cdot (-2,85) + 2 \cdot 11,96 - 4 \cdot 1,09 - (-3,77)) \cdot 10^5 = 17,63 \cdot 10^5 \text{ (Дж/моль·К)};$$

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -202,42 \cdot 10^3 + 14,52(800 - 298) + \frac{0,13}{2}(800^2 - 298^2) - 17,63 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) = -155590,86 (\text{Дж/моль}) = -155,59 (\text{кДж/моль})$$

б). По тепловому эффекту реакции при постоянном давлении определим тепловой эффект реакции при постоянном объеме:

$$\Delta U_{298}^0(\text{реакции}) = \Delta H_{298}^0(\text{реакции}) + \Delta nRT$$

Определим изменение числа молей в ходе протекания реакции (в расчетах используются только данные для газообразных веществ):

$$\Delta n = \sum n(\text{газообразных_продуктов}) - \sum n(\text{газообразных_реагентов}) = n(\text{Cl}_2) - n(\text{HCl}_{(г)}) - n(\text{O}_2) = 2 - 4 - 1 = -3 (\text{моль}), \text{ тогда}$$

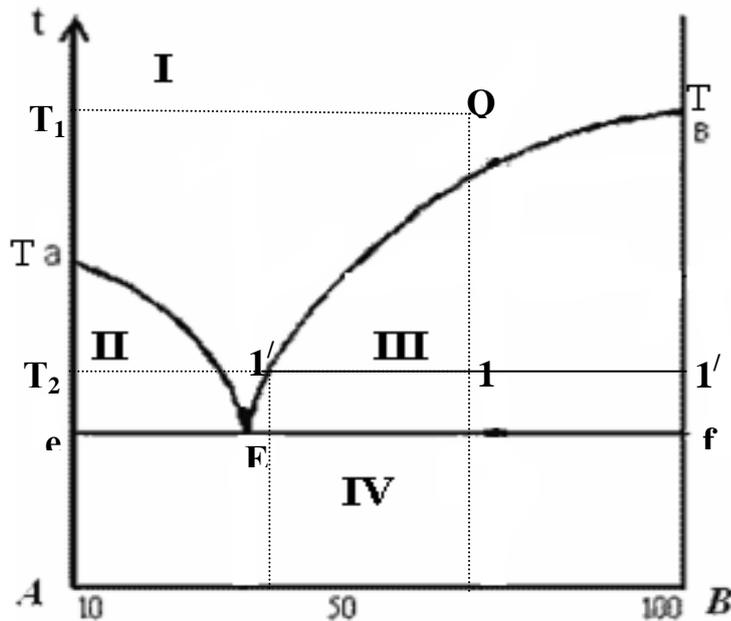
$$\Delta U_{298}^0(\text{реакции}) = -202,42 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = -209849,14 (\text{Дж/моль}) = -209,85 (\text{кДж/моль})$$

Таблица результатов:

ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Δa , Дж/моль·К	$\Delta b \cdot 10^3$, Дж/моль·К	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$, Дж/моль·К	$\Delta H_{Т}^0$, кДж/моль	ΔU_{298}^0 , кДж/моль
-202,42	14,52	132,83	17,63	-155,59	-209,85

Задача 3. На основании температур начала кристаллизации двухкомпонентной системы: 1) постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости) системы А-В; 2). опишите полученную диаграмму (поля, линии, точки); 3). для заданной системы (точка с координатами 30 % В и температура T_1 - точка Q) описать движение точки при охлаждении; 4). сколько грамм вещества А и В содержится в каждой из сосуществующих фаз при температуре T_2 , если взяли 2 кг исходной смеси; 5). сколько грамм вещества А и В содержится в каждой из сосуществующих фаз при температуре T_2 , если состав системы выражен в массовых долях, а общее количество вещества составляет 10 моль. Относительная молекулярная масса вещества А = 100 г/моль, а вещества В = 50 г/моль.

1).



2). T_a – температура плавления чистого вещества А;
 T_b - температура плавления чистого вещества В;

Поля:

Поле I – температура выше температуры плавления веществ А и В, оба вещества неограниченно растворимы друг в друге, значит присутствует одна фаза – жидкая фаза. Ввиду того, что газообразная фаза отсутствует, давление можно принять постоянным, а значит число степеней свободы $f = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$ – точка движется свободно.

