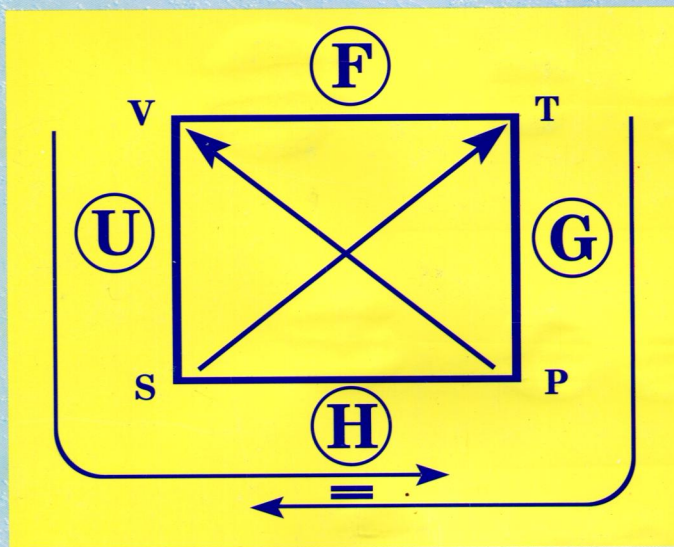


Б.К. КАСЕНОВ, М.К. АЛДАБЕРГЕНОВ,
А.С. ПАШИНКИН, Ш.Б. КАСЕНОВА,
Г.Т. БАЛАКАЕВА, С.М. АДЕКЕНОВ

МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ



КАРАГАНДА
2008

**Б.К. КАСЕНОВ, М.К. АЛДАБЕРГЕНОВ,
А.С. ПАШИНКИН, Ш.Б. КАСЕНОВА,
Г.Т. БАЛАКАЕВА, С.М. АДЕКЕНОВ**

**МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
В ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Караганда
2008

УДК 66.021.2

ББК 35

М 54

Авторы:

д.х.н., проф. Касенов Булат Кунурович,

д.х.н., проф. Алдабергенов Майлыби Капанович

д.х.н., проф. Пашинкин Андрей Сергеевич,

к.х.н., доцент Касенова Шуга Булатовна,

д.х.н., проф. Балакаева Гульшат Тольтаевна,

академик НАН РК, д.х.н., проф. Адекенов Сергазы Мынжасарович,

М 54. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин, Ш.Б. Касенова, Г.Т. Балакаева, С.М. Адекенов. - Караганда: «Гласир», 2008. – 332 с.

ISBN 9965-886-36-9

В книге приведены прикладные методы расчета термодинамических функций (теплоемкости, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) как индивидуальных веществ, так и химических реакций. Анализированы гетерогенные равновесия с помощью II и III законов термодинамики. Рассмотрены методы расчетов термодинамических функций твердого и расплавленного состояний веществ, вопросы построения диаграмм парциальных давлений, показано применение приближенных методов для вычисления термодинамических функций ряда биологически активных веществ. Обсужден анализ состояния современных фундаментальных справочных изданий.

Книга предназначена для студентов, магистрантов, аспирантов, докторантов и специалистов в области химии и металлургии.

ББК 35

Ответственный редактор: академик НАН РК, д.т.н., проф. Бектурганов Н.С.

Рецензенты: д.т.н., проф. Байсанов С.О.,

д.х.н., проф. Буркитбаев М.М.

Утверждено к печати Ученым советом Научно-производственного центра «Фитохимия»

ISBN 9965-886-36-9

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	8
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.....	10
1.1. Термохимия. Законы Лавуазье-Лапласа и Гесса.....	11
1.2. Некоторые методы расчета энтальпии сгорания органических соединений.....	17
1.3. Уравнение Кирхгоффа.....	19
Список литературы.....	22
2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ.....	24
2.1. Понятие о теплоемкости. Правила Дюлонга-Пти и Неймана-Коппа.....	24
2.2. Интерполяционные уравнения, описывающие температурную зависимость теплоемкости.....	26
2.3. Теплоемкость твердых веществ по Эйнштейну и Дебаю.....	32
2.4. Метод Ландия.....	37
2.5. Расчет стандартной теплоемкости твердых веществ методом ионных инкрементов Кумока.....	40
2.6. Система инкрементов теплоемкости анионов кристаллических солей Касенова.....	42
2.7. Метод Алдабергенова.....	44
2.8. Метод Ивановой.....	47
2.9. Расчет теплоемкости кристаллов сложных химических веществ.....	48
2.10. Теплоемкость жидкостей.....	48
2.11. Эмпирические методы расчета стандартной теплоемкости газообразных органических веществ по Маслову.....	50
2.12. Теплоемкость углей, нефтепродуктов и некоторых твердых неорганических материалов.....	53
2.13. Расчет теплоемкости растворов.....	54
Список литературы.....	56
3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	58
3.1. Расчет стандартной теплоты образования газообразных неорганических веществ по энергиям связей.....	58
3.2. Расчет энтальпии образования кристаллических соединений из энергии кристаллических решеток.....	59
3.3. Метод Беркенгейма.....	63
3.4. Правило Капустинского.....	64
3.5. Метод Лотье-Карапетьянца.....	64
3.6. Метод Резницкого.....	66
3.7. Расчет стандартной теплоты образования солей с применением системы ионных инкрементов Касенова.....	67
3.8. Инкременты Алдабергенова.....	69
3.9. Расчет теплоты образования сложных кислородсодержащих соединений.....	72
3.10. Расчет стандартной теплоты образования сложных оксидов на основе энтальпии образования простых оксидов и температуры плавления соединений.....	73

