

-2. Термодинамика в химии

Условие

Задача 10-2. Термодинамика в химии

В данной задаче рассматривается ряд процессов, (в т.ч. химических) с участием газов. Во всех частях задачи газы считать идеальными. Молярные теплоемкости газов при постоянном объеме считать не зависящими от температуры и равными (R - универсальная газовая постоянная):

одноатомного газа $c_1 = \frac{3}{2}R$:

двухатомного газа $c_2 = \frac{5}{2}R$;

водяного пара $c_3 = \frac{6}{2}R$.

При решении задачи можете пользоваться приближенной формулой

$$\frac{1+x}{1+y} \approx 1+x-y,$$

справедливой при $x, y \ll 1$

1. Введение

Два одинаковых теплоизолированных сосуда объема V соединены трубкой с краном. В одном сосуде находится одноатомный газ при температуре T_1 и под давлением P_1 ; во втором - двухатомный газ при температуре T_2 и под давлением P_2 .

1.1 Какая температура установится в сосудах, если открыть кран.

1.2 Найдите относительное изменение давления газовой смеси $\frac{\Delta P}{P}$, если газам сообщить малое количество теплоты Q .

2. Диссоциация газа

В сосуде находится один моль двухатомного газа при температуре T_0 . Газу сообщают небольшое количество теплоты Q .

2.1 На сколько повысится температура газа ΔT_0 , если его химический состав в процессе нагрева не изменяется.

Теперь вам необходимо учесть, что при нагревании двухатомного газа может происходить его диссоциация – молекула распадается на два атома. Пусть диссоциация начинается при температуре T_0 (той, при которой находится газ). В небольшом диапазоне температур больших T_0 степень диссоциации зависит от температуры по линейному закону

$$\eta = \alpha(T - T_0), \quad (1)$$

где α - известный постоянный коэффициент. Степенью диссоциации называется отношение числа двухатомных молекул, распавшихся на атомы, к начальному числу таких молекул. Для «развала» молекулы требуется дополнительная энергия (энергия диссоциации). Для данного газа молярная энергия диссоциации (энергия необходимая, чтобы разорвать один моль двухатомных молекул) равна q .

2.2 Найдите изменение температуры ΔT одного моля двухатомного газа при сообщении ему некоторого количества теплоты Q при учете частичной диссоциации молекул. Считайте, что $\Delta T \ll T_0$. 2.3 Какая из величин ΔT_0 или ΔT больше? Укажите причины возникновения различия между этими величинами.

3. Горение водорода.

В термоизолированном сосуде большого объема (чтоб его не разорвало) находится смесь, состоящая из одного моля кислорода и одного моля водорода, находящаяся при температуре T_0 . В сосуде происходит химическая реакция горения по схеме



Реакция идет до конца (пока имеются необходимые реагенты). В уравнении химической реакции q - количество теплоты, которое выделяется, при использовании 1 моля кислорода.

3.1 Найдите, какая температура установится в сосуде после прекращения реакции. 3.2 Предположим (чисто гипотетически), что тепловой выход реакции $q = 0$. Что произойдет с температурой в этом случае, повысится или понизится? Кратко объясните почему.

Решение

Задача 10-2 Термодинамика в химии.

Часть 1. Введение

1.1 Так как сосуды теплоизолированные, и при смешивании газов работа не совершается, то внутренняя энергия газов сохраняется, что позволяет записать следующее балансное уравнение

$$c_1\nu_1T_1 + c_2\nu_2T_2 = (c_1\nu_1 + c_2\nu_2)\bar{T} \quad (1)$$

Используя уравнение состояния идеального газа

$$PV = \nu RT, \quad (2)$$

можно выразить

$$\nu T = \frac{PV}{R} \text{ и } \nu = \frac{PV}{RT}. \quad (3)$$

Подставим в уравнение значения теплоемкостей газов и выражения (3), в результате получим

$$\frac{3}{2}P_1V + \frac{5}{3}P_2V = \left(\frac{3}{2} \frac{P_1V}{T_1} + \frac{2}{3} \frac{P_2V}{T_2} \right) \bar{T}. \quad (4)$$

Из этого уравнения находим значение установившейся температуры:

$$\boxed{\bar{T} = \frac{3P_1 + 5P_2}{\frac{3P_1}{T_1} + \frac{5P_2}{T_2}}}. \quad (5)$$

1.2 Суммарная теплоемкость смеси газов равна

$$C = \frac{3}{2}R\nu_1 + \frac{5}{2}R\nu_2 = \frac{3}{2} \frac{P_1V}{T_1} + \frac{3}{2} \frac{P_2V}{T_2}. \quad (6)$$

