

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

И.А. Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ

по ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть I

Москва

2007

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

И.А. Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ
по ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть I

Издание 2 – е, переработанное

Москва
2007

Рецензент:

Доктор химических наук, профессор В.А. Дуров

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

Химического факультета МГУ

Рекомендовано для проведения семинарских занятий со студентами

III курса

Сборник задач по химической термодинамике.

Часть I.

Предисловие

Настоящий сборник представляет собой второе издание методического пособия, улучшенное по размеру шрифта в тексте и, что особенно ценно, в формулах, сделав их удобочитаемыми.

В данном издании исправлены погрешности и ошибки, в основном в ответах, обнаруженные в связи с повторной проверкой всех задач, содержащихся в первом издании сборника.

При подготовке данного сборника задач автор исходил из программы курса «Химическая термодинамика», читающегося на химическом факультете МГУ для студентов III курса.

Пособие состоит из двух частей, первая из которых содержит задачи, относящиеся к первому и второму законам термодинамики, фазовым равновесиям и термодинамике растворов; вторая часть содержит задачи, относящиеся к химическим равновесиям и статистической термодинамике.

Для теоретических введений к семинарским занятиям использованы соответствующие разделы учебника О.М.Полторака «Термодинамика в физической химии» и учебных пособий: Н. А. Смирновой «Методы статистической термодинамики в физической химии» и В.А.Дурова и Е.П.Агеева «Термодинамическая теория растворов».

Значительная часть задач и вопросов была использована из известных сборников задач, учебных и методических пособий, иногда переработана или дополнена автором.

Другая часть задач: по расчету абсолютных энтропий и по статистической термодинамике составлена автором на основе различных современных справочников, приведенных в конце пособия.

Данное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов и может быть полезно для преподавателей физической химии химических и смежных факультетов, ведущих семинарские занятия, а также

при проведении рубежных контрольных работ и письменных экзаменов по физической химии.

Автор выражает глубокую благодарность профессору В.А.Дурову за внимательное прочтение рукописи и ценные советы по терминологии некоторых понятий и функций и доктору химических наук В.А.Иванову за неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати.

Автор благодарен также кандидатам химических наук О.В.Давыдовой и С.И.Каргову за помощь при оформлении работы.

Автор будет признателен всем, кто укажет на замеченные опечатки и другие недостатки рукописи.

Перечень важнейших обозначений

Символ	Название величины	Единицы измерения		Коэффициент пересчета в СИ
		В сборнике задач	В системе СИ	
a	Активность	–	–	–
A	Энергия Гельмгольца	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	1
B_e	Вращательная постоянная	см ⁻¹	м ⁻¹	10 ²
c	Молярность (объемно – молярная концентрация)	моль·л ⁻¹	моль·м ⁻³	10 ³
C	Теплоёмкость	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	1
E	Электродвижущая сила	В	В	1
$E_0(H_0)$	Нулевая энергия на 1 моль	Дж	Дж	1
f	Летучесть	атм	Па	101325
G	Энергия Гиббса	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	1
g	Массовая доля	–	–	–
H	Энтальпия процесса	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	1
I	Момент инерции	г·см ²	кг·м ²	10 ⁻⁷
K	Константа равновесия	–	–	–
l	Длина	см	м	10 ⁻²
M	Масса	г	кг	10 ⁻³
m	Молярность	моль/1000 г	моль·кг ⁻¹	1
n	Число молей	–	–	–
N	Число молекул	–	–	–
p	Давление	атм	Па	101325
Q	Теплота	Дж	Дж	1
r	Радиус	Å	м	10 ⁻¹⁰
S	Энтропия	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	1

Перечень важнейших обозначений (продолжение)

T	Температура	К	К	1
U	Внутренняя энергия	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	1
v	Объёмная доля	–	–	–
W	Работа	Дж	Дж	1
x	Мольная доля	–	–	–
$100 x$	Равновесный выход продукта (мольный процент)	%	%	1
α	Степень диссоциации	–	–	–
γ	Коэффициент активности	–	–	–
Δ	Конечное изменение свойства	–	–	–
ε	Энергия одной молекулы	Дж	Дж	1
μ	Химический потенциал	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹	1
ν	Частота колебания	с ⁻¹	с ⁻¹	1
ω	Волновое число (частота)	см ⁻¹	м ⁻¹	10 ²

Значения некоторых физических и химических постоянных

№№	Наименование	Обозначение	Значение
1	Абсолютная температура	$T = 0 \text{ К}$	- 273,16 °С
2	Атмосферное давление	p	1 атм. = 760 мм рт.ст = = 101325 Па
3	Заряд электрона	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
4	Объём 1 моля газа при 0°С и 1 атм	\underline{V} или V_m	$22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$
5	Постоянная Авогадро	N_A	$6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
6	Постоянная Больцмана	k	$1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
7	Постоянная Планка	h	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$
8	Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	$96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
9	Скорость света в вакууме	c	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
10	Универсальная газовая постоянная	R	$8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} =$ $= 1,987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} =$ $= 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Глава I. Уравнения состояния газов

§ 1. Идеальные газы

a). Закон Бойля-Мариотта (1662-1676 г.г.): $pV = const$, если $T = const$ (1)

b). Закон Шарля (1787 г.): $p_t = p_0(1+at) = p_0(T/T_0)$ (2)

c). Закон Гей-Люссака (1802 г.): $V_t = V_0(1+at) = V_0(T/T_0)$ (3)

d). Закон Дальтона (1801 г.): $P = \sum p_i$ (4)

e). Закон Авогадро (1811 г.): $\underline{V} = 22,4138 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (5)

f). Уравнение Клапейрона (1834 г.): $pV/T = const$ (6)

g). Уравнение Менделеева -Клапейрона (1874 г.): $pV = nRT$,

где R - газовая постоянная, равная $8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (7)

Примечание. В формулах (2) – (3): $T_0 = 273,16 \text{ К}$, когда $t = 0^\circ\text{C}$.

§ 2. Реальные газы

a). Упругие шары диаметром σ учтены в уравнении Дюпре (1864 г.):

$$p(\underline{V} - b) = RT, \quad (8)$$

где \underline{V} - мольный объём газа, а b – учетверенный объём молекул, равный $b = 4 \cdot (\pi d^3/6) N_A$, где d – диаметр молекул и N_A - число Авогадро – число молекул в одном грамм - моле вещества.

b). Частицы – упругие шары, способные к притяжению друг к другу (модель Сёзерленда: $U(r) = -Br^{-m}$), представлены ниже уравнениями состояния Ван-дер-Ваальса и Бергло.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.): $(p+a/\underline{V}^2)(\underline{V}-b) = RT$ (9)

получено с учетом так называемого внутреннего давления, оказываемого молекулами на стенки сосуда. Параметр « a » учитывает притяжение молекул.

Уравнение Бергло (1903 г.): $(p+a/T\underline{V}^2)(\underline{V}-b)$ (10)

применяется при расчетах абсолютной энтропии.

c). Модель Леннард-Джонса, учитывая и притяжение и отталкивание:

$$U(r) = 4D_e [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (11)$$

приводит к уравнению состояния с вириальными коэффициентами, полученному Камерлинг-Оннесом:

$$p\underline{V} = RT[1 + B(T)/\underline{V} + C(T)/\underline{V}^2 + D(T)/\underline{V}^3 + \dots]. \quad (12)$$

Это уравнение наиболее полно описывает свойства реальных газов при различных условиях. Ниже приведены графические зависимости потенциальной энергии частиц от расстояния между ними, отвечающие приведенным выше моделям.

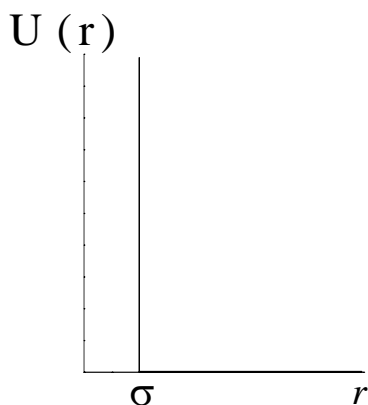


Рис.1. Модель упругих шаров диаметром σ .

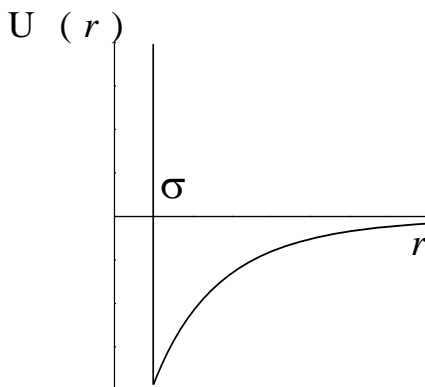


Рис.2. Модель Сэзерленда.

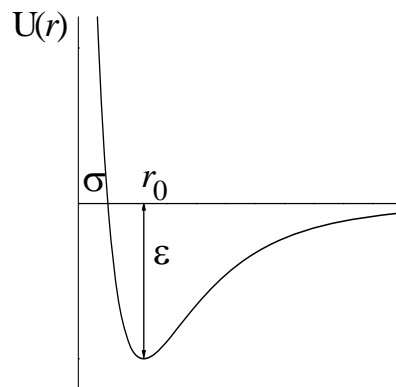


Рис.3. Модель Леннарда-Джонса

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в вириальной форме.

Для этого преобразуем его к виду: $p\underline{V} - pb + a/\underline{V} - ab/\underline{V}^2 = RT$.

Далее получаем:
$$p\underline{V} = RT \cdot (1 + pb/RT - (a/RT)(1/\underline{V}) + (ab/RT)(1/\underline{V}^2)) = RT \cdot [1 + (b - a/RT)/\underline{V} + (ab/RT)/\underline{V}^2]$$

или в окончательном виде: $p\underline{V} = RT \cdot [1 + B(T)/\underline{V} + C(T)/\underline{V}^2] \quad (13)$

Второй вириальный коэффициент равен нулю при температуре Бойля: $B(T_B) = 0$, когда эта температура равна: a/bR (по уравнению Ван-дер-Ваальса).

Однако он не стремится к нулю при высоких температурах, как это имеет место в реальных газах, а даже растет с ростом температуры, что указывает на приближенность уравнения ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно выразить через приведенные параметры: $p_r = p/p_k$, $\underline{V}_r = \underline{V}/\underline{V}_k$ и $T_r = T/T_k$, где индексы «r» и «k» – приведенные (относительные) и критические величины.

Сначала уравнение (9) запишем в виде: $[p_r p_k + a/(V_r V_k)^2] \cdot [V_r V_k - b] = RT_r T_k$.

Затем индивидуальные постоянные a, b и R введём как функции критических значений:

$$a = 3p_k V_k^2 \text{ (л}^2 \cdot \text{атм/моль)}; b = V_k/3 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1}) \text{ и } R = 8/3 p_k V_k/T_k \text{ (л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}).$$

В результате получим уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенном виде:

$$(p_r + 3/V_r^2) (3V_r - 1) = 8T_r \quad (14)$$

Ниже на рисунках изображены: зависимость второго вириального коэффициента от температуры (рис.4) и зависимость давления от мольного объёма газа Ван-дер-Ваальса при различных температурах (рис.5).