3.11.	Расчет стандартной теплоты образования малорастворимых веществ по произведению растворимости.....	75
3.12.	Расчет энтальпии образования неорганических соединений по термическим и энергетическим характеристикам.....	77
3.13.	О линейной корреляции теплового эффекта химических реакций.....	79
3.14.	Корреляционный метод расчета стандартной энтальпии образования сложных кислородных неорганических соединений.....	80
3.15.	Оценка стандартной энтальпии образования многокатионных кислородных соединений.....	82
3.16.	Расчет энтальпии образования неорганических полимерных соединений.....	84
3.17.	Расчет стандартной теплоты образования неорганических веществ по Хишаму и Бенсону.....	86
3.18.	Расчет стандартной теплоты образования соединений по эффективным зарядам ионов.....	89
3.19.	Метод Ле Ванна.....	90
3.20.	Метод Зиртля.....	92
3.21.	Метод оценки теплоты образования ковалентных неорганических соединений.....	92
3.22.	Расчет стандартной энтальпии образования сложных оксидов.....	93
3.23.	Расчет энтальпии парообразования некоторых органических соединений.....	94
3.24.	Расчет стандартной энтальпии образования соединений по Полингу с использованием электроотрицательности элементов.....	94
3.25.	Расчет стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений по методу Кубашевского.....	97
3.26.	Универсальный эмпирический метод расчета стандартных теплот образования $\Delta_f H^\circ_{298}$, энтропий S°_{298} и коэффициентов a, b, c зависимости теплоемкости от температуры ($C_p^\circ = a + bT + cT^2$) для органических соединений.....	99
	Список литературы.....	104
4.	ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ.....	108
4.1.	Третий закон термодинамики. Постулат Планка.....	111
4.2.	Расчет абсолютных значений энтропии.....	111
	Список литературы.....	112
5.	ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ СОЕДИНЕНИЙ.....	114
5.1.	Расчет стандартной энтропии твердых и газообразных веществ по Веннеру.....	114
5.2.	Метод Тредвелла и Модерли.....	115
5.3.	Аддитивные методы расчета стандартных энтропий с использованием инкрементов.....	116
5.4.	Метод Дрозина.....	122
5.5.	Метод Филиппина.....	123
5.6.	Расчет стандартной энтропии силикатов по Келли.....	124

5.7.	Метод Капустинского и Яцимирского.....	124
5.8.	Метод Карапетьянца.....	125
5.9.	Метод Туркдогана и Пирсона.....	126
5.10.	Метод Киреева.....	127
5.11.	Метод Яцимирского.....	129
5.12.	Метод Герца.....	130
5.13.	Метод Истмена.....	131
5.14.	Метод Цагарейшвили.....	132
5.15.	Полуэмпирическое правило расчета стандартной энтропии неорганических веществ.....	133
5.16.	Расчет S_{298}^0 сложных кислородсодержащих соединений.....	133
5.17.	Расчет стандартной энтропии кристаллогидратов.....	134
5.18.	Расчет S_{298}^0 кристаллических веществ по Кумоку.....	134
5.19.	Метод Шарифова.....	137
5.20.	Приближенные методы расчета стандартной энтропии ряда органических соединений.....	137
5.21.	Метод Маслово.....	138
5.22.	Энтропия жидкостей.....	140
	Список литературы.....	141
6.	РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	144
6.1.	Энергия Гиббса.....	144
6.2.	Вычисление стандартной энергии Гиббса.....	145
6.3.	Зависимость энергии Гиббса от температуры.....	146
6.4.	Метод Темкина-Шварцмана.....	151
6.5.	Косвенный метод расчета энергии Гиббса.....	153
6.6.	Вычисление энергии Гиббса по величине э.д.с. гальванического элемента.....	154
6.7.	Расчет стандартных термодинамических величин по значениям произведений растворимости малорастворимых соединений.....	155
6.7.1	Расчет коэффициентов активности ионов в водных растворах.....	156
6.7.2	Расчет величин ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 твердых малорастворимых кристаллических солей с использованием значения произведения растворимости.....	161
6.8.	Расчет $\Delta_f G_{298}^0$ индивидуальных веществ методом ионных инкрементов.....	166
6.9.	Расчет энергии Гиббса индивидуальных веществ и химической реакции по методу Карапетьянца.....	170
6.10.	Расчет $\Delta_f G_{298}^0$ органических соединений по методу Ван-Кревелена и Чермена.....	171
	Список литературы.....	174
7.	РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ТВЕРДОГО, РАСПЛАВЛЕННОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА.....	176
7.1.	Расчет термодинамических функций индивидуального вещества в твердом и расплавленном состоянии.....	178

