

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ. СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРА ЗАМОРОЖЕННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ .....	5
2. РЕАКЦИИ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ. УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ .....	22
3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ .....	33
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	41
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	42

# 1. ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ. СОСТАВ И ТЕМПЕРАТУРА ЗАМОРОЖЕННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Химические реакции, сопровождающие горение и взрыв, характеризуются тем, что суммарная энергия образовавшихся в результате реакции новых химических связей в молекулах продуктов реакции больше суммарной энергии связей молекул реагентов, то есть образуются более устойчивые молекулы. Такие реакции являются экзотермическими (тепло выделяется), и тепловой эффект реакции можно оценить так:

$$Q = \sum_j^n n_j E_j + \sum_{j^*} n_{j^*} R_{j^*} - \sum_i^m n_i E_i - \sum_{i^*} n_{i^*} R_{i^*}. \quad (1)$$

Здесь  $n_j$  — число связей  $j$ -типа молекул продуктов реакции, претерпевающих изменения в химической реакции;  $E_j$  — энергия этой связи;  $R_{j^*}$  — резонансная энергия резонирующих связей;  $n_{j^*}$  — число резонирующих связей. Индекс  $i$  означает, что соответствующие величины относятся к реагентам. Определение теплового эффекта реакции с помощью энергий связей обладает существенным недостатком, заключающимся в том, что энергия связей, например  $C-H$ , зависит от ее местоположения в молекуле. Учесть это обстоятельство в каждой молекуле невозможно, поэтому таблицы содержат некоторое среднее значение энергии данной связи (1).

Указанный недостаток преодолевается с помощью термодинамического подхода. Для такого рассмотрения полезно ввести некоторые понятия.

Объектом изучения в термодинамике являются различные системы:

А. Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Б. Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой (веществом).

В. Открытая система обменивается и массой, и энергией с окружающей средой.

В дальнейшем рассматриваются системы с газовой средой.

Уравнение состояния идеального газа:

$$PV = m/\mu RT,$$

где  $P$  — давление, Па;  $V$  — объем, м<sup>3</sup>;  $m$  — масса газа, кг;  $\mu$  — средний молекулярный вес, кг/кмоль;  $R = 8314,4$  Дж/(кмоль·К°) — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, К.

Для смеси, состоящей из нескольких газов:

$$\mu = \sum v_i \mu_i,$$

где  $v_i$  — мольная или объемная доля  $i$ -го газа с молекулярным весом  $\mu_i$ .

**Пример.** Определить молекулярный вес воздуха:

–  $v(N_2) = 0,79$ ;

–  $\mu(N_2) = 28$ ;

–  $v(O_2) = 0,21$ ;

–  $\mu(O_2) = 32$ .

$$\mu_{\text{воз}} = 0,79 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 = 28,84 \text{ кг/кмоль.}$$

## Первый закон термодинамики

Существует физическая величина — полная энергия системы  $E$ , которая состоит из: внутренней энергии  $E_{\text{вн}} = E_1 + E_2$  (химическая внутр. + тепловая внутр.); кинетической энергии —  $K$ ; потенциальной энергии —  $\Pi$ .

Таким образом, можно записать:

$$E = E_{\text{вн}} + K + \Pi.$$

Для закрытых систем выполняется (закон сохранения энергии):

$$\delta Q = dE + \delta W,$$

где  $\delta Q$  — тепло, подведенное к системе;  $dE$  — изменение полной энергии системы;  $\delta W$  — работа, совершаемая системой.

Внутренняя энергия системы  $E_{\text{вн}}$  состоит из энергии химических связей  $E_1$  и тепловой энергии  $E_2$ , определяемой хаотическим тепловым движением частиц (молекул, атомов, радикалов).

Кинетическая энергия системы  $K$  определяется кинетической энергией движения среды в целом в виде потока. Эта энергия существенна при высоких скоростях движения среды. Например, при взрывном быстром выделении химической энергии.

Потенциальная энергия возникает в поле тяжести при разности плотностей среды в различных точках системы.