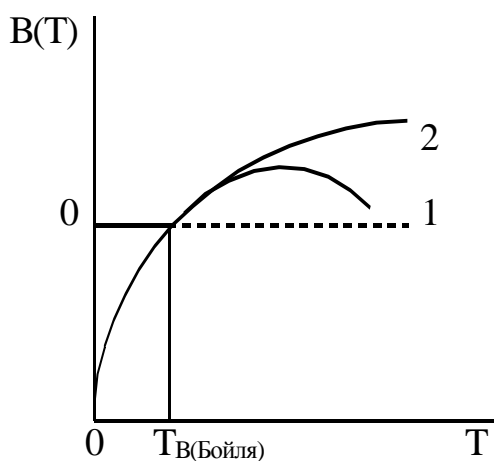


Рис.4. Зависимость второго вириального коэффициента от температуры : 1 – для реального газа, 2 - для газа Ван-дер-Ваальса

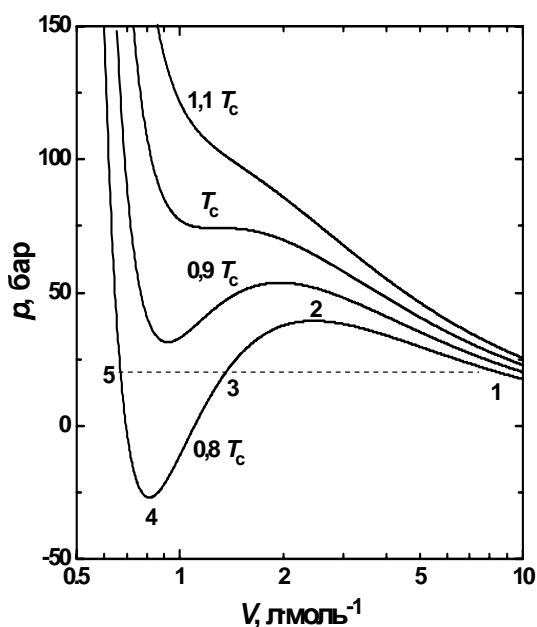


Рис.5. Зависимость давления от мольного объёма газа Ван-дер-Ваальса

Глава I. Задачи.

Задача 1. Вычислить молекулярную массу озона, если при $28,2 \text{ }^\circ\text{C}$ в колбе объемом $235,67 \text{ см}^3$ при давлении озона $274,4 \text{ мм рт. ст.}$ находилось $0,1626 \text{ г}$ озона.

Ответ: $M = 47,25 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Молекулярная масса диэтилового эфира определялась по методу Майера. Получены следующие данные: вес эфира 0,1023 г, объем вытесненного воздуха 35,33 см³, температура 32,5 °С, атмосферное давление 743,95 мм рт. ст. Вычислите молекулярную массу эфира.

Ответ: $M = 74,19 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Некоторый газ имел следующие плотности при 300 К

Давление, атм	0,400	0,800	1,000
Плотность, г·л ⁻¹	1,512	3,038	3,900

Определите молекулярную массу газа с точностью, которую могут дать эти данные.

Ответ: $M = 91,03 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 4. Зависимость плотности метиламина от давления исследовалась при температуре 0 °С. Были получены следующие данные:

Давление, атм	0,200	0,500	0,800
Плотность, г·л ⁻¹	0,2796	0,7083	1,1476

Определите молекулярную массу этого соединения.

Ответ: $M = 31,07 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 5. Вычислите давление, создаваемое 2 молями хлорбензола, занимающими объем 10 л при 25 °С. Используйте: а) закон идеального газа; б) уравнение Ван-дер-Ваальса

($a = 25,43 \text{ л}^2\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-2}$, $b = 0,1453 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Ответ: а) $p = 4,90 \text{ атм}$; б) $p = 4,02 \text{ атм}$.

Задача 6. Коэффициент сжимаемости $z = pV/RT$ для CO₂ при 0 °С и 100 атм равен 0,2007. Вычислите объем 0,1 моля газа при этих условиях. Используйте: а) закон идеального газа; б) коэффициент сжимаемости.

Ответ: а) $V_1 = 22,4\cdot 10^{-3} \text{ л}$; б) $V_2 = 4,5\cdot 10^{-3} \text{ л}$.

Задача 7. Коэффициент сжимаемости $z = pV/RT$ для азота при -50 °С и

800 атм равен 1,95; при 100 °С и 200 атм – 1,10. Объем некоторого количества азота при –50 °С и 800 атм равен 1 л. Вычислите объем того же количества азота при 100 °С и 200 атм.

Ответ: $V_2 = 3,77$ л.

Задача 8. Зависимость коэффициента термического расширения гелия α

$[\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p]$ от давления приведена ниже:

p , мм рт. ст.	504,8	520,5	760,1	1102,9	1116,5
$\alpha \cdot 10^6$	3658,9	3660,3	3659,1	3658,2	3658,1

Вычислите температуру (°С), соответствующую абсолютному нулю.

Ответ: $t_0 = -273,16$ °С.

Задача 9. Плотность ρ (г·л⁻¹) некоторого газа при 300 К определяется уравнением: $\rho = 2,000 p + 0,1200 p^2$, где p – давление в атмосферах.

Вычислите молекулярную массу газа с точностью до четырех значащих цифр.

Ответ: $M = 49,23$ г·моль⁻¹.

Задача 10. Смесь гелия и аргона весит 5 г и занимает объем 10 л при 25 °С и 1 атм. Определите состав смеси в массовых процентах.

Ответ: $g_{\text{He}} = 25,2$ %; $g_{\text{Ar}} = 74,8$ %.

Задача 11. Вычислите плотность воздуха, насыщенного водяным паром при 25 °С. Давление пара воды при этой температуре равно 23,7 мм рт. ст. Состав сухого, свободного от CO₂ воздуха: 78,1 об % N₂, 21 об % O₂ и 0,9 об % Ar. Общее давление равно 1 атм.

Ответ: $\rho = 1,169$ г·л⁻¹.

Задача 12. Покажите, что при низких плотностях уравнение

Ван-дер-Ваальса для 1 моля: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ и уравнение Дитеричи:

$p(V - b) = RTe^{-a/RTV}$ дают по существу одинаковый результат для давления p .

Примечание: в уравнении Дитеричи разложите экспоненту в ряд

$$e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$$

Ответ: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

Задача 13. Некоторый газ подчиняется уравнению состояния:

$$p = \frac{RT}{V-bT} - \frac{a}{V^3},$$

где V – мольный объем, a и b – характеристические

постоянные газа. Покажите, что $a = \frac{4RT_{кр}V_{кр}^2}{3}$ и $b = \frac{V_{кр}}{2T_{кр}}$, где $T_{кр}$ и $V_{кр}$ –

критические величины.

Задача 14. Каждый из двух сферических сосудов (объем каждого сосуда 22,4 л) заполнили одним молем азота при температуре 25 °С и давлении 1 атм. Затем сосуды соединили тонкой пустой трубкой незначительного объема. Один шар поместили в термостат при температуре 100 °С, а другой – при 0 °С. Определите конечное давление в системе и число молей азота в каждом шаре.

Ответ: $p_1 = p_2 = 1,16$ атм; $n_1 = 0,846$ моля, $n_2 = 1,154$ моля.

Задача 15. Покажите, что для газа Ван-дер-Ваальса $T_{кр} = 8a/27bR$,

$V_{кр} = 3nb$ и $p_{кр} = a/27b^2$, где $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $p_{кр}$ – критические величины газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для n молей газа имеет вид:

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Задача 16. Докажите, что для газа Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

температура Бойля равна: $T_B = a/Rb$. Согласно одному из определений температура Бойля – это температура, при которой второй вириальный коэффициент $B(T)$ равен нулю.

Глава II. Первый закон термодинамики

§ 1. Аналитическое выражение первого закона.

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV, \quad Q = \Delta U + W \quad (1)$$

$$H = U + pV, \quad dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp \text{ или}$$

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (2)$$

§ 2. Работа расширения идеального газа.

$$W = \int_1^2 pdV \quad (3)$$

На рисунке изображены кривые зависимости давления от объёма для разных процессов.

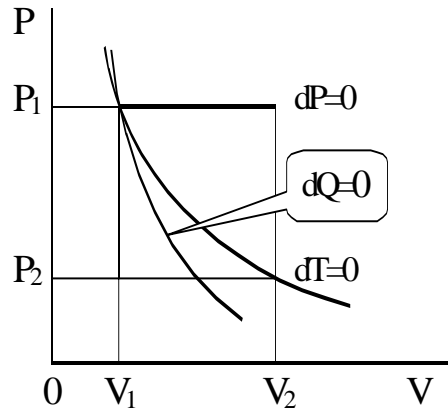


Рис.6

Площадь под этими кривыми равна работе расширения вещества при изменении его объёма от $\underline{V_1}$ до $\underline{V_2}$:

a) $V = const, W_V = 0;$ b) $p = const, W_p = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1)$

Для моля идеального газа $W_p = R(T_2 - T_1)$.

c) $T = const, W_T = \int_1^2 pdV$

Для моля идеального газа $W_T = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \cdot \ln(V_2/V_1)$.

d) $Q = const, W_Q = -\Delta U$

§ 3. Свойства полного дифференциала:

$$dz = Mdx + Ndy.$$

$$a) \quad M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y; \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

При $z = const$, $dz = 0$, следовательно $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{N}{M} = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$,

$$\text{откуда} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (4)$$

b) С другой стороны вторые производные функции z по переменным x и y не зависят от порядка дифференцирования, поэтому:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (5)$$

§ 4. Внутренняя энергия.

$$U = f(V, T); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \text{ где } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V.$$

Для одноатомного идеального газа $C_V = 3/2 \cdot R = 12,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Найдем величину $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Мы знаем, что согласно первому и второму законам

термодинамики: $dU = TdS - pdV$, откуда: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$. С другой стороны

$$dA = -SdT - pdV, \text{ следовательно: } \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \text{ и } \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Поэтому $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, а $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ и тогда

$$dU = C_V dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dV \quad (6)$$

a) Идеальный газ: $pV = RT$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$; $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, а

$$dU = C_V dT \quad (6a)$$

§ 5. Энтальпия

$$H = f(T, p); dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp, \text{ где } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

Для одноатомного идеального газа: $C_p = C_v + R = 12,47 + 8,31$ или

$$C_p = 20,78 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Найдём теперь $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$. Известно, что $dH = TdS + Vdp$.

Тогда:
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

С другой стороны: $dG = -SdT + Vdp$, откуда:

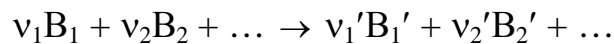
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{ и } \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Следовательно:
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \text{ а } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ и}$$

$$dH = C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p] dp \quad (7)$$

а) Идеальный газ: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$; $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$, а $dH = C_p dT$ (7а)

§ 6. Закон Гесса



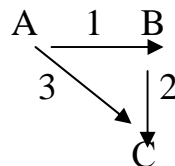
Для этой реакции по закону Гесса изменение энтальпии в ходе реакции $\Delta_r H$ равно:

а)
$$\Delta_r H = \sum \nu_i' \Delta_f H_{B_i'} - \sum \nu_i \Delta_f H_{B_i} \quad (8)$$

б)
$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta_c H_{B_i} - \sum \nu_i' \Delta_c H_{B_i'} \quad (9)$$

В уравнениях (8 – 9) $\Delta_f H_B$ и $\Delta_c H_B$ обозначают, соответственно, мольные теплоты образования и сгорания вещества В.

с)



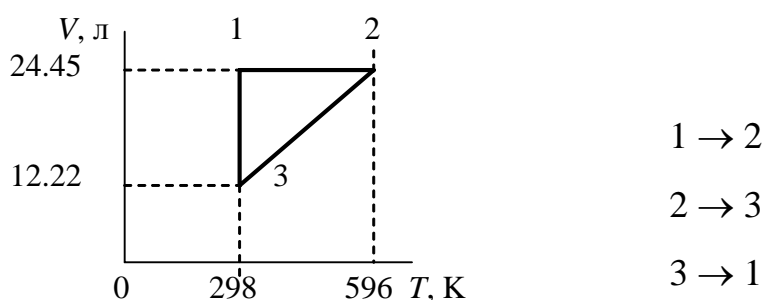
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$d) Q_V = \Delta U_V \approx \Delta U; \quad Q_p = \Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V \approx \Delta U + \Delta n \cdot RT \quad (10)$$

Последнее равенство в (10) относится к реакциям в идеальных газовых смесях.

Глава II. §§ 1 – 6. Задачи.

Задача 1. а) Определите, каким процессам соответствуют следующие стадии для одного моля идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл и значения p в атм в точках 1, 2 и 3.