7.2.	Расчет термодинамических функций газообразных веществ.....	180
	Список литературы.....	187
8.	АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ С ПОМОЩЬЮ II И III ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	189
8.1.	Расчет равновесий по II закону термодинамики.....	189
8.2.	Расчет стандартного теплового эффекта по III-закону термодинамики с использованием функции приведенного потенциала Φ^{kr}_T и Φ^f_T	192
	Список литературы.....	202
9.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ.....	204
9.1.	Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	204
9.2.	Определение энтальпии плавления соединений по уравнению Шредера-Ле-Шателье.....	207
9.3.	Полуэмпирические методы оценки энтальпии плавления и кипения.....	211
9.4.	Некоторые методы расчета энтропии плавления соединений.....	213
9.5.	Константа химического равновесия. Термодинамика химического равновесия гетерогенных процессов.....	214
9.6.	Расчет константы равновесия химической реакции по Кирееву.....	220
9.7.	Расчет равновесий по методу Мора.....	222
9.8.	Расчет константы равновесия методом комбинирования уравнений химических реакций.....	222
9.9.	Ускоренный метод расчета константы равновесия с помощью бета-функции.....	223
9.10.	Расчет константы равновесия реакции по методам Владимирова.....	223
9.11.	Расчет константы равновесия с помощью функций $(\Delta G^0_T - H^0_T) / T$	228
	Список литературы.....	229
10.	МЕТОД ДИАГРАММ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО ДЛЯ АНАЛИЗА РАВНОВЕСИЙ ОКИСЛЕНИЯ, ХЛОРИРОВАНИЯ, ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ.....	231
10.1.	Общая характеристика метода.....	231
10.2.	Метод расчета и построения диаграмм парциальных давлений.....	234
10.3.	Построение изотермического сечения диаграммы парциальных давлений системы цинк-селен-кислород.....	235
10.4.	Построение диаграммы парциальных давлений в координатах $\lg P_T - \lg P_T - 1/T$	237
10.5.	Связь диаграмм парциальных давлений тройных систем с концентрированным треугольником Гиббса.....	238
10.6.	Диаграммы парциальных давлений и некоторые процессы превращений в газовой фазе.....	239
10.6.1.	Взаимодействие между компонентами газовой фазы.....	239
10.6.2.	Термическая диссоциация газообразных веществ с выделением конденсированной фазы.....	241
10.6.3.	Процессы полимеризации в газовой фазе.....	243

10.7.	Некоторые примеры применения диаграмм парциальных давлений для решения задач химии, химической технологии и металлургии.....	243
	Список литературы.....	247
11.	ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	249
	Список литературы.....	253
12.	СОВРЕМЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СПРАВОЧНИКИ.....	254
12.1.	История создания термодинамической справочной литературы.....	254
12.2.	Понятие о фундаментальных и компилятивных справочных изданиях по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.....	255
12.3.	Описание основных отечественных и зарубежных фундаментальных справочных изданий по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.....	256
12.4.	Некоторые компилятивные и специализированные справочные издания.....	262
	Список литературы.....	265
13.	ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ПО КУРСУ «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА».....	268
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	290
1.	Тепловые поправки уравнения Караша.....	290
2.	Схема расчета теплосмкости кристаллических неорганических соединений при высоких температурах.....	296
3.	Групповые составляющие и поправки на отклонение в структуре углеводорода для вычисления $\Delta_r G^0_T$ по Чермену.....	297
4.	Составляющие гармонического осциллятора.....	302
5.	Моменты инерции и числа инерции молекул.....	310
6.	Рисунки.....	319
7.	Функции Улиха.....	325
8.	Термодинамические свойства кристаллических арсенатов щелочных металлов.....	326
9.	Термодинамические свойства кристаллических антимонатов, антимонитов, висмутатов и висмутитов щелочных металлов.....	328
10.	Температурные зависимости теплоемкости арсенатов, антимонатов, антимонитов и висмутитов щелочных металлов.....	330