В дальнейшем изложении рассматриваются задачи, в которых потенциальная и кинетическая энергия не учитываются, это предположение хорошо выполняется при изучении пожаров и горения без образования волн значительной интенсивности. В результате получается, что полная энергия состоит из внутренней энергии  $E = E_{\text{вн}} = E_1 + E_2$ .

При определении температуры продуктов сгорания различают два предельных случая:

1. Горение в условиях  $P = \text{const}$  (давление не изменяется).
2. Горение при постоянном объеме  $V = \text{const}$ .

**Случай  $V = \text{const}$ .** Экзотермическая реакция протекает в условиях, когда объем системы в процессе реакции не изменяется.

Согласно первому закону термодинамики, при  $V = \text{const}$ , когда работа ни системой, ни над системой не совершается, имеет место:

$$dE = dQ,$$

то есть изменение энергии равно количеству тепла, подведенному к системе.

При подводе тепла энергия системы увеличивается. В случае горения без подвода тепла к системе извне, т.е. при условии  $dQ = 0$  и при условии, что потоки в системе отсутствуют или они такие, что кинетической энергией системы можно пренебречь, вывод о сохранении энергии в системе можно применить только к внутренней энергии, тогда *внутренняя энергия системы сохраняется*.

Однако в данном случае при сохранении полной внутренней энергии происходит ее перераспределение между внутренней энергией химических связей и внутренней энергией теплового движения, то есть один вид внутренней энергии (химической) переходит в тепловую часть внутренней энергии. Можно записать:

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0; \text{ или } dE_1 = -dE_2,$$

где  $dE_1$  — изменение химической части внутренней энергии;  $dE_2$  — изменение тепловой части внутренней энергии. Для тепловой части внутренней энергии справедливо соотношение:

$$dE_2 = C_V(T)dt,$$

где  $C_V(T)$  — теплоемкость системы при постоянном объеме.

Так как температура в системе в процессе горения повышается по мере выгорания, то изменение температуры с изменением координаты реакции будет происходить плавно (рис. 1).

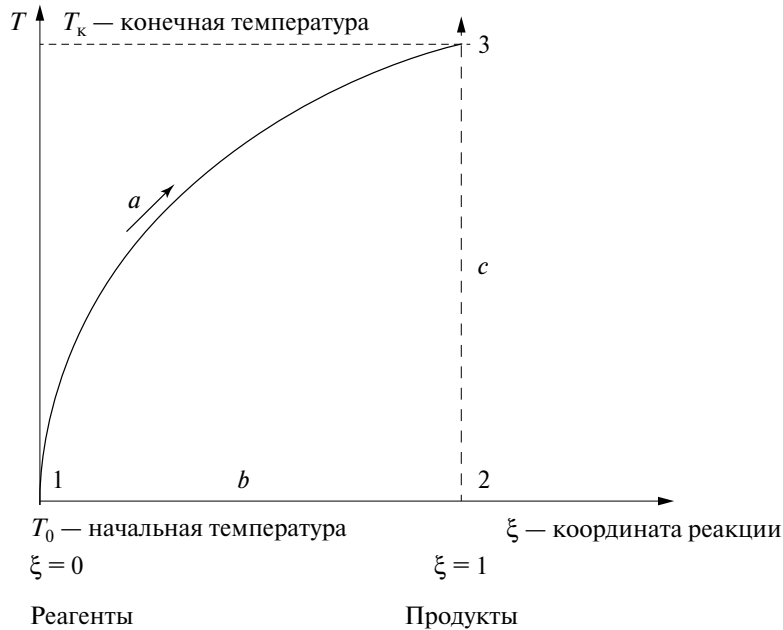


Рис. 1. Изменение температуры с изменением координаты реакции

Координата реакции соответствует доле выгорания. Для исходной смеси  $\xi = 0$ , для продуктов сгорания, когда реакция завершена,  $\xi = 1$ .