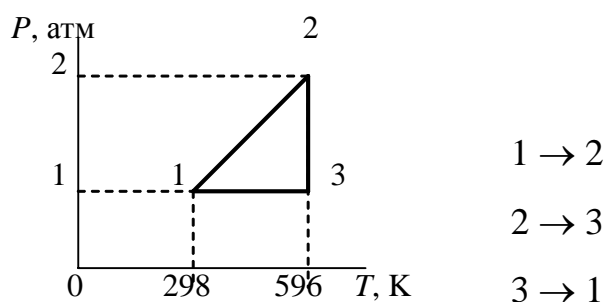


Ответ: $P_1 = 1, P_2 = 2, P_3 = 2$ атм.

б) Вычислите следующие величины (Дж·моль⁻¹) в таблице, используя данные задачи а):

Стадия	W	Q	ΔU	ΔH
$1 \rightarrow 2$				
$2 \rightarrow 3$				
$3 \rightarrow 1$				
Полный цикл				

Задача 2. а) Определите, каким процессам соответствуют следующие стадии для одного моля идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл и значения V в л. в точках 1, 2, 3.

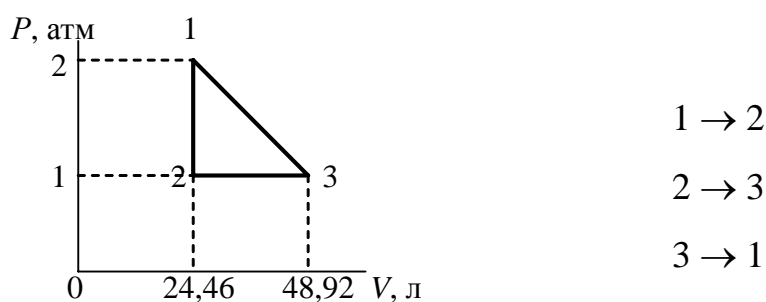


Ответ: $V_1 = V_2 = 24,45$ л; $V_3 = 48,90$ л.

б) Вычислите следующие величины (в Дж·моль⁻¹) в таблице, используя данные первой части задачи:

Стадия	W	Q	ΔU	ΔH
$1 \rightarrow 2$				
$2 \rightarrow 3$				
$3 \rightarrow 1$				
Полный цикл				

Задача 3. а) Определите, каким процессам соответствуют следующие стадии для одного моля идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл, и значения T в К в точках 1, 2, 3.

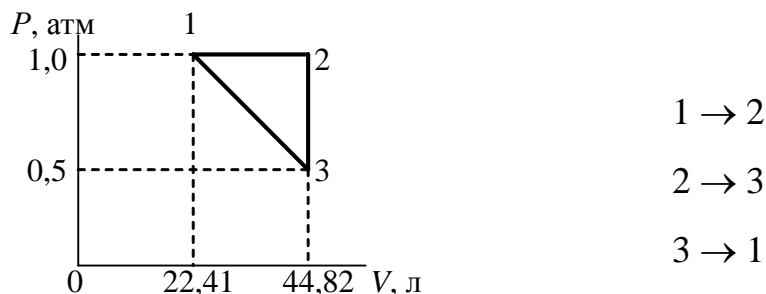


Ответ: $T_1 = T_3 = 596$ К; $T_2 = 298$ К.

б) Вычислите следующие величины (Дж·моль⁻¹) в таблице, используя данные задачи а):

Стадия	W	Q	ΔU	ΔH
$1 \rightarrow 2$				
$2 \rightarrow 3$				
$3 \rightarrow 1$				
Полный цикл				

Задача 4. а) Определите, каким процессам соответствуют следующие стадии для одного моля идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл и значения T в К в точках 1, 2, 3.

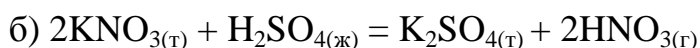
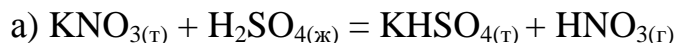


Ответ: $T_1 = T_3 = 273$ К; $T_2 = 546$ К.

б) Вычислите следующие величины (в Дж·моль⁻¹) в таблице, используя данные первой части задачи:

Стадия	W	Q	ΔU	ΔH
1 → 2				
2 → 3				
3 → 1				
Полный цикл				

Задача 5. При получении $\text{HNO}_{3(\text{r})}$ из $\text{KNO}_{3(\text{т})}$ идут две реакции:



Сколько выделится (или поглотится) тепла при получении 1 кг $\text{HNO}_{3(\text{r})}$, если 80 % ее образуется по первой реакции, а стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) соединений равны (в Дж·моль⁻¹):

$\text{KNO}_{3(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	$\text{HNO}_{3(\text{r})}$	$\text{KHSO}_{4(\text{т})}$	$\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$
-492,5	-814,0	-133,9	-1146,4	-1433,7

Ответ: $\Delta_f H_{298}^0 = 487,5$ кДж/кг HNO_3 .

Задача 6. Известно, что стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H_{298}^o$) твердого графита и газообразных водорода и циклопропана и равны соответственно (в кДж·моль⁻¹):

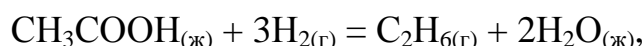
$H_{2(г)}$	ц- $C_3H_{6(г)}$	$C_{гр(т)}$
-285,8	-2091,6	-393,5

При сгорании образуются $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$. Определите: а) стандартную энтальпию образования циклопропана и б) стандартную энтальпию его реакции изомеризации в пропилен, если стандартная энтальпия образования газообразного пропилена равна 20,4 кДж·моль⁻¹.

Ответ: а) $\Delta_f H_{298}^o$ (ц.- C_3H_6) = 53,3 кДж·моль⁻¹;

б). $\Delta_r H_{298}^o = -32,90$ кДж·моль⁻¹.

Задача 7. Вычислите энтальпию восстановления жидкой уксусной кислоты в этан при 25°C по реакции:



если энтальпии сгорания паров уксусной кислоты, водорода и этана до образования CO_2 и $H_2O_{(ж)}$ равны соответственно (в кДж·моль⁻¹):

$CH_3COOH_{(г)}$	$H_{2(г)}$	$C_2H_{6(г)}$
-941,4	-285,8	-1159,9

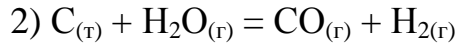
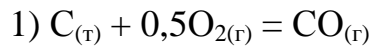
а теплота испарения $CH_3COOH_{(ж)}$ при 25°C и 1 атм равна 351,5 Дж·г⁻¹.

Ответ: $\Delta_r H_{298}^o = -217,8$ кДж·моль.

Задача 8. При сжигании 1 г нафталина при 25°C в калориметрической бомбе выделяется 40,286 кДж тепла. (Вода, образующаяся при сгорании, конденсируется). Рассчитайте стандартную энтальпию образования нафталина, если стандартные энтальпии образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$ равны -393,52 и -285,84 кДж·моль⁻¹, соответственно,

Ответ: $\Delta_f H_{298}^o$ ($C_{10}H_{8,т}$) = 78,05 кДж·моль⁻¹.

Задача 9. При продувании смеси воздуха и водяного пара через кокс протекают реакции:



а) Определите расход воздуха на один объем пара, обеспечивающий изотермичность процесса.

б) Как изменится это соотношение, если теряется 10 % выделяющейся теплоты? Энтальпии образования окиси углерода и водяного пара при условиях опыта, равны: $-110,53$ и $-241,83$ кДж·моль⁻¹, соответственно,

Ответ: а) 2,83:1; б) 3,14:1.

Задача 10. Покажите, что коэффициент Джоуля – Томсона $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

может быть представлен в виде двух выражений:

$$а) \mu_{J-T} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \text{ и б) } \mu_{J-T} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p},$$

где α – коэффициент расширения газа, равный $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Задача 11. Покажите, что для 1 моля газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \left(\frac{\alpha}{C_V V^2}\right).$$

Задача 12. Докажите, что для 1 моля реального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = V(\beta p - \alpha T),$$

где $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ – коэффициент изотермического сжатия, а $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ –

- коэффициент расширения газа.

Задача 13. Докажите, что для 1 моля газа Дюпре: $[p(V - b) = RT]$

производная $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{R} p$.

§ 7. Формула Кирхгофа.

Для реакции: $\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \dots \rightarrow \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \dots$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p, \quad (11)$$

где $\Delta_r C_p = \sum \nu_i' C_{p,i}' - \sum \nu_i C_{p,i}$ и $C_{p,i}$ – изобарные молярные теплоёмкости веществ.

a) Если $\Delta_r C_p = 0$, тогда $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0$, $\Delta H = const = \Delta H_{298}$ (11a)

b) Если $\Delta_r C_p = const$, тогда $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = const$; $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$

или после интегрирования: $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$. (11b)

с) Если представить C_p в виде эмпирических степенных рядов, то при $T \geq 200$ К будем иметь: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (органические вещества) (12)

или $C_p = a + bT + cT^2 + c'T^2$ (неорганические вещества) (12a)

В этом случае имеем:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) \quad (12b)$$

§ 8. Теплоемкость веществ.

a) $dV = 0$, $dU = \delta Q_V = C_V dT$ ($C_V > 0$); $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (13)

b) $dp = 0$, $dH = \delta Q_p = C_p dT$, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, (13a)

причем для идеальных газов $C_p - C_V = R$.

§ 9 Теплоемкость жидкостей.

a) $C_p \approx C_V = a + bT$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) (13b)

b) Парциальная молярная теплоемкость компонентов раствора:

$$\bar{C}_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{p, n_j \neq n_i} \quad (14)$$

Ниже изображены парциальные изобарные теплоёмкости компонентов

в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

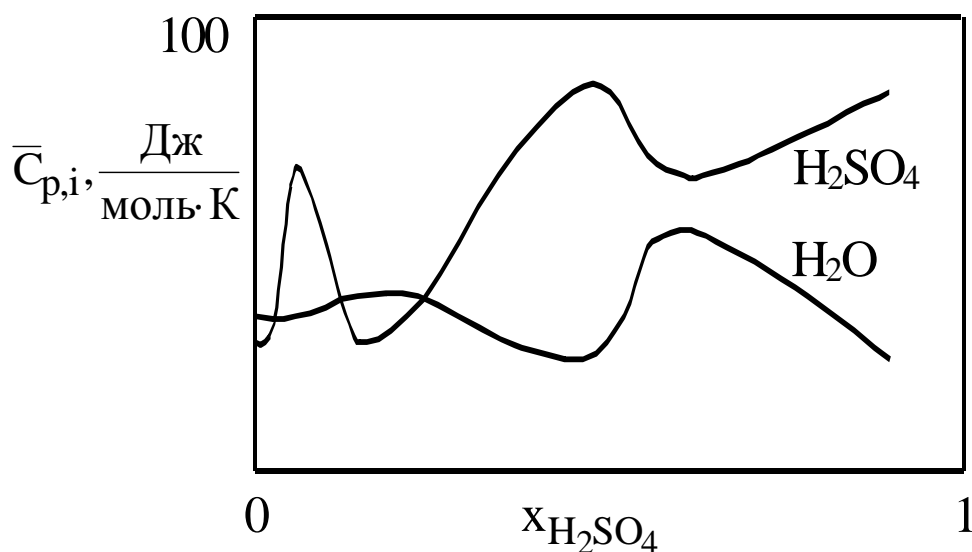


Рис.7

§ 10. Теплоемкость твердых тел.

а). Правило Дюлонга – Пти: атомная теплоёмкость кристаллических тел при обычных температурах $C_p = C_v = 3R \approx 25 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$ (15)

В то же время, например, $C_{V,B} = 13,85$; $C_{V,C(\text{алм})} = 5,69 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$, хотя с повышением температуры их теплоёмкость растет, стремясь к значению $3R$.

б). Уравнение Эйнштейна: $C_v = \frac{3R(\theta_E/T)^2}{\exp(\theta_E/T) - 1} \exp(\theta_E/T)$ (16)

где $\theta_E = \frac{h\nu_0}{k} = 4,94 \cdot 10^{-11} \nu_0$, К. Так, для Al: $\theta_E = 326$ К, а для Pb: $\theta_E = 108,7$ К.