Поле II – кристаллы вещества А находятся в равновесии с жидкой фазой. $\Phi = 2$, $f = 2 + 1 - 2 = 1$ – точка движется по огибающим.

Поле III – кристаллы вещества В находятся в равновесии с жидкой фазой. $\Phi = 2$, $f = 2 + 1 - 2 = 1$ – точка движется по огибающим.

Поле IV - кристаллы вещества А находятся в равновесии с кристаллами вещества В. $f = 2 + 1 - 2 = 1$.

Линии:

T_aE и T_bE – линии ликвидуса – линии состава жидкой фазы – (над ними всегда находится только жидкая фаза);

ef – линия солидуса – линии состава твердой фазы (под ней всегда находится только твердая фаза).

Точки:

Точка E – эвтектическая точка, показывает температуру и состав жидкой фазы, которая находится в равновесии как с кристаллами А так и кристаллами В. Смесь кристаллов А и В, которая выпадает в этой точке называется *твердой эвтектикой*.

3). Точка находится в **Q** находится в **Поле I** $\Phi = 1$, $f = 2$ – точка движется свободно. При дальнейшем охлаждении она попадает на линию ликвидуса T_bE –

здесь в равновесии сосуществуют первые кристаллы вещества В и жидкая фаза - $\Phi = 2$, $f = 1$ – точка движется по огибающим ($T_{вЕ}$ и $T_{вВ}$). При дальнейшем охлаждении точка попадает на линию солидуса ef , где сосуществуют три фазы кристаллы А, кристаллы В и жидкая фаза $f = 0$, дальше точка может двигаться только после того, как исчезнет одна из фаз (в данном случае, когда жидкость кристаллизуется в кристаллы А и В). При дальнейшем охлаждении она попадает в **Поле IV**, где кристаллы вещества А находятся в равновесии с кристаллами вещества В, $\Phi = 1$, $f = 2$.

4). В исходном расплаве (точка Q) содержится 75 % компонента В и 25 % компонента А. В точке 1 сосуществуют две фазы: кристаллы вещества В и жидкая фаза, в которой содержится А и В компоненты. Состав твердой фазы определяем по огибающей $T_{вВ}$ – твердая фаза на 100 % состоит из компонента В. Состав жидкой фазы определяем по огибающей $T_{вЕ}$ – 60 % компонента А и 40 % компонента В. Т.е. **состав смеси** можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Исходная смесь (точка Q): } & x_{A0} = 0,25 & x_{B0} = 0,75 \\ \text{Жидкая фаза:} & x_{Aj} = 0,60 & x_{Bj} = 0,40 \\ \text{Твердая фаза:} & x_{Aкр} = 0 & x_{Bкр} = 1 \end{aligned}$$

Для того, чтобы определить количество моль компонентов А и В в точке 1, воспользуемся правилом рычага:

$$n_{кр.фазы} = \frac{n_{общ} \cdot l_1}{l_1 + l_2}, \text{ где } l_1 - 1-1', \text{ а } l_2 - 1-1''.$$

$$l_1 = 11' = x_{B0} - x_{B1} = 0,75 - 0,40 = 0,35$$

$$l_2 = 11'' = x_{BТВ} - x_{B0} = 1 - 0,75 = 0,25$$

$$n_{общ} = \frac{m_{общ}}{M_{общ}}$$

$$M_{общ} = x_A M(A) + x_B M(B) = 0,25 \cdot 100 + 0,75 \cdot 50 = 62,5 \text{ (г/моль)}$$