Так как энергия — величина экстенсивная, то изменение тепловой ее части для всей системы состоит из изменения тепловой части ее отдельных частей, то есть:

$$\Delta E(T) = E(T) - E(T_0) = \int_{T_0}^{T(\xi)} (1 - \xi) C_{V_i(T)} n_i d\xi + \int_{T_0}^{T(\xi)} \xi C_{V_j(T)} n_j d\xi. \quad (2)$$

Интегрирование по пути реакции вдоль линии  $a$ , которая соответствует изменению глубины, затруднительно. Для определения температуры продуктов сгорания следует вспомнить, что внутренняя энергия является функцией состояния и что ее изменения не зависят от пути, по которому происходит изменение системы, главное, что совпадают конечное и начальное состояния. Поэтому, если заменить переход системы из начального состояния 1 (реагенты и  $T_0$ ) в конечное 3 (продукты и  $T_k$ ), происходящий в действительности вдоль линии  $a$  (1–3), двумя переходами вдоль линий  $b$  (1–2) и  $c$  (2–3), то конечное состояние системы не изменится, если соблюдать условие неподведения тепла к системе.

Линия  $a$ , характеризующая реальный процесс, соответствует повышению температуры по мере глубины протекания реакции (глубины выгорания), при этом тепло к системе не подводится.

Линия  $b$  (1–2) соответствует протеканию химической реакции при начальной температуре  $T_0$ , и конечные продукты также имеют температуру  $T_0$  (точка 2  $\xi = 1$ ,  $T = T_0$ ). Однако, чтобы сохранить условия изотермическими, необходимо от системы отвести тепло, равное тепловому эффекту химической реакции при условиях  $T = T_0$ ,  $V = \text{const}$ .

Затем после перехода системы в состояние (2) в нее подводится это же количество тепла, и при условии  $V = \text{const}$  в результате в системе поднимается температура и система переходит в состояние 3 по линии  $c$  (2–3).

Из первого закона термодинамики следует, что при адиабатических условиях полная энергия системы при  $V = \text{const}$  сохраняется. Если за начало отсчета энергии принять стандартные условия и состояние покоя, а за конечное состояние полное завершение реакции, то изменение внутренней тепловой энергии:

$$\sum n_i \int_{T_{\text{ст}}}^{T_{0i}} C_{v_i} dt + \sum n_i \Delta E_{ci}^0 = \sum n_j \Delta E_{cvj}^0 + \sum n_j \int_{T_{\text{ст}}}^{T_B} C_{v_j} dt. \quad (3)$$

Если начальная температура у реагентов одинакова, то можно ввести понятие теплового эффекта. В выражении (3) не учтена кинетическая энергия.

Тепловой эффект  $Q_V$  при постоянном объеме и постоянной температуре  $T_0$  будет определен позже через тепловой эффект при постоянном давлении и температуре.

**Случай  $P = \text{const}$ .** В этом случае следует использовать функцию состояния энтальпии  $H_{(T)}$ :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V.$$

Сравнивая это выражение с первым законом термодинамики, заключаем, что при  $P = \text{const}$   $\Delta Q = \Delta H$ .

Следовательно, в условиях  $\Delta Q = 0$  и  $P = \text{const}$  энтальпия в системе сохраняется. Это означает, что  $H_{(\text{реагентов})} = H_{(\text{продуктов})}$ .

Энтальпию, как и внутреннюю энергию, можно представить как сумму  $H = H_1 + H_2$  (химическая и тепловая части энтальпии).

Химическая часть энтальпии выражается через энтальпию образования молекул реагентов и продуктов из элементов, их образующих, при стандартных условиях ( $T_{\text{ст}} = 298,15 \text{ К}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ).

При этом химическая энтальпия элементов при стандартных условиях принимается равной 0. Тепловая часть энтальпии также равна 0 для всех веществ при  $T = 298,15 \text{ К}$ .

В результате химическая энтальпия у продуктов и реагентов будет разной, а точка отсчета одинаковой, так как они состоят из одинаковых элементов, содержащихся в одинаковых количествах. Энтальпия образования молекул продуктов для экзотермических реакций меньше, чем энтальпия образования реагентов.