Для Al: $\nu_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, для Pb: $\nu_0 = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, где $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ (с^{-1})

– характеристическая частота колебаний атомов в кристалле.

При $T \rightarrow \infty$: $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow 0$; $\exp(\theta_E/T) - 1 = \frac{\theta_E}{T}$; $C_v = 3R = 24,94 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})$.

При $T \rightarrow 0$ $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow \infty$, $C_v = 3R \cdot \exp(-\frac{\theta_E}{T}) \rightarrow 0$ (16a)

с). Уравнение Дебая: $C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$ (17)

где $x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}$; $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$, а ν_m – максимальная частота колебаний атомов в кристалле.

При $T \rightarrow \infty$: $C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3R.$

При $T \rightarrow 0$: $\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$; $\int_0^{\theta_D/T} \dots = \frac{4\pi^4}{15}$; $C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \frac{4\pi^4}{15} = const \cdot T^3$ (17a)

Элемент:	Pb	Ag	Al	C(алм)
θ_D, K	90,3	213	389	1890

d). Соли: $C_V(KCl) = C_V(D) + C_V(E).$

§ 11. Зависимость теплоемкости (C_V) от температуры.

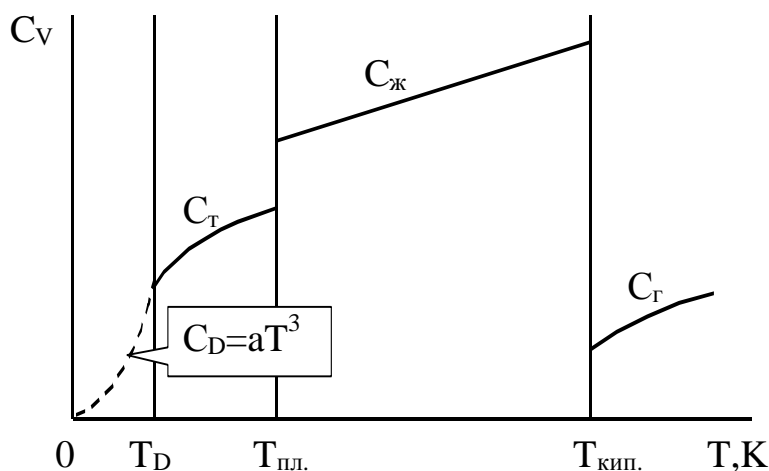


Рис.8.

Глава II. §§ 7 – 8. Задачи.

Задача 1. Вычислить энтальпию ($\Delta_r H_{349}^0$) реакции:

$CH_{4(g)} + F_{2(g)} = CH_3F_{(g)} + HF_{(g)}$ при 349 К, если стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль⁻¹) соединений и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$C_{p,298}$	$C_{p,400}$
$\text{CH}_{4(g)}$	-74,85	35,70	40,63
$\text{CH}_3\text{F}_{(g)}$	-246,9	37,48	44,18
$\text{HF}_{(g)}$	-273,30	29,14	29,15
$\text{F}_{2(g)}$	-	31,30	32,99

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{349} = -445,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Вычислите $\Delta_r H^\circ_{349}$ реакции $2\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, если стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) соединений и их теплоемкости (C_p , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$C_{p,298}$	$C_{p,400}$
$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	-20,60	34,25	35,66
$\text{SO}_{2(g)}$	-296,90	39,87	43,47
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241,81	33,61	34,15
$\text{O}_{2(g)}$	-	29,38	30,11

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{349} = -1036,63 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Вычислите $\Delta_r H^\circ_{349}$ реакции:

$2\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{COCH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, если стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) соединений и их теплоемкости (C_p , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$C_{p,298}$	$C_{p,400}$
$\text{CH}_{4(g)}$	-74,85	35,70	40,63
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,51	37,11	41,33
$\text{CH}_3\text{COCH}_{3(g)}$	-217,57	74,90	92,05
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-241,81	33,61	34,15

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{349} = 83,92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 4. Вычислите $\Delta_r H^\circ_{350}$ реакции: $2\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_2\text{H}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$, если стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) соединений и их теплоемкости (C_p , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$C_{p,298}$	$C_{p,400}$
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,85	35,70	40,63
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	226,75	43,93	50,08
$\text{H}_{2(\text{г})}$	–	28,84	29,18

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{350} = 379,45$ кДж·моль⁻¹.

Задача 5. Вычислите $\Delta_r H^\circ_{349}$ реакции: $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$, если их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) соединений и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$C_{p,298}$	$C_{p,400}$
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	-84,67	52,49	65,44
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	52,30	43,55	53,97
$\text{H}_{2(\text{г})}$	–	28,84	29,18

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{349} = 138,89$ кДж·моль⁻¹.

Задача 6. Найти зависимость от температуры энтальпии реакции:

$4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$: $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$ и вычислить $\Delta_r H^\circ_{400}$, если энтальпии образования веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) и их теплоемкости (C_p , Дж·(моль⁻¹·К⁻¹)) равны:

Вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,31	$26,53 + 4,60 \cdot 10^{-3}T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	–	$37,03 + 0,67 \cdot 10^{-3}T - 2,85 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{O}_{2(\text{г})}$	–	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,81	$30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{400} = -115,19$ кДж/моль O_2 .

Задача 7. Найти зависимость энтальпии реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ от температуры $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$ и вычислить $\Delta_r H^\circ_{400}$, если энтальпии образования веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
SO _{2(г)}	-296,90	$46,19 + 7,87 \cdot 10^{-3}T - 7,70 \cdot 10^5 T^{-2}$
SO _{3(г)}	-395,85	$64,98 + 11,75 \cdot 10^{-3}T - 16,37 \cdot 10^5 T^{-2}$
O _{2(г)}	–	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{400} = -199,51$ кДж/моль O₂.

Задача 8. Найти зависимость от температуры энтальпии реакции:

CH_{4(г)} + Cl_{2(г)} = CH₃Cl_(г) + HCl_(г): $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$ и вычислить $\Delta_r H^\circ_{400}$, если энтальпии образования веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
CH _{4(г)}	-74,85	$14,32 + 74,66 \cdot 10^{-3}T - 17,43 \cdot 10^{-6}T^2$
Cl _{2(г)}	–	$37,03 + 0,67 \cdot 10^{-3}T - 2,85 \cdot 10^5 T^{-2}$
CH ₃ Cl _(г)	-86,31	$15,57 + 92,74 \cdot 10^{-3}T - 28,31 \cdot 10^{-6}T^2$
HCl _(г)	-92,31	$26,53 + 4,60 \cdot 10^{-3}T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2}$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{400} = -101,75$ кДж·моль⁻¹.

Задача 9. Найдите зависимость энтальпии реакции:

CO_(г) + 2H_{2(г)} = CH₃OH_(г) от температуры $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$ и вычислить $\Delta_r H^\circ_{600}$, если энтальпии образования веществ ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
CO _(г)	-110,53	$28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}$
H _{2(г)}	–	$27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}$
CH ₃ OH _(г)	-201,00	$15,28 + 105,20 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{600} = -100,15$ кДж·моль⁻¹.

Задача 10. Рассчитайте энтальпию реакции: NH_{3(г)} + HCl_(г) = NH₄Cl_(т), при температуре 398 К, если при взаимодействии CaCl_{2(т)} с H₂SO_{4(ж)} в стандартных условиях (1 атм и 298 К) выделяется 13,96 кДж·моль⁻¹ тепла (реакция идет по

уравнению: $\text{CaCl}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{CaSO}_{4(\text{т})}$. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) соединений и их теплоемкости

(C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
$\text{CaCl}_{2(\text{т})}$	-795,92	—
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	-813,99	—
$\text{CaSO}_{4(\text{т})}$	-1436,28	—
$\text{HCl}_{(\text{г})}$?	$26,53 + 4,60 \cdot 10^{-3}T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{NH}_3(\text{г})$	-45,94	$29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$	-314,22	$49,37 + 133,89 \cdot 10^{-3}T$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{398} = -171,52$ кДж·моль⁻¹.

Задача 11. При сгорании метана при стандартных условиях (298 К и 1 атм) образуются $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ причем стандартная энтальпия сгорания метана $\Delta_c H^\circ_{598} = -890,28$ кДж·моль⁻¹.

Вычислите стандартную энтальпию $\Delta_r H^\circ_{598}$ реакции: $\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{т})}$ при 598 К, если стандартные энтальпии образования

($\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) соединений и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$	C_p
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,85	—
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,81	—
$\text{CO}_{2(\text{г})}$?	$44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{CaO}_{(\text{т})}$	-635,09	$49,62 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{CaCO}_{3(\text{т})}$	-1206,83	$104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2}$

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{598} = -175,64$ кДж·моль⁻¹.

Задача 12. Рассчитайте энтальпию сгорания ($\Delta_c H^{\circ}_{898}$) пирита:

$4\text{FeS}_{2(\text{т})} + 11\text{O}_{2(\text{г})} = 8\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$ при 898 К, если известны стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль⁻¹) соединений и их теплоемкости (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹):

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	C_p
$\text{O}_{2(\text{г})}$	–	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	–20,60	–
$\text{SO}_{2(\text{г})}$?	$46,19 + 7,87 \cdot 10^{-3}T - 7,70 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241,81	–
$\text{FeS}_{2(\text{т})}$	–177,40	$74,81 + 5,52 \cdot 10^{-3}T - 12,76 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	–822,16	$97,74 + 72,13 \cdot 10^{-3}T - 12,89 \cdot 10^5 T^{-2}$

При этом следует учесть, что сгорание сероводорода с образованием $\text{SO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ сопровождается выделением 518,5 кДж·моль⁻¹ при стандартных условиях.

Ответ: $\Delta_c H^{\circ}_{898} = -826,76$ кДж/моль $\text{FeS}_{2(\text{т})}$.

Глава III. Второй закон термодинамики.

§ 1. Энтропия.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dH - Vdp}{dT} \quad (1)$$

a) $S = f(V, T), \quad dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$

Но $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad \text{поэтому:}$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2)$$

Отсюда: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

Для одного моля идеального газа:

$$dS = C_V d \ln T + R d \ln V \quad (2a)$$

b) $S = f(p, T), \quad dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$

Но $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{поэтому}$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (3)$$

Отсюда: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Для одного моля идеального газа:

$$dS = C_p d \ln T - R d \ln p \quad (3a)$$

c) $S = f(p, V), \quad dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

Но $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV, \quad \text{поэтому:}$

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[\frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV$$

С другой стороны: $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, откуда следует, что

$$C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad \text{Тогда:}$$

$$dS = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (4)$$

Для 1 моля идеального газа:

$$dS = C_v d \ln p + C_p d \ln V \quad (4a)$$

§ 2. Изменение энтропии в различных процессах.

a). Фазовые переходы: $T, p = const$, $dS_{\phi n} = \frac{dH_{\phi n}}{T_{\phi n}}$; $\Delta S_{\phi n} = \frac{\Delta S_{\phi n}}{T_{\phi n}}$ (5)

b). Изохорный нагрев идеального газа: $\Delta S = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ (6)

c). Изотермическое расширение идеального газа: $\Delta S \int_1^2 R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ (7)

d). Изотермическое смешение идеальных газов:

$$S_{см} = n_1 S_1 + n_2 S_2 + \Delta S_{см}, \quad (8)$$

где

$$\Delta S_{см} = n_1 \Delta S_1 + n_2 \Delta S_2 \quad (8a)$$

Для идеального газа: $\Delta S_{см} = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}$, (8b)

где: $V = V_1 + V_2$, $n_1 = \frac{pV_1}{RT}$ и $n_2 = \frac{pV_2}{RT}$ ($R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

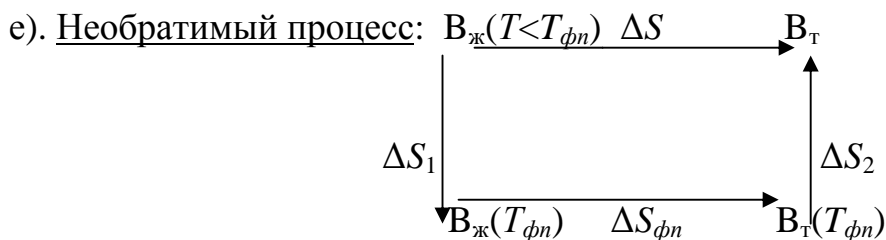


Рис.9.