$$n_{общ} = \frac{2000}{62,5} = 32 \text{ (моль)}$$

$$n_{кр.фазы} = \frac{32 \cdot 0,35}{0,35 + 0,25} = 18,67 \text{ (моль)}$$

$$m_{кр} = 18,67 \cdot 50 = 933,5 \text{ (г)}$$

$$n_{ж} = n_{общ} - n_{кр} = 32 - 18,67 = 13,33 \text{ (моль)}$$

$$n_{Aj} = n_{ж} \cdot x_{Aj} = 13,33 \cdot 0,6 = 8 \text{ (моль)}$$

$$n_{Bж} = n_{ж} - n_{Aj} = 13,33 - 8 = 5,33 \text{ (моль)}$$

$$m_{Aj} = n_{Aj} \cdot M_A = 8 \cdot 100 = 800 \text{ (г)}$$

$$m_{Bж} = n_{Bж} \cdot M_B = 5,33 \cdot 50 = 266,6 \text{ (г)}$$

$$\text{Проверка: } m_{общ} = m_{кр} + m_{Aj} + m_{Bж} = 933,5 + 800 + 266,6 = 2000,1 \text{ (г)}$$

5). Состав смеси:

$$\text{Исходная смесь (точка Q): } \omega_{A0} = 0,25 \quad \omega_{B0} = 0,75$$

$$\text{Жидкая фаза: } \omega_{Aj} = 0,60 \quad \omega_{Bж} = 0,40$$

Твердая фаза: $\omega_{\text{Акр}} = 0$ $\omega_{\text{Вкр}} = 1$

Для того, чтобы рассчитать общую молекулярную массу, переведем массовые доли в мольные:

возьмем 100 г исходной смеси, тогда $m_{\text{А0}} = 25$ г, а $m_{\text{В0}} = 75$ г.

$$n_{\text{А0}} = m_{\text{А0}} / M_{\text{А}} = 25 / 100 = 0,25 \text{ (моль)}$$

$$n_{\text{В0}} = m_{\text{В0}} / M_{\text{В}} = 75 / 50 = 1,50 \text{ (моль)}$$

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{А0}} + n_{\text{В0}} = 0,25 + 1,50 = 1,75 \text{ (моль)}$$

$$x_{\text{А0}} = n_{\text{А0}} / n_{\text{общ}} = 0,25 / 1,75 = 0,14$$

$$x_{\text{В0}} = n_{\text{В0}} / n_{\text{общ}} = 1,50 / 1,75 = 0,86$$

$$M_{\text{общ}} = x_{\text{А}}M(\text{А}) + x_{\text{В}}M(\text{В}) = 0,14 \cdot 100 + 0,86 \cdot 50 = 57 \text{ (г/моль)}$$

$$m_{\text{общ}} = M_{\text{общ}} \cdot n_{\text{общ}} = 57 \cdot 10 = 570 \text{ г}$$

Для того, чтобы определить количество моль компонентов А и В в точке 1, воспользуемся правилом рычага:

$m_{\text{кр.фазы}} = \frac{m_{\text{общ}} \cdot l_1}{l_1 + l_2}$, где l_1 - 1-1', а l_2 - 1-1'', так как состав системы выражается через

массовые доли, в записи правила рычага используются массы веществ, а не их мольные доли.

$$l_1 = 11' = \omega_{\text{В0}} - \omega_{\text{В1}} = 0,75 - 0,40 = 0,35$$

$$l_2 = 11'' = \omega_{\text{ВТВ}} - \omega_{\text{В0}} = 1 - 0,75 = 0,25$$

$$m_{\text{кр.фазы}} = \frac{570 \cdot 0,35}{0,35 + 0,25} = 33,25(\text{г})$$

$$m_{\text{ж}} = m_{\text{общ}} - m_{\text{кр}} = 570 - 33,25 = 536,75 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{Акр}} = m_{\text{кр}} \cdot \omega_{\text{Акр}} = 33,25 \cdot 0 = 0 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{Вкр}} = m_{\text{кр}} \cdot \omega_{\text{Вкр}} = 33,25 \cdot 1 = 33,25 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{Аж}} = m_{\text{ж}} \cdot \omega_{\text{Аж}} = 536,75 \cdot 0,60 = 322,05 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{Вж}} = m_{\text{ж}} \cdot \omega_{\text{Вж}} = 536,75 \cdot 0,40 = 214,70 \text{ (г)}$$

Проверка: $m_{\text{общ}} = m_{\text{Акр}} + m_{\text{Вкр}} + m_{\text{Аж}} + m_{\text{Вж}} = 0 + 33,25 + 322,05 + 214,70 = 570 \text{ (г)}$