**Пример.** При образовании молекулы воды из элементов  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  выделяется 57,798 ккал/моль. При этом вода будет иметь повышенную температуру, а энтальпия воды при этом будет состоять из тепловой и энтальпии ее образования при стандартных условиях. Общая энтальпия воды равна 0, так как энтальпия реагентов (как элементов при стандартных условиях) равна 0.

Таким образом,  $H(\text{H}_2) + 1/2H(\text{O}_2) = 0$  при стандартных условиях.

Энтальпия воды также равна 0, но при повышенной температуре. Если, чтобы охладить воду до  $T_{\text{ст}}$ , необходимо отвести 57,798 ккал/моль, тогда тепловая часть энтальпии будет равна 0, а общая энтальпия — энтальпии образования воды из элементов при стандартных условиях — -57,798 ккал/моль, так как при  $P = \text{const}$   $\Delta H = \Delta Q = -57,798 \text{ ккал/моль}$ .

Если реагенты не находятся при стандартных условиях, то сохранение энтальпии при  $P = \text{const}$  находится по следующему механизму.

Так как энтальпия — величина экстенсивная, то ее общая величина суммируется из энтальпий, входящих в систему.

$$\begin{aligned} \Delta H_{2(T)\text{реагентов}} + \Delta H_{\text{обр.}}^{\text{ст}} &= \Delta H_{\text{обр.продуктов}}^{\text{ст}} + \Delta H_{2(T)\text{продуктов}}; \\ \Delta H_{2(T)\text{реагентов}} &= H_{T_0P} - H_{T_{\text{ст}}P}; \\ \Delta H_{2(T)\text{продуктов}} &= H_{T_0}^{\text{п}} - H_{T_{\text{ст}}}^{\text{п}}. \end{aligned}$$

Более подробно это записывается:

$$\sum n_i \Delta H_{i(T)p} + \Delta H_{i0p}^{ct} = \sum n_j \Delta H_{j(T)п} + \Delta H_{j0п}^{ct};$$

$$\text{или } \sum n_j \Delta H_{j(T)п} = -(\sum n_j \Delta H_{j0п}^{ct} - \sum n_i \Delta H_{i0p}^{ct}) + \sum n_i \Delta H_{i(T)p}.$$

В этом выражении первый член в правой части является выражением теплового эффекта для случая, когда реагенты находятся при стандартных условиях, второй член является выражением тепловой энтальпии реагентов относительно стандартных условий. Сумма этих членов представляет истинный тепловой эффект. Энтальпии образования отдельных веществ известны и некоторые представлены в прил. 2 и могут выражаться через теплоемкости:

$$\Delta H_{i(T)} = \int_{298,15}^T C_{p_i}(T) dT,$$

где  $C_{p_i}(T)$  — теплоемкость вещества, зависящая от температуры.

Самая простая зависимость сводится к выражению:

$$C_p T_i = a_i + b_i T.$$

При этом  $\Delta H_{i(T)} = a_i(T - T_{ct}) + b_i(T^2 - T_{ct}^2)/2$ .

Индексы  $i$  и  $j$  соответствуют реагентам и продуктам. Таким образом, для определения теплового эффекта реакции, а затем и температуры продуктов сгорания, необходимо знать исходный состав горючей смеси и состав продуктов сгорания. Состав исходной смеси должен быть задан в каком-либо виде и его полезно свести к виду:

$$1 \text{ моль горючего} + \beta_{\phi} (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2),$$

где  $\beta_{\phi}$  характеризует содержание воздуха в исходной смеси.

Если содержание воздуха таково, что его хватает до полного окисления всех окисляющихся элементов ( $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$ ), и при этом расходуется весь кислород, то исходная смесь называется стехиометрической.

Пример: смесь  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2)$  — стехиометрическая, так как состав продуктов  $1\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7,52\text{N}_2$  содержит только продукты полного окисления.