На схеме предполагается, что фазовый переход, как и процессы нагрева (2) и охлаждения (3) идут в равновесных условиях, для которых возможно непосредственное вычисление ΔS .

Из графика видно, что $\Delta S = \sum \Delta S_i$ (9)

Глава III. §§ 1 - 2. Задачи.

Задача 1. Рассчитать изменение энтропии в процессе нагревания 1 моля ртути от $-77\text{ }^\circ\text{C}$ до $25\text{ }^\circ\text{C}$. Теплота плавления ртути при $t = -38,9\text{ }^\circ\text{C}$ равна $11,58\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$; удельная теплоемкость твердой ртути $C_T = 0,138\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, жидкой ртути $C_{ж} = 0,140 - 2,86\cdot 10^{-6}T$ ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Атомный вес ртути равен 200,6.

Ответ: $\Delta S = 21,56\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 2. Найти изменение энтропии при превращении двух молей льда, взятых при $0\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 1\text{ атм}$, в пар при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 3 атм . Теплота плавления льда равна $332,2\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, теплота парообразования при $100\text{ }^\circ\text{C}$ равна $2259\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Удельная теплоемкость пара равна $1,87\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, воды - $4,184\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ответ: $\Delta S = 306,32\text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 3. Найти изменение энтропии при расширении 2 молей водорода, которые при давлении 2 атм занимают объем 30 л, до давления 1 атм и объема 100 л. Изобарная теплоемкость водорода C_p при этих условиях равна $29,3\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ответ: $\Delta S = 41,58\text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 4. Как изменится энтропия 1 л CO_2 при $27\text{ }^\circ\text{C}$, если газ сначала сжат адиабатически от 1 до 100 атм, а затем расширен изобарически до двукратного объема. Изобарная теплоемкость $\text{CO}_{2(\text{г})}$ равна $45,19\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ответ: $\Delta S = 1,27\text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 5. 2 моля N_2 и 1 моль O_2 , находящиеся при $27\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 атм, смешиваются. После этого газовая смесь нагревается до $827\text{ }^\circ\text{C}$ и сжимается до 5 атм. Найти изменение энтропии системы, если средние молярные теплоемкости (C_p) N_2 и O_2 равны, соответственно, 29,58 и 32,97 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Ответ: $\Delta S = 95,40\text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 6. Определить энтропию смеси, образующейся при смешении 1 л CO_2 и 3 л N_2 при 25°C и 1 атм, если стандартные энтропии этих газов равны 213,67 и 191,50 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно.

Ответ: $S = 33,0$ Дж·К⁻¹.

Задача 7. Вычислить возрастание энтропии метана на единицу объема при $-164,3^\circ\text{C}$, если зависимость давления пара над жидким метаном от температуры описывается уравнением:

$$\ln p \text{ (мм рт. ст.)} = 15,117 - \frac{875,6}{264,8 + t}, \quad (t, ^\circ\text{C}).$$

Ответ: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 6,99$ Дж·К⁻¹·л⁻¹.

Задача 8. Найти изменение энтропии в процессе затвердевания 1 моля переохлажденной воды при -5°C , если $\Delta_{кр}H_{273,2}^0 = -5,98$ кДж·моль⁻¹. Удельные теплоемкости льда и воды равны, соответственно, 2,037 и 4,184 Дж·г⁻¹·К⁻¹.

Сравните полученное значение ΔS с отношением $\left(-\frac{\Delta_{кр}H_{268,2}^0}{268,2}\right)$ при неравновесной кристаллизации.

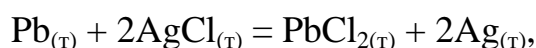
Ответ: $\Delta S_{268,2} = -21,18$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $\Delta_{кр}H_{268,2}/268,2 = -21,58$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Задача 9. В 1 кг воды при 0°C положили кусок железа весом 0,5 кг, нагретый до 100°C . Как изменится энтропия этих веществ и суммарная энтропия системы, если систему считать изолированной от окружающей среды. Теплоемкости воды и железа равны, соответственно, 4,184 и 0,447 Дж·г⁻¹·К⁻¹.

Ответ: $\Delta S_{\text{Fe}} = -64,82$ Дж·К⁻¹, $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}_{(ж)}} = 75,31$ Дж·К⁻¹;

$$\Delta S_{\text{сист}} = 10,49 \text{ Дж·К}^{-1}.$$

Задача 10. а) Найти изменение энтропии $\Delta_r S^0$ в реакции:



если при 25 °С ЭДС цепи, составленной из стандартных свинцового и хлорсеребряного электродов $E = 0,49$ В, а стандартные энтальпии образования $PbCl_2$ и $AgCl$ равны соответственно, $\Delta_f H_{PbCl_2}^{\circ} = -357,73$ кДж·моль⁻¹ и

$$\Delta_f H_{AgCl}^{\circ} = -126,78 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

б) Определите также $\Delta_r S$, если систему рассматривать как изолированную.

Ответ: а) $\Delta_r S^{\circ} = -30,80$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

б) $\Delta_r S_{из. сист.} = 317,09$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Задача 11. Показать при помощи уравнений: $(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{C_V}{T}$ и

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V, \text{ что } (\frac{\partial T}{\partial V})_S = - \frac{T p}{C_V} \cdot \gamma, \text{ где } \gamma - \text{изохорный коэффициент}$$

давления, равный $\gamma = \frac{1}{p} (\frac{\partial p}{\partial T})_V$.

Задача 12. Показать при помощи уравнений: $(\frac{\partial S}{\partial V})_p = \frac{C_p}{T} (\frac{\partial T}{\partial V})_p dV$

$$\text{и } (\frac{\partial S}{\partial p})_V = \frac{C_V}{T} (\frac{\partial T}{\partial p})_V dp, \text{ что } C_V/C_p = (\frac{\partial V}{\partial p})_S / (\frac{\partial V}{\partial p})_T.$$

Задача 13. Показать, что уравнение изоэнтропы газа, для которого справедливо уравнение состояний Ван-дер-Ваальса: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$,

имеет вид: $T(V - b)^{R/C_V} = const$.

Задача 14. Показать, что при изотермическом смешении идеальных газов, находящихся под давлением p , энтропия меняется (в расчете на 1 моль смеси) на величину: $\Delta S_{см} = -R \sum x_i \ln x_i$, где x_i – мольная доля i -го компонента смеси.

§ 3. Постулат Планка. Расчет абсолютных энтропий.

Постулат Планка: энтропия идеального кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad (10)$$

Абсолютная энтропия вещества рассчитывается по соотношению:

$$S_T^0 = \sum_i \int_0^{T_{\phi n}} \frac{C_{p,i}}{T} dT + \sum_j \frac{\Delta H_{\phi n,j}}{T_{\phi n,j}} + \Delta S, \quad (11)$$

где $\Delta S = \int_{p_{\text{нас.пар}}}^p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) dp$ - изменение энтропии при сжатии газа от давления насыщенных паров до давления p .

насыщенных паров до давления p .

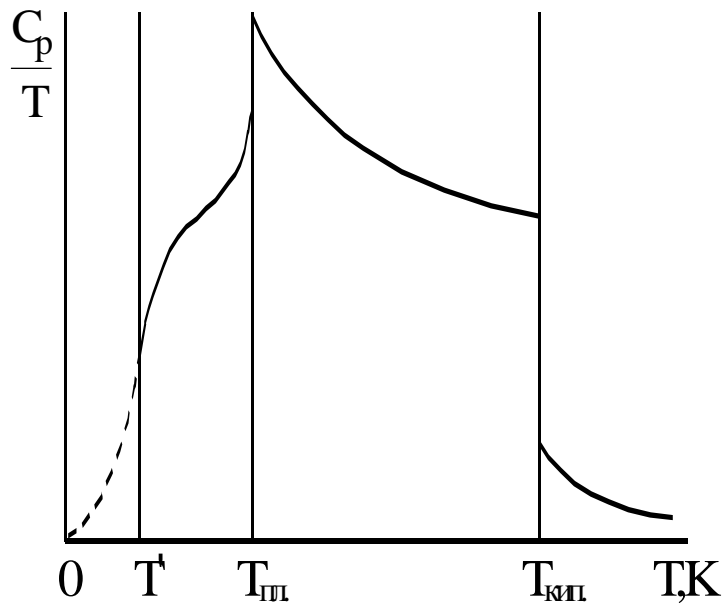


Рис.10

Площади под кривыми на рис.10 дают интегральные слагаемые абсолютной энтропии вещества, теплоемкости которого экспериментально определены в интервале температур от T' до T (первое слагаемое в уравнении 11). Площадь под кривой (рис.10) в области низких температур ($0 - T'$) находится экстраполяцией по закону Дебая:

$$\int_0^{T'} \frac{C_p}{T} dT = \int_0^{T'} aT^2 dT = \frac{aT'^3}{3} = \frac{C_{p,T'}}{3}, \quad (11a)$$

а

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) dp = - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dp \quad (12)$$

Этот интеграл, оцененный по уравнению Бергло, (см. гл.1, ур.10) равен:

$$\Delta S = \frac{27RT_{кр}^3}{32T^3} \cdot \frac{p}{p_{кр}} \approx 0,4 - 1,0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \quad (12a)$$

Глава III. §3. Задачи.

В задачах звездочкой обозначены температуры и теплоты (Дж·моль⁻¹) фазовых превращений, теплоёмкости C_p даны в Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Теплоёмкости веществ от 0 К и до низших температур, указанных в условиях задач, вычисляются по уравнению Дебая.

В полученные результаты могут вноситься поправки на неидеальность газов и паров, для чего приведена таблица критических температур и давлений веществ. Все ответы даны в Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Критические температуры и давления некоторых веществ.

№	Вещество	Формула	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, атм
1	Азот	N ₂	126,3	33,54
2	Кислород	O ₂	154,8	49,7
3	Оксид углерода II	CO	133,2	34,5
4	Оксид азота II	NO	180,2	64,0
5	Оксид углерода IV	CO ₂	304,2	72,9
6	Оксид азота I	N ₂ O	309,7	71,7
7	Сульфоксид углерода	COS	378,2	61,0
8	Оксид серы IV	SO ₂	430,4	77,7
9	Аммиак	NH ₃	405,5	111,3
10	Метан	CH ₄	190,6	45,4
11	Пропан	C ₃ H ₈	379,9	42,0
12	Бутан (н)	C ₄ H ₁₀	425,1	37,6

13	Изобутан	C ₄ H ₁₀	408,0	36,0
14	Неопентан	C ₅ H ₁₂	433,7	31,6
15	Пропилен	C ₃ H ₆	364,9	45,4
16	Цис-2-бутен	C ₄ H ₈	435,6	41,0
17	Транс-2-бутен	C ₄ H ₈	428,6	41,0
18	Бутин – 2	C ₄ H ₆	489,0	31,3

На основе приведенных ниже данных построить графики $C_p/T = f(T)$ и вычислить стандартные энтропии S°_{298} следующих газообразных веществ:

1. Азот (N₂)

T, К	C _p	T	C _p	T	C _p
15	11,72	50	40,17	100	29,12
20	20,50	60	41,84	150	29,12
25	27,61	63,14*	720,90*	200	29,12
30	34,31	65	56,07	300	29,12
35	45,19	70	56,90	400	29,16
35,61*	228,91*	75	57,32	500	29,58
40	38,49	77,32*	5576,85*	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 191,50 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

2. Кислород (O₂)

T, К	C _p	T	C _p	T	C _p
15	7,11	45	46,02	90	56,48
20	15,06	50	46,02	90,13*	6814,90*
23,66*	93,81*	54,39*	444,76*	200	29,12
30	27,61	60	55,23	300	29,37
40	41,00	70	55,65	400	30,12
43,76*	743,08*	80	56,07	500	31,09

