(14)

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

$$c_1\nu_1 T_1 + c_2\nu_2 T_2 = (c_1\nu_1 + c_2\nu_2)\overline{T} \tag{1}$$

Используя уравнение состояния идеального газа

$$PV = \nu RT, \tag{2}$$

можно выразить

$$\nu T = \frac{PV}{R} \text{ и } \nu = \frac{PV}{RT}. \tag{3}$$

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

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

Из этого уравнения находим значение установившейся температуры:

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

1.2 Суммарная теплоемкость смеси газов равна

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

Поэтому изменение температуры смеси при получении дополнительного количества теплоты равно

$$\Delta T = \frac{Q}{C} \tag{7}$$

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

$$\frac{P + \Delta P}{T + \Delta T} = \frac{P}{T}. \tag{8}$$

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

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

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

$$\frac{\Delta P}{P}=\frac{\Delta T}{T} \tag{10}$$

Поэтому относительное изменение давления оказывается равным

$$\frac{\Delta P}{P}=\frac{\Delta T}{T}=\frac{Q}{\dfrac{3}{2}\dfrac{P_1V}{T_1}+\dfrac{3}{2}\dfrac{P_2V}{T_2}}\frac{\dfrac{3P_1}{T_1}+\dfrac{5P_2}{T_2}}{3P_1+5P_2}=\frac{2Q}{(3P_1+5P_2)V} \tag{11}$$

Часть 2. Диссоциация газа

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

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

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

$$\nu_1=2\eta\nu_0=2\alpha\Delta T \tag{13}$$

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

$$\nu_2=(1-\eta)\nu_0=1-\alpha\Delta T \tag{14}$$

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	$\frac{5}{2}RT_0$			
Количество поступившей теплоты	Q			
		Внутренняя энергия смеси после нагревания	$\frac{3}{2}R\cdot 2\alpha\Delta T(T_0+\Delta T)+$ $+\frac{5}{2}R(1-\alpha\Delta T)(T_0+\Delta T)$	$\approx 3R\alpha T_0\Delta T+$ $+\frac{5}{2}R(T_0+\Delta T+\alpha T_0\Delta T)$ $=\frac{5}{2}RT_0+\frac{5}{2}R\Delta T+\frac{11}{2}R\alpha T_0\Delta T$
		расход энергии на диссоциацию	$q\alpha\Delta T$	

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

$$\frac{5}{2}RT_0 + Q = \frac{5}{2}RT_0 + \frac{5}{2}R\Delta T + \frac{11}{2}R\alpha T_0\Delta T + q\alpha\Delta T . \quad (15)$$

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 израсходовано 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.