Отношение  $\alpha = \beta_{\phi}/\beta_{ct}$  называется коэффициентом избытка воздуха. Если  $\alpha > 1$ , то смесь обеднена горючим, а если  $\alpha < 1$ , то смесь обогащена горючим. При  $\alpha \geq 1$  тепловой эффект при стандартных условиях одинаков, так как продукты сгорания и реагенты совпадают. В продуктах сгорания в этом случае не содержится CO как продукта неполного окисления, а только  $\text{CO}_2$ . При  $\alpha > 1$  в продуктах реакции остается кислород в количестве  $(\beta_{\phi} - \beta_{ct})\text{O}_2$ . Величина  $\beta_{ct}$  для соединений состава  $\text{C}_{n_C}\text{H}_{n_H}\text{O}_{n_O} \rightarrow \beta_{ct} = n_C + n_H/4 - n_O/2$ .

**Пример.** Определить состав продуктов сгорания для смеси метана с воздухом для  $\alpha = 1$  и  $\alpha = 1,5$ .

$$\beta_{ct} = n_C + n_H/4 = 1 + 4/4 = 2. \text{ При } \alpha = 1,5 \rightarrow \beta_{\phi} = 3.$$

В результате  $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7,52\text{N}_2$ ;



Тепловой эффект при стандартных условиях реагентов в обоих случаях:

$$Q_{ct} = -(\Delta H_0(\text{CO}_2)^{ct} + 2\Delta H_0(\text{H}_2\text{O})^{ct} + (2/3)(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2));$$

$$0 - \Delta H_0(\text{CH}_4)^{\text{CT}} - 0(11,28 + 1) = -[-94,054 - 2 \cdot 57,798 - (-17,895)] = \\ = 191,755 \text{ (ккал/моль CH}_4\text{)}.$$

Если условия не стандартные, но одинаковые при  $\alpha \geq 1$ , то тепловая часть будет отличаться от стандартных условий тем больше, чем больше  $\alpha$ , так как в этой смеси больше молей (вещества).

**Пример.** Этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

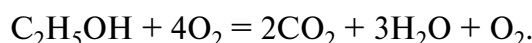
$$\beta_{\text{CT}} = 2 + 6/4 - 1/2 = 3.$$

В результате  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Если в смеси кислорода больше и  $\beta_{\text{ф}} > \beta_{\text{CT}}$  ( $\beta_{\text{ф}}$  — фактическое содержание  $\text{O}_2$ ), то говорят, что смесь обеднена горючим и коэффициент избытка воздуха  $\alpha = \beta_{\text{ф}}/\beta_{\text{CT}} > 1$ .

В этом случае в продуктах сгорания остается кислород в количестве:

$$(\beta_{\text{ф}} - \beta_{\text{CT}})\text{O}_2;$$



Тепловой эффект при стандартных условиях ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  находится в паровой фазе):

$$Q_{\text{CT}} = -[2\Delta H_0(\text{CO}_2)^{\text{CT}} + 3\Delta H_0(\text{H}_2\text{O})^{\text{CT}} - \Delta H_0(\text{спирт})^{\text{CT}}] = \\ = -[-2 \cdot 94,054 - 3 \cdot 57,798 - (-53,3)] = 308,2 \text{ ккал/моль}.$$

Существуют горючие вещества, для которых  $\Delta H_0^{\text{CT}} > 0$  (ацетилен, этилен, бензол). В этом случае их энтальпия образования увеличивает тепловой эффект. Например,  $\Delta H_0(\text{C}_2\text{H}_2)^{\text{CT}} = 54,19$  ккал/моль (прил. 2).

Для смесей с  $\alpha < 1$  при определении замороженного состава продуктов сгорания используется правило сохранения элементов и правило Альтмана—Картера.

На первом этапе окисляется углерод до  $\text{CO}$ .

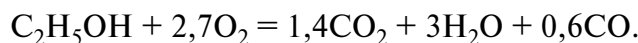
Затем окисляется водород до воды настолько это возможно. При условии  $(2\beta_{\text{ф}} + n_{\text{O}} - n_{\text{C}}) \geq n_{\text{H}/2}$  весь водород окисляется до воды. Если это условие не выполняется, то из  $n_{\text{H}/2}$  молекул водорода только  $2\beta_{\text{ф}} + n_{\text{O}} - n_{\text{C}}$  окисляются до воды, а остальные остаются в виде  $\text{H}_2$ .