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 205,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

3. Оксид азота II (NO)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	4,18	109,49*	2299,11*	150	31,34
20	7,11	110	63,60	200	30,50
40	17,57	115	68,20	250	30,08
60	24,27	120	74,48	300	29,87
80	29,81	121,36*	13776,24*	400	30,00
100	35,19	125	31,76	500	30,50

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 210,64 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

4. Оксид углерода II (CO)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	8,37	63	50,21	100	29,08
20	14,64	66	51,88	200	29,12
30	24,27	68,09*	835,54*	300	29,12
40	33,47	70	60,25	400	29,33
50	43,93	75	60,25	500	29,79
60	60,25	80	60,25	-	-
61,55*	633,04*	81,61*	6040,02*	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 197,55 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

5. Оксид азота I (N₂O)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	2,93	150	50,21	250	36,36
25	10,46	175	56,90	300	38,79
50	28,45	182,26*	6539,59*	350	40,96
75	35,98	183	77,82	400	42,68
100	41,00	184	77,82	450	44,60
125	44,77	184,59*	16560,27*	500	46,02

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 219,90 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

6. Оксид углерода IV (CO₂)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	2,93	100	39,33	194,67*	25229,52*
25	9,20	125	44,35	300	37,28
50	25,94	150	48,12	400	41,38
75	34,73	175	51,04	500	44,69

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 213,67 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

7. Сульфоксид углерода (COS)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	8,28	134,31*	4727,08*	222,87*	18311,22*
25	17,39	135	72,86	300	41,07
50	33,12	150	71,21	400	45,33
75	39,33	175	70,38	500	48,27
100	43,89	200	69,97	-	-
125	48,44	220	70,38	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 231,54 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

8. Оксид серы IV (SO₂)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15,2	3,6	98,3	47,53	201,7	87,74
25,67	11,98	120,37	51,97	240,1	86,99
34,87	20,17	140,9	55,73	260,9	86,98
47,16	29,00	162,0	60,50	263,08*	24936,64*
60,85	36,51	192,82	67,61	298,2	40,17
76,98	42,30	197,64*	7401,50*		

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 248,11 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

9. Аммиак (NH₃)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	0,84	175	44,77	253	34,60
25	3,35	195,36*	5655,09*	263	34,81
50	11,30	200	52,30	273	35,02
75	18,41	225	53,97	283	35,27
100	25,94	235	54,81	293	35,52
125	32,64	239,68*	23350,90*	303	35,77
150	38,49	243	34,39	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 192,66 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

10. Метан (CH_4)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	9,83	80	40,79	223	30,92
20,41*	75,73*	90	43,30	243	32,30
30	24,48	90,6*	937,22*	263	33,72
40	29,08	100	56,48	283	35,06
50	32,64	110	56,90	293	35,69
60	35,56	111,8*	8234,11*	303	36,36
70	38,07	203	29,46	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 186,26 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

11. Пропан (C_3H_8)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	2,76	80	50,38	200	93,51
20	6,65	85,5*	3523,76*	220	96,52
30	15,73	100	84,98	231*	18773,61*
40	25,10	120	85,98	256,4	65,44
50	32,47	140	87,32	272,1	67,74
60	39,08	160	88,91	294,3	74,60
70	45,06	180	90,92	311,0	76,53

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 269,90 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

12. Нормальный бутан (C₄H₁₀)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
12	1,59	120	84,27	250	127,78
15	3,26	134,9*	4659,72*	260	130,12
20	4,52	140	113,64	270	132,42
40	27,45	160	116,06	272,7*	22388,58*
60	43,05	180	117,28	294,3	95,81
100	66,69	220	122,30	327,6	99,58
107,5*	2066,96*	240	125,60	344,3	102,30

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 310,12 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

13. Изобутан (C₄H₁₀)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	5,27	120	99,16	260	129,70
20	10,54	140	103,05	261,4*	21294,89*
40	30,75	160	106,78	300	95,40
60	43,26	180	110,88	320	98,41
80	54,31	200	114,35	340	101,59
100	65,35	220	118,70	360	105,19
113,7*	4541,31*	240	124,31	380	108,91

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 294,64 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

14. Неопентан (C₅H₁₂)

T, K	C_p	T	C_p	T	C_p
15	8,70	140,02*	2576,93*	260	151,54
20	16,61	160	106,69	270	156,40
40	36,40	180	112,21	280	165,02
60	48,20	200	117,24	282,6*	22752,59*
80	60,08	220	123,34	300	121,75
100	74,56	240	136,36	344	124,68
120	90,50	256,6*	3255,99*	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 306,39 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

15. Пропен (C_3H_6)

$T, \text{ К}$	C_p	T	C_p	T	C_p
15	5,31	100	90,79	225,4*	18417,97*
20	10,42	120	88,20	256,4	58,16
40	28,95	140	87,24	272,3	60,04
60	42,05	160	87,15	291,1	63,43
80	53,51	180	87,78	299,3	64,73
87,9*	3002,44*	200	89,20	333,9	70,04

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 266,94 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

16. Цис-2-бутен (C_4H_8)

$T, \text{ К}$	C_p	T	C_p	T	C_p
10	0,96	120	74,27	220	112,68
15	3,18	130	79,50	240	114,93
20	6,74	134,3*	7308,61*	260	117,95
40	25,23	140	113,39	276,7*	23581,02*
60	41,34	160	111,80	298,6	83,93
80	53,89	180	111,13	332,9	90,12
100	64,43	200	111,46	371,2	97,49

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 300,83 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

17. Транс-2-бутен (C_4H_8)

$T, \text{ К}$	C_p	T	C_p	T	C_p
15	2,80	140	85,02	260	120,67
20	6,28	160	101,34	270	122,34
40	23,47	167,6*	9756,67*	274,0*	22756,78*
60	38,03	180	111,00	298,6	90,17
80	50,17	200	112,51	332,9	96,48
100	61,00	220	114,77	371,5	103,68
120	72,05	240	117,32	-	-

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 296,48 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

18. 2-бутин C_4H_6

$T, \text{ К}$	C_p	T	C_p	T	C_p
15	3,22	140	82,80	250	119,20
20	6,57	160	76,86	270	121,67
40	25,44	180	77,11	290	124,14
60	42,59	200	81,55	291*	26944,96*
80	56,02	220	85,98	300	78,83
120	74,43	240,9	9234,92*	400	97,45

Ответ: $S^{\circ}_{298} = 283,30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

§ 4. Энергии Гельмгольца и Гиббса.

а). Энергия Гельмгольца: $A = U - TS$, $dA = -SdT - pdV$ (13)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p; \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

б). Энергия Гиббса: $G = H - TS = A + pV$, $dG = -SdT + Vdp$ (14)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

§5. Характеристические функции, их изменение в различных процессах

а). Фазовые переходы ($p, T = \text{const}$): $\Delta G_{\text{фн}} = \int dG_{\text{фн}} = \int (-SdT + Vdp) = 0$

$$\Delta A_{\text{фн}} = \int dG_{\text{фн}} - \int pdV = -p(V_2 - V_1) = p_{\text{фн}}(V_1 - V_2)$$

б). Изобарный нагрев веществ:

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} - (T_2 S_{T_2} - T_1 S_{T_1}) \text{ или}$$

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - (T_2 - T_1) S_{T_1} - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (15)$$

В небольшом интервале температур, когда $C_p \approx const$, получим:

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = (C_p - S_{T_1}) \cdot (T_2 - T_1) - T_2 C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (15a)$$

§ 6. Расчет изменения энергии Гиббса в реакциях
при разных температурах.

Запишем реакцию в общем виде: $\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \dots = \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \dots$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца вычислим для этой реакции $\Delta_r G_T$:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T \quad (16)$$

При $p = 1$ атм: $\Delta_r G_T^o = \Delta_r H_T^o - T \Delta_r S_T^o$, где $\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$,

$$a \quad \Delta_r S_T^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT.$$

$$\text{Следовательно, } \Delta_r G_T^o = \Delta_r H_{298}^o - T \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad (17)$$

В свою очередь:

$$\Delta_r H_{298}^o = \sum \nu_i' \Delta_f H_{i,298}^o - \sum \nu_i \Delta_f H_{i,298}^o; \quad \Delta_r S_{298}^o = \sum \nu_i' \Delta_r S_{i,298}^o - \sum \nu_i \Delta_r S_{i,298}^o$$

$$a \quad \Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r c' \cdot T^2$$

В результате получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^o = & \Delta_r H_{298}^o - T \Delta_r S_{298}^o + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2} (T^2 - 298^2) - T \Delta_r a \ln\left(\frac{T}{298}\right) - \\ & - T \Delta_r b (T - 298) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Глава III. §§ 4 – 6. Задачи.

Задача 1. Найти изменение U , H , S , A и G при изотермическом расширении 5 молей кислорода, рассматриваемого как идеальный газ, от 100 до 1000 л при 25 °С, если $C_{p,298} = 29,38 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Ответ: $\Delta U = \Delta H = 0$; $\Delta S = 95,74 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$; $\Delta A = \Delta G = -28,55 \text{ кДж}$.

Задача 2. Найти изменение U , H , S , A и G при переходе 1 моля воды в пар при 100°C и 1 атм. При этой температуре мольный объем воды равен 18 мл, а мольный объем пара равен 30,2 л. Теплота испарения воды при 100°C равна $40,65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ответ: $\Delta G = 0$; $\Delta H = 40,65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta U = 37,59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$\Delta S = 108,92 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $\Delta A = -3,06 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Один моль водорода нагревается от 25°C до 100°C при 1 атм.

Найти изменение U , H , S , A и G , если средняя теплоемкость

$C_{p,H_2} = 28,84 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ а стандартная энтропия водорода равна

$S_{H_2,298}^0 = 130,57 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Ответ: $\Delta H = 2,16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta U = 1,54 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$\Delta S = 6,47 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $\Delta G = -10,08 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta A = -10,71 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 4. Найти изменение U , H , S , A и G при адиабатическом расширении 1 л O_2 ($t = 25^\circ\text{C}$, $P_1 = 5 \text{ атм}$) до $P_2 = 1 \text{ атм}$, если $C_{p,298} = 29,38 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $S_{298}^0 = 205,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Определите также конечные значения V и T .

Ответ: $V_2 = 3,16 \text{ л}$; $T_2 = 188 \text{ К}$; $\Delta S = 0$; $\Delta H = -659,28 \text{ Дж}$;

$\Delta U = -472,72 \text{ Дж}$; $\Delta A = 4,14 \text{ кДж}$; $\Delta G = 3,95 \text{ кДж}$.

Задача 5. Теплота плавления льда при 0°C равна $332,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, удельная теплоемкость льда равна $2,037 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Найти изменение H , S , и G при переходе 1 моля переохлажденной воды в лед при температуре -5°C .