Поэтому изменение температуры смеси при получении дополнительного количества теплоты равно

$$\Delta T = \frac{Q}{C} \quad (7)$$

Изменение давления можно связать с изменением температуры с помощью уравнения изохорного процесса

$$\frac{P + \Delta P}{T + \Delta T} = \frac{P}{T}. \quad (8)$$

При малом количестве полученной теплоты изменения температуры и давления также могут быть малыми. Поэтому уравнение (8) можно упростить

X класс. Теоретический тур. Вариант 1.

$$\frac{P + \Delta P}{T + \Delta T} = \frac{P}{T} \frac{1 + \frac{\Delta P}{P}}{1 + \frac{\Delta T}{T}} \approx \frac{P}{T} \left(1 + \frac{\Delta P}{P} - \frac{\Delta T}{T} \right). \quad (9)$$

Из формул (8) и (9) следует, что на малом участке изохорного процесса выполняется соотношение

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta T}{T} \quad (10)$$

Поэтому относительное изменение давления оказывается равным

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{Q}{\frac{3}{2} \frac{P_1 V}{T_1} + \frac{3}{2} \frac{P_2 V}{T_2}} \frac{\frac{3P_1}{T_1} + \frac{5P_2}{T_2}}{3P_1 + 5P_2} = \frac{2Q}{(3P_1 + 5P_2) V} \quad (11)$$

Часть 2. Диссоциация газа

2.1 В рассматриваемом случае вся поступившая теплота пошла на увеличение внутренней энергии газа, поэтому

$$\frac{5}{2} R \Delta T_0 = Q \Rightarrow \Delta T_0 = \frac{2Q}{5R}. \quad (12)$$

Пусть температура газа увеличилась на величину ΔT . Тогда в образовавшейся смеси образовалось

$$\nu_1 = 2\eta\nu_0 = 2\alpha\Delta T \quad (13)$$

молей одноатомных молекул (напомним, $\nu_0 = 1$); и осталось

$$\nu_2 = (1 - \eta)\nu_0 = 1 - \alpha\Delta T \quad (14)$$

двухатомных молекул. Для получения уравнение энергетического баланса в этом процессе должно включать следующие слагаемые (для наглядности мы его представим в виде бухгалтерской таблицы):

Приход	Расход	Преобразования
Начальная внутренняя энергия газа	$\frac{5}{2} R T_0$	
Количество поступившей теплоты	Q	
	Внутренняя энергия смеси после нагревания	$\frac{5}{2} R \cdot 2\alpha\Delta T (T_0 + \Delta T) + \frac{5}{2} R (1 - \alpha\Delta T) (T_0 + \Delta T)$
	расход энергии на диссоциацию	$q\alpha\Delta T$
		$\approx 3R\alpha T_0 \Delta T + \frac{5}{2} R (T_0 + \Delta T + \alpha T_0 \Delta T) = \frac{5}{2} R T_0 + \frac{5}{2} R \Delta T + \frac{11}{2} R \alpha T_0 \Delta T$

Х класс. Теоретический тур. Вариант 1.

При проведении преобразований мы пренебрегли величинами пропорциональными $(\Delta T)^2$ ввиду малости изменения температуры. Таким образом, уравнение энергетического баланса имеет вид

$$\frac{5}{2} R T_0 + Q = \frac{5}{2} R T_0 + \frac{5}{2} R \Delta T + \frac{11}{2} R \alpha T_0 \Delta T + q\alpha\Delta T. \quad (15)$$

Из этого уравнения находим

$$\Delta T = \frac{2Q}{5R + R\alpha T_0 + q\alpha}. \quad (16)$$

2.3 Полученное значение оказывается меньше, чем рассчитанное без учета диссоциации. Это уменьшение разности температур обусловлено двумя причинами: - часть энергии израсходована на диссоциацию молекул; - теплоемкость образовавшейся смеси больше, чем теплоемкость исходного газа.

Часть 3. Горение водорода.

3.1 В описанной реакции горения принимают участие 2 моля водорода и 1 моль кислорода. Так как, в сосуде изначально имеется только один моль водорода, то в реакцию вступит только 0,5 моля кислорода. Следовательно, после завершения реакции в сосуде будет содержаться один моль водяного пара и 0,5 моля кислорода.

Уравнение энергетического баланса в этом случае практически очевидно:

$$2 \cdot \frac{5}{2}RT_0 + \frac{1}{2}q = \frac{6}{2}RT + \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{2}RT. \quad (17)$$

Из этого уравнения следует, что в сосуде установится температура

$$T = \frac{20RT_0 + 2q}{17R}. \quad (18)$$

3.2 Из полученной формулы следует, что даже при $q = 0$ температура в ходе реакции повышается. Причиной этого является уменьшение теплоемкости газов в ходе реакции.

$$\overline{T} = \frac{\frac{3 P_1}{T_1} + \frac{5 P_2}{T_2}}{\frac{3 P_1}{T_1} + \frac{5 P_2}{T_2}}$$