Оставшийся после полного окисления водорода кислород идет на окисление  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ .

**Пример.** Определить тепловой эффект для смесей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (пар) с воздухом для  $\alpha = 0,9\beta_{\text{ф}} = 0,9 \cdot 3 = 2,7$ .

$$\beta_{\text{ф}} + n_{\text{O}} - n_{\text{C}} = 5,4 + 1 - 2 = 4,4 > n_{\text{H}/2} = 3.$$

Следовательно, весь водород окислится до воды, поэтому сразу в продуктах  $3\text{H}_2\text{O}$ :



После этого остаются неиспользованными  $2\beta_{\text{ф}} + n_{\text{O}} - 3 = 3,4$  атомов  $\text{O}$ , из которых  $2X$  идет на окисление  $\text{CO}_2$  и  $(2 - X)$  на окисление до  $\text{CO}$ , то есть:

$$2X + (2 - X) = 3,4 \rightarrow 1,4\text{CO}_2 + 0,6\text{CO}.$$

При  $\alpha = 0,6\beta_{\text{ф}} = 1,8$ :



$$2\beta_{\phi} + n_{\text{O}} - n_{\text{C}} = 3,6 + 1 - 2 = 2,6 < n_{\text{H}/2} = 3.$$

В этом случае весь водород не окислится до воды, а только  $2,6\text{O}_2$ , что дает  $2,6\text{H}_2\text{O}$ , и остается  $0,4\text{H}_2$ .

Из примеров при  $\alpha < 1$  видно, что состав продуктов горения зависит от  $\alpha$ , и поэтому тепловые эффекты будут различаться.

$$\begin{aligned} Q(\alpha = 0,9) &= -[1,4\Delta H(\text{CO}_2) + 0,6\Delta H(\text{CO}) + 3\Delta H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] = \\ &= -[1,4(-94,054) + 0,6(-24,42) + 3(-57,798) - (-53,3)] = 267,62 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q(\alpha = 0,6) &= -[2\Delta H(\text{CO}) + 2,6\Delta H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] = \\ &= -[2(-26,42) + 2,6(-57,798) - (-53,3)] = 148,8 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Следует отметить, что в случае  $\alpha < 1$  состав получаемых замороженных продуктов горения далек от равновесного. Для получения приближения к равновесному составу необходимо в первую очередь учитывать реакцию водяного пара  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , которая проходит в замороженных продуктах. Этот вопрос будет рассмотрен дальше.

Все рассуждения, проведенные для внутренней энергии для случая  $V = \text{const}$ , автоматически переносятся на энтальпию при условии  $P = \text{const}$ . В этом случае изменение температурной части энтальпии продуктов сгорания при изменении их температуры от  $T_{\text{ст}}$  до  $T$  равно тепловому эффекту реакции при условии  $Q_P = Q_{PT_0}$  (прил. 3):

$$\begin{aligned} Q_{PT_0} &= \Delta H_{(T)_{\Sigma_j}} = (H_{(T)} - H_{(T_0)})_{\Sigma_j} = \sum n_j \Delta H_j = \\ &= \sum n_j (H_{j(T)} - H_{j(T_0)}) = \sum n_j \int_{T_0}^T C_{Pj}(T) dT. \end{aligned} \quad (4)$$

Выражение (4) дает возможность, зная тепловой эффект реакции  $Q$ , определить конечную температуру продуктов реакции  $T_{\text{к}} = T_{\text{в}}$ . При этом необходимо знание теплоемкостей продуктов реакции в зависимости от температуры.

Изменения тепловой части в энтальпии для различных веществ в зависимости от температуры  $H_j(T)$  подсчитаны (прил. 2).

Также при определении температуры продуктов сгорания можно пользоваться теплоемкостями.