Ответ: $\Delta H = -5786,38 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta S = -21,18 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

$\Delta G = -105,90 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 6. Вычислить $\Delta_r G_{473}^0$ реакции: $1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{NO}$, если $\Delta_r G_{298}^0 = 86,44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ а стандартные энтропии (S_{298}^0 , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и средние теплоемкости веществ ($C_{p,298}$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) равны:

Вещество	S°_{298}	$C_{p,298}$
$N_{2(g)}$	191,50	29,12
$O_{2(g)}$	205,04	29,38
$NO_{(g)}$	210,64	29,86

Ответ: $\Delta_r G^{\circ}_{473} = 84,25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 7. Вычислить $\Delta_r G^{\circ}_{500}$ для реакции: $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(т)}$: если $\Delta_r A^{\circ}_{298} = -101,69 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а стандартные значения энтропий и теплоемкостей равны:

Вещество	$S^{\circ}_{298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_{p,298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$NH_{3(g)}$	192,66	35,63
$HCl_{(g)}$	186,79	29,14
$NH_4Cl_{(т)}$	95,81	84,10

Ответ: $\Delta_r G^{\circ}_{500} = -50,45 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 8. Вычислите $\Delta_r G^{\circ}_{973}$ для реакции: $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$, если стандартные величины веществ равны:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^{\circ}_{298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_{p,298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$CO_{(г)}$	-110,53	197,55	29,14
$H_{2(г)}$	—	130,57	28,84
$CH_3OH_{(г)}$	-201,00	239,76	44,13

Ответ: $\Delta_r G^{\circ}_{973} = 142,88 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 9. Вычислить $\Delta_r G^{\circ}_{973}$ для реакции: $2CO_{2(г)} = 2CO_{(г)} + O_{2(г)}$, если стандартные значения $\Delta_f H^{\circ}$, S° и C_p равны:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^{\circ}_{298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_{p,298}, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$CO_{2(г)}$	-393,52	213,67	37,14
$CO_{(г)}$	-110,53	197,55	29,14
$O_{2(г)}$	—	205,04	29,38

Ответ: $\Delta_r G^{\circ}_{973} = 391,48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 10. Вычислить $\Delta_r G^{\circ}_{500}$ для реакции: $\text{Fe}_2\text{CO}_{3(m)} = \text{FeO}_{(m)} + \text{CO}_{2(g)}$, если значения $\Delta_f H^{\circ}_{298}$, стандартные энтропии и теплоемкости веществ равны:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{p,298}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{FeCO}_{3(m)}$	-738,15	95,40	83,26
$\text{FeO}_{(m)}$	-264,85	60,75	49,92
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,52	213,67	37,14

Ответ: $\Delta_r G^{\circ}_{500} = -9,95$ кДж·моль⁻¹.

Задача 11. Показать, что для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = -S - R \text{ и } \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = -V.$$

Задача 12. Показать, что для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + R \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Задача 13. Показать, что для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - R \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + R.$$

Первая рубежная контрольная работа по первому и второму законам термодинамики.

Вариант I.

Задача 1. Рассчитать изменение U , S и A при изотермическом расширении от 20 л до 200 л при 27 °С: а) 1 моля идеального газа; б) 1 моля газа Ван-дер-Ваальса ($a = 2$ атм·л²·моль⁻²; $b = 0,02$ л·моль⁻¹).

Задача 2. Рассчитать значения ΔH° , ΔU° , ΔS° , ΔG° и ΔA° реакции:
 $2\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{COCH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ при 598 К и 1 атм, используя справочные данные таблицы:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
			298 К	800 К
CH _{4(г)}	-74,87	186,26	35,70	49,60
CO _{2(г)}	-393,52	213,67	37,14	45,60
CH ₃ COCH _{3(г)}	-217,57	294,93	74,90	112,80
H ₂ O _(г)	-241,83	188,72	33,61	36,02

Принять, что теплоёмкости C_p в интервале температур от 298 К до 800 К изменяются линейно с температурой.

Вариант II.

Задача 1. Как изменится внутренняя энергия 1 моля CO₂ (газ

Ван-дер-Ваальса) при изменении давления от 1 атм и объема 30 л до давления 2 атм и объема 20 л? Постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса равны:

$a = 0,336$ Дж·м³·моль⁻²; $b = 3,4 \cdot 10^{-4}$ м³·моль⁻¹, теплоемкость CO₂ при 298,15 К равна 37,14 Дж·моль⁻¹·К⁻¹?

Задача 2. Вычислить значение $\Delta_r G^\circ_T$ реакции: C_{гр} + 0,5O_{2(г)} = CO_(г) при 1000 К и 1 атм, используя справочные данные таблицы и теплоемкости вида $C_p = a + bT + cT^2$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹):

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
C _{гр}	–	5,74	16,86	4,77	–8,54
O _{2(г)}	–	205,04	31,46	3,39	–3,77
CO _(г)	–110,53	197,55	28,41	4,10	–0,46

Вариант III.

Задача 1. Покажите, что для 1 моля газа, подчиняющегося уравнению

Ван-дер-Ваальса, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{C_V \cdot V^2}$.

Задача 2. Вычислите $\Delta_r G^\circ$ реакции: $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(r)} = C_2H_5OH_{(r)}$ при 498 К и 1 атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$C_2H_{4(r)}$	52,47	219,21	$11,32 + 122,01 \cdot 10^{-3} T - 37,90 \cdot 10^{-6} T^2$
$H_2O_{(r)}$	-241,83	188,72	$30 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^2$
$C_2H_5OH_{(r)}$	-234,80	281,38	$10,99 + 204,70 \cdot 10^{-3} T - 74,20 \cdot 10^{-6} T^2$

Изменением объема в результате реакции пренебречь.

Вариант IV.

Задача 1. Покажите, что для газа, подчиняющегося уравнению Бертло:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT,$$

справедливо соотношение: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -\frac{2a}{T^2 V^2}.$

Задача 2. Вычислить $\Delta_r G^\circ$ реакции: $7C_{гр} + 4H_{2(r)} = C_7H_{8(ж)}$ при 350 К и 1 атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$C_{гр}$	–	5,74	$16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}$
$H_{2(r)}$	–	130,57	$27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}$
$C_7H_{8(ж)}$	12,01	220,96	$59,62 + 326,98 \cdot 10^{-3} T$

Изменением объема в результате реакции пренебречь.

Вариант V.

Задача 1. Покажите, что для газа, подчиняющегося уравнению Дюпре,

$$p(\underline{V} - b) = RT \text{ коэффициент Джоуля – Томпсона равен: } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{b}{C_p}.$$

Задача 2. Вычислите $\Delta_r G^\circ$ реакции: $\text{FeCO}_{3(\text{т})} = \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при 500 К и 1 атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{FeCO}_{3(\text{т})}$	-738,15	95,40	$48,66 + 112,13 \cdot 10^{-3} T$
$\text{FeO}_{(\text{т})}$	-264,85	60,75	$50,80 + 8,61 \cdot 10^{-3} T - 3,31 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,52	213,67	$44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}$

Вариант VI.

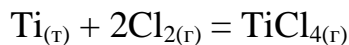
Задача 1. Покажите, что для газа, подчиняющегося уравнению:

$$(p\underline{V}) = RT \left(1 - \frac{\beta}{T\underline{V}}\right),$$

где: $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, имеют место соотношения:

$$\text{а). } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{\underline{V}} \text{ и б). } \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \frac{2\beta R}{\underline{V}^2}.$$

Задача 2. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ образования 1 моля четыреххлористого титана по реакции:



при 336 °С и 1 атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{Ti}_{(\text{т})}$	–	30,63	$21,10 + 10,54 \cdot 10^{-3} T$
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	–	222,97	$37,03 + 0,67 \cdot 10^{-3} T - 2,85 \cdot 10^5 T^{-2}$
$\text{TiCl}_{4(\text{г})}$	-763,16	354,80	$107,18 + 0,47 \cdot 10^{-3} T - 10,55 \cdot 10^5 T^{-2}$

Изменением объема в ходе реакции пренебречь.

Вариант VII.

Задача 1. Покажите, что для газа, подчиняющегося уравнению

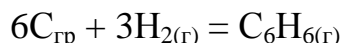
Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

при постоянной температуре:

а). $\Delta A_T = nRT \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$ и б). $\Delta U_T = - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$.

Задача 2. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ реакции образования $C_6H_{6(g)}$ из простых веществ:



при 400 К и 1 атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$C_{гр}$	–	5,74	$16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^{-2}$
$3H_{2(г)}$	–	130,57	$27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^{-2}$
$C_6H_{6(г)}$	–82,93	269,20	$-21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T - 169,87 \cdot 10^{-6} T^2$

Вариант VIII.

Задача 1. Покажите, что для газа, подчиняющегося уравнениям:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ и } \beta = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T;$$

имеет место соотношение: $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = V_0 (\beta p - \alpha T)$.

Задача 2. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ каталитического окисления этилового спирта в ацетон: $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$,

при 425 °С и 1 атм если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$	-234,80	281,38	$10,99 + 204,70 \cdot 10^{-3}T - 74,20 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{O}_{2(г)}$	–	205,04	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}T^2$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(г)}$	-217,57	294,93	$22,47 + 201,80 \cdot 10^{-3}T - 63,50 \cdot 10^{-6}T^2$
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-241,83	188,72	$30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^2$

Глава IV. Фазовые равновесия.

§ 1. Фазовые переходы 1-го рода. Уравнения Клапейрона – Клаузиуса.

Фазовые переходы 1-го рода отвечают следующим соотношениям:

$$\Delta G_{\phi n} = 0; \Delta S_{\phi n} \neq 0; \Delta V_{\phi n} \neq 0 \quad (1)$$

Для таких переходов имеет силу уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{RT^2} \quad (2)$$

а). Плавление, аллотропные (полиморфные) превращения веществ:

$$\Delta H_{\phi n} = T_{\phi n} \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi n} \cdot (V_2 - V_1) \quad (3)$$

Если $V_2 > V_1$, например, $V_{жс} > V_m$, то $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi n} > 0$ и $\left(\frac{dT}{dp} \right)_{\phi n} > 0$. Если же $V_2 < V_1$,

что имеет место только у чугуна, воды, свинца и висмута, то $\left(\frac{dT}{dp} \right) < 0$.

Расчет изменения энтальпии в таких процессах проводят по формуле:

$$\Delta H_{\phi n} = \frac{T_{\phi n} (V_2 - V_1)}{(dT / dp)_{\phi n}} \quad (3a)$$

б). Кипение, возгонка (CO_2 , I_2 и т. п.): $\Delta H_{\text{нап}} > 0$, $V_n > V_{жс}$, $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi n} > 0$.

При $T < T_{кр}$: $V_n \gg V_{жс}$, ($V_n \gg V_m$), $\Delta H_{\text{нап}} = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi n} \cdot V_n$

Если температура не очень высока, можно принять, что пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов и для 1 моля пара: $V_{\text{нап}} = RT/p$.

Тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса приобретает вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{нап}}}{RT^2 \cdot p}, \text{ откуда } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{нап}}}{RT^2}, \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{нап}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (4a)$$

Если $\Delta H_{\text{нап}} \approx \text{const}$, то $\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{нап}}}{RT^2} + \text{const}$, откуда:

$$\ln p = - \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} + \text{const} \quad (4b)$$

Энтальпию парообразования (или сублимации) определяют методом наименьших квадратов или из графика зависимости $\ln p$ от $1/T$ (рис.11).

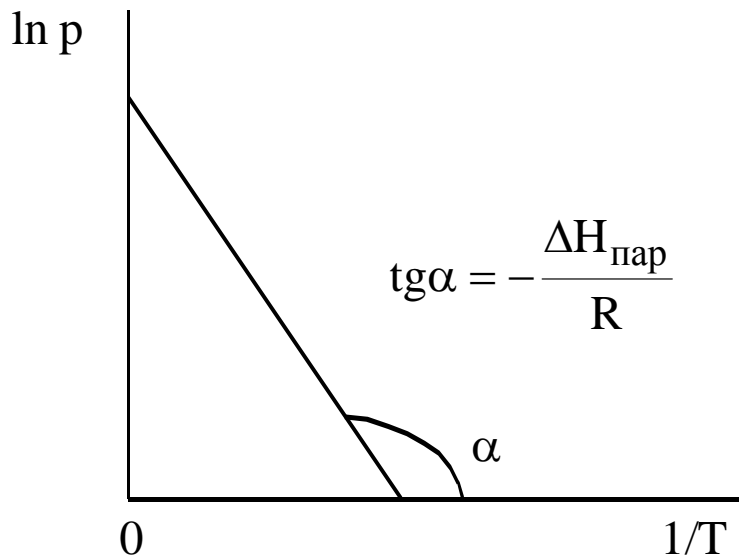


Рис.11.

Для двух температур:
$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4c)$$

§ 2. Фазовые переходы 2-го рода. Уравнения Эренфеста.

Для таких переходов характерны соотношения: $\Delta G_{\text{фн}} = 0$; $\Delta S_{\text{фн}} = 0$; $\Delta V_{\text{фн}} = 0$.

В этом случае уравнение: $(\frac{dp}{dT})_{\text{фн-2}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ имеет неопределенность типа $(\frac{0}{0})$,

которая раскрывается методом Лопиталья:

$$\text{а) } (\frac{\partial p}{\partial T})_{\text{фн-2}} = (\frac{\partial \Delta S}{\partial T})_p / (\frac{\partial \Delta V}{\partial T})_p = \Delta (\frac{\partial S}{\partial T})_p / \Delta (\frac{\partial V}{\partial T})_p = \Delta C_p / T \Delta (\frac{\partial V}{\partial T})_p \quad (5)$$

Соотношение (5) можно переписать в виде:

$$(\frac{\partial p}{\partial T})_{\text{фн-2}} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta (\alpha V)} \quad (5a)$$

которое называется *первым уравнением Эренфеста*. В этом уравнении

α - коэффициент термического расширения: $\alpha = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p$.

б) Второе уравнение Эренфеста получается при дифференцировании изменения энтропии и объёма по давлению при постоянной температуре.

В этом случае:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi n-2} = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T / \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = - \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

откуда получим один из двух видов *второго уравнения Эренфеста*:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi n-2} = \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)} \quad (6)$$

Иногда *вторым уравнением Эренфеста* называют соотношение:

$$\Delta C_p = - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi n-2}^2 \cdot \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (6a)$$

которое получается при перемножении соотношений, взятых из первого и второго уравнений Эренфеста.

Ниже приведены схематические зависимости изменения G , S и C_p при фазовых переходах 1-го и 2-го рода.

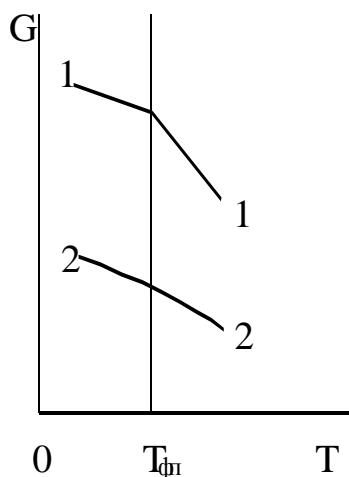


Рис.12.

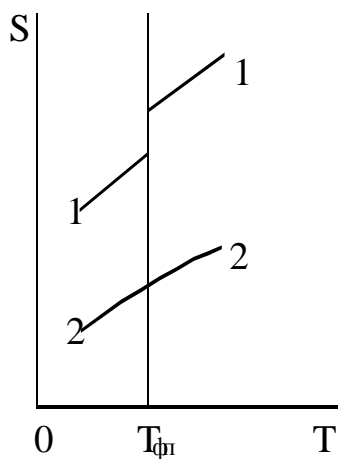


Рис.13.

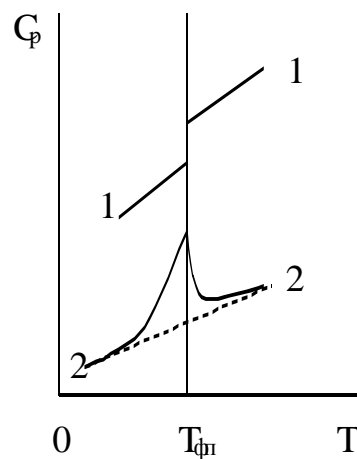


Рис.14.

с) Вторые производные энергии Гиббса по её естественным переменным приводят к характеристикам веществ, обобщенно называемых восприимчивостями, и связанных с фазовыми переходами 2-го рода (свехтекучесть и сверхпроводимость, сегнетоэлектричество, ферромагнетизм и т. п.):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}; \quad C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\beta V; \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V; \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) \quad (9)$$

Глава IV. §§ 1 – 2. Задачи.

Задача 1. Зависимость давления пара вольфрамата меди от температуры дана в таблице:

$T, \text{ К}$	1098	1123	1145	1181
$p \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$	5,97	6,60	7,61	8,90

Найдите зависимость $\ln p = f(1/T)$ и вычислите среднюю теплоту сублимации соли в данном интервале температур.

Ответ: $\ln p = 0,69 - \frac{6387}{T}; \Delta H_{\text{субл}} = 53,10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Задача 2. Зависимость давления пара этиламина от температуры приведена в таблице:

$t, ^\circ\text{C}$	-22,9	-13,9	-5,6	5,8	16,2
$p, \text{ мм рт. ст.}$	111,2	183,0	281,8	481,3	750,5

Найдите зависимость $\ln p = f(1/T)$ и вычислите среднюю полную энтальпию парообразования этиламина в данном интервале температур.

Ответ: $\ln p = 20,36 - \frac{3963}{T}; \Delta H_{\text{пар}} = 32,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Задача 3. Получите аналитическую зависимость $\ln p = f(1/T)$ и определите $\Delta H_{\text{субл}}$ никеля на основании следующих данных:

$T, \text{ К}$	1307	1387	1415	1507	1583
$p, \text{ атм}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$9,92 \cdot 10^{-8}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$

Ответ: $\ln p = 16,72 - \frac{49602}{T}; \Delta H_{\text{субл}} = 412,39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

Задача 4. Температура кипения метана при разных давлениях имеет следующие значения:

p , мм рт. ст.	100	200	400	760
t , °C	-181,4	-175,5	-168,8	-161,5

Найти зависимость $\ln p = f(1/T)$ и мольную энтальпию парообразования метана в этом интервале температур.

Ответ: $\ln p = 16,00 - \frac{1046}{T}$; $\Delta H_{\text{пар}} = 8,70$ кДж·моль⁻¹.

Задача 5. На основании приведенных в таблице данных вывести уравнение зависимости $\ln p = f(1/T)$ и вычислить мольную энтальпию парообразования жидкого

висмута:

t , °C	575	580	610	630	705
$p \cdot 10^2$, мм рт. ст.	0,492	0,502	1,203	2,04	8,32

Ответ: $\ln p = 17,65 - \frac{19509}{T}$; $\Delta H_{\text{пар}} = 162,20$ кДж·моль⁻¹.

Задача 6. Зависимость давления пара жидкого аргона от температуры (К) дается уравнением: $\ln p$ (мм рт. ст.) = $-\frac{339,3}{T} + 0,761 \ln T - 0,00673T + 3,0506$.

Найти мольную энтальпию парообразования аргона при 87,5 К.

Ответ: $\Delta H_{\text{пар}} = 2946,1$ Дж·моль⁻¹.

Задача 7. Температура плавления нафталина зависит от давления (p , атм) следующим образом: t , °C = $79,8 + 0,0373p + 1,9 \cdot 10^{-6}p^2$. Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $\Delta V = 0,146$ см³·г⁻¹. Найти значение мольной энтальпии плавления при давлении 50 атм.

Ответ: $\Delta H_{\text{пл}} = 17,93$ кДж·моль⁻¹.

Задача 8. Теплота испарения диэтилового эфира в его нормальной точке кипения (34,5 °C) равна 83,9 кал·г⁻¹. Подсчитать:

- величину изменения давления пара с температурой (dp/dT);
- температуру кипения эфира при 750 мм рт. ст.;

в) давление пара при 36 °С.

Ответы: а) 26,42 мм·К⁻¹; б) $t = 34,2$ °С; в) 800,3 мм рт. ст.

Задача 9. Давление пара ССl₄ при 70 °С равно 622,3 мм рт. ст., а при 80 °С равно 843 мм рт. ст. Вычислите:

а) молярную энтальпию парообразования, б) нормальную точку кипения, в) изменение точки кипения на 1 мм рт.ст. при температуре кипения.

Ответы: а) $\Delta H_{\text{пар}} = 30,58$ кДж·моль⁻¹; б) $t_{\text{нтк}} = 76,4$ °С ;

в) $dT/dp = 0,044$ К·(мм рт. ст.)⁻¹.

Задача 10. Плотность хлорбензола при нормальной точке кипения (132 °С) равна 0,9814 г·см⁻³ для жидкого и 0,00359 г·см⁻³ для насыщенного пара. Вычислите теплоту испарения при температуре кипения, если при ней $dp/dT = 20,5$ мм рт. ст.·К⁻¹. Сравните полученную величину с таковой же, если принять, что пар следует законам идеального газа.

Ответ: а) $\Delta H_1 = 34,58$ кДж·моль⁻¹; б) $\Delta H_2 = 36,82$ кДж·моль⁻¹.

Задача 11. Покажите, что зависимость давления пара от температуры приближенно может быть выражена формулой:

$$p = k \left[1 - \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT} \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT} \right)^3 + \dots \right],$$

если считать, что $\Delta H_{\text{пар}}$ не зависит от температуры.

Задача 12. Покажите, что для пара, подчиняющегося уравнению состояния:

$$pV_n = RT + K,$$

где K – постоянная, уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{K} \cdot \ln\left[\frac{T_2(RT_1 + K)}{T_1(RT_2 + K)}\right].$$

Примените интегрирование по частям.

Задача 13. Под внутренней теплотой парообразования подразумевают величину:

$$\Delta U_{\text{пар}} = \Delta H_{\text{пар}} - p(V_n - V_{\text{ж}}).$$

Покажите, что $\Delta U_{\text{пар}}/\Delta H_{\text{пар}} = 1 - d\ln T/d\ln p$.

Задача 14. Зависимость $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ в небольшом интервале температур обычно описывается уравнением: $(\frac{\partial \Delta H_{\text{ф.п.}}}{\partial T}) = \Delta C_{\text{ф.п.}} = \text{const.}$, где $\Delta C_{\text{ф.п.}}$ – разность теплоемкостей находящихся в равновесии фаз.

Какой вид в этом случае приобретает уравнение Клапейрона – Клаузиуса для зависимости давления насыщенного пара от температуры?

Ответ: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}}$.

Примечание. В задачах 12 – 14 (и далее в тексте) через \underline{V} обозначается мольный объём вещества.

§ 3. Уравнение (правило фаз) Гиббса.

Условием равновесия гетерогенной системы, состоящей из « k » фаз и « n » компонентов, является равенство обобщенных сил (p , T и μ), характеризующих состояние каждой из фаз, а именно:

$$T^{\text{I}} = T^{\text{II}} = \dots = T^k; p^{\text{I}} = p^{\text{II}} = \dots = p^k$$
$$\mu_1^{\text{I}} = \mu_1^{\text{II}} = \dots = \mu_1^k; \mu_2^{\text{I}} = \mu_2^{\text{II}} = \dots = \mu_2^k; \mu_n^{\text{I}} = \mu_n^{\text{II}} = \dots = \mu_n^k$$

Первая из двух строк содержит тождества: $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, вторая строка содержит уравнения, в которых каждое значение μ_i^k зависит не только от « p » и « T », но и от состава системы [$\mu_i^k = \mu_i^k(T, p, x_1, x_2, \dots, x_n)$].

Число переменных в такой системе, которые необходимо определить, равно $k(n-1)$ концентраций компонентов плюс два (температура и давление).

В то же время число независимых переменных, которые надо определить, чтобы охарактеризовать состояние системы (число термодинамических степеней свободы « f »), равно числу переменных минус число уравнений, связывающих концентрации компонентов и равное $n(k-1)$.

Таким образом получаем: $f = k(n-1) + 2 - n(k-1)$, откуда:

$$f = n + 2 - k \tag{10}$$

Это уравнение было впервые получено Дж. Гиббсом и названо его именем.

При $f = 0$: $k_{max} = n+2$; при $k_{min} = 1$: $f_{max} = n+1$.

Так, для характеристики однокомпонентных систем ($n = 1$): $k_{max} = 3$, $f_{max} = 2$, т.е. можно использовать плоские диаграммы состояния: $p = f(T)$.

Для двухкомпонентных систем часто используют так называемые диаграммы плавкости: $T_{пл} = f(x)$ при $p = const$, вследствие чего уравнение Гиббса сводится к виду: $f = n+1-k$.

В этом случае $f_{max} = 2+1-1=2$, т.е. диаграмму состояния можно изобразить на плоскости.