$C_{Pj}(T)$  — теплоемкость при постоянном давлении  $j$  вещества.  $C_{Pj}$  растет с температурой и обычно эта зависимость выражается:

$$C_{Pj}(T) = a_j + b_j T \quad (a_j, b_j \text{ — в прил. 1}).$$

Связь между молярными теплоемкостями  $C_{Pj}$  и  $C_{Vj}$  определяется соотношением Майера:

$$C_{Pj} - C_{Vj} = R,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = 1,987 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1}/\text{моль}^{-1}$ .

Если начальная температура равна стандартной температуре, то тепловой эффект для случая  $P = \text{const}$  можно определить через стандартные теплоты образования по выражению (2) через стандартные энтальпии образования:

$$Q_{P,T_c} = - \left( \sum_j n_j \Delta H_{jc}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{ci}^0 \right). \quad (5)$$



Стандартная энтальпия образования индивидуальных веществ из простых дана в прил. 2.

Таблицы стандартных внутренних энергий образования индивидуальных веществ из простых обычно отсутствуют, поэтому для определения  $Q_{V,T_c}$  поступим следующим образом:

$$\Delta H_{T_c} = \Delta E_{T_c} + P\Delta V. \quad (6)$$

Данное выражение представляет связь между изменением энтальпии и внутренней энергии в процессе химической реакции при стандартной температуре. При этом:

–  $\Delta H_{T_c} = Q_{P,T_c}$  — тепловой эффект при  $T = T_c$  и  $P = \text{const}$ ;

–  $\Delta E_c = Q_{V,T_c}$  — тепловой эффект при  $T = T_c$  и  $V = \text{const}$ .

При  $T = T_c$  и  $P = \text{const}$  изменение  $V$  происходит за счет изменения числа частиц в результате реакции:  $\Delta V = \Delta nRT_c$ . Следовательно:

$$Q_{P,T_c} = Q_{V,T_c} - \Delta nRT_c, \quad (7)$$

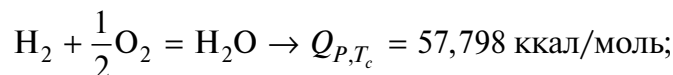
где  $\Delta n$  — изменение числа молей в результате реакции,

$$\Delta n = \sum_j n_j - \sum_i n_i.$$

При  $\Delta n < 0$  уменьшении числа частиц получим:

$$Q_{P,T_c} > Q_{V,T_c}.$$

**Пример.** Сравнить  $Q_{P,T_c}$  и  $Q_{V,T_c}$  для реакции горения водорода в кислороде:



$$\Delta n = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2};$$

$$Q_{V,T_c} = Q_{P,T_c} + \Delta nRT_c = 57,798 - \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{289}{1000} = 57,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\frac{\Delta Q_{P,V}}{Q_{P,T_c}} 100 \% = \frac{57,798 - 57,5}{57,798} 100 \% \approx 0,5 \%.$$

Отличие  $Q_{P,T_c}$  и  $Q_{V,T_c}$  составляет примерно 0,5 % от  $Q_{P,T_c}$  и поэтому при определении температуры продуктов сгорания при  $V = \text{const}$  часто тепловой эффект берут  $Q_{P,T_c}$  соответствующий процессу  $P = \text{const}$ .

Допускаемая ошибка в тепловом эффекте составляет меньше 1 %. Однако если требуется большая точность, необходимо учитывать изменение количества частиц в результате реакции при  $\Delta n < 0$ ;  $Q_{P,T_c} < Q_{V,T_c}$ .

Для углеводородов парафинового ряда число частиц в результате горения увеличивается только для метана, где  $\Delta n = 0$ , при горении бутана число частиц увеличивается на  $\Delta n = +1,5$ .

С учетом теплового эффекта при горении бутана,  $Q_P = 635,369$  ккал/моль, поправка на изменение частиц еще меньше — 0,25 %, но  $Q_V > Q_P$ .

## Учет изменения агрегатного состояния и отличия начальной температуры от стандартной

Если в процессе горения в системе происходят изменения агрегатного состояния некоторых компонентов, это необходимо учитывать при определении теплового эффекта. Важно отметить, что определение опирается на условие « $H$  продуктов =  $H$  реагентов».

Например, при горении паров (при взрыве) этилового спирта, теплота образования спирта берется равной  $\Delta H_0^c = -56,24$  ккал/моль. При горении спирта необходимо учитывать то обстоятельство, что для испарения спирта необходимо затратить энергию  $\Delta H_{\text{исп}} = 10,116$  ккал/моль. Так как тепло на испарение затрачивается, то есть энтальпия образования жидкости меньше, то  $\Delta H_{\text{ож}}^c = -66,356$  ккал/моль. В результате эффективный тепловой эффект уменьшится на 10,116 ккал/моль.

Если исходные реагенты имеют различные начальные температуры  $T_{0i}$ , то понятие теплового эффекта как количества тепла, необходимого для нагревания системы от начальной температуры  $T_0$  (но ее нет для всей системы) до конечной температуры  $T_B$  продуктов, ввести затруднительно. В этом случае используется напрямую первый закон термодинамики, который для условий  $P = \text{const}$  превращается в утверждение:

$$\sum n_i H_i = \sum n_j H_j.$$

При условии, что за начало отсчета принята полная энтальпия простых веществ (стандартных элементов), которая при нулевой кинетической энергии равна нулю, последнее равенство запишется как:

$$\sum n_i \int_{T_{\text{ст}}}^{T_{0i}} C_{Pi} dt + \sum n_i \Delta H_{ci}^0.$$

В левой части последнего выражения в случае необходимости следует учитывать возможные фазовые переходы. Если при изменении температуры от  $T_{0i}$  до  $T_{\text{ст}}$  происходит фазовый переход при температуре  $T_{\Phi i}$ ,  $T_0$ :

$$\sum n_i \Delta H_i(T_{\text{ст}} - T_{0i}) = \int_{T_{\text{ст}}}^{T_{\Phi}} \sum n_i C_{Pi1}(T) dT + \sum n_i \Delta H_{\Phi i1}^2 + \int_T^{T_{0i}} C_{Pi2} dT.$$

В результате температура продуктов сгорания определяется из выражения:

$$\sum n_i \int_{T_{\text{ст}}}^{T_B} C_{Pi} dT = \sum n_i \Delta H_{ci}^0 - \sum n_i \Delta H_{cj}^0 + \sum n_i \Delta H_{\Phi i1}^2 + \sum n_j \int_{T_{\text{ст}}}^{T_{\Phi j}} C_{Pi1} dT + \sum n_i \int_{T_{\Phi i}}^{T_{0i}} C_{Pi2} dT,$$

здесь  $C_{Pi1}$  — теплоемкость первой фазы  $i$ -го реагента;  $C_{Pi2}$  — теплоемкость второй фазы  $i$ -го реагента (если  $T_{\text{ст}} > T_{0i}$ , то обычно вторая фаза — жидкость, а первая — пар);  $T_{\Phi i}$  — в данном случае температура кипения, а  $\Delta H_{\Phi i1}^2$  — теплота фазового перехода от фазы 1 к фазе 2. При  $T_{\text{ст}} < T_{0i}$  фазы меняются номерами: первая фаза — жидкость, вторая — пар. В первом случае при  $T_{\text{ст}} > T_{0i}$  фазовый переход — это конденсация и  $\Delta H_{\Phi i1}^2 > 0$ ; во втором случае при  $T_{\text{ст}} < T_{0i}$  фазовый переход — это кипение и  $\Delta H_{\Phi i1}^2 < 0$ .

В случае, когда начальная температура общая для всех реагентов, можно ввести понятие теплового эффекта:

$$Q_P = \sum_j n_j \int_{T_0}^{T_B} C_{Pj} dT = - \left( \sum_j n_j \Delta H_{cj}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{ci}^0 \right) + \sum_j n_j \int_{T_0}^{T_B} C_{Pj} dT.$$

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

[e-Univers.ru](http://e-Univers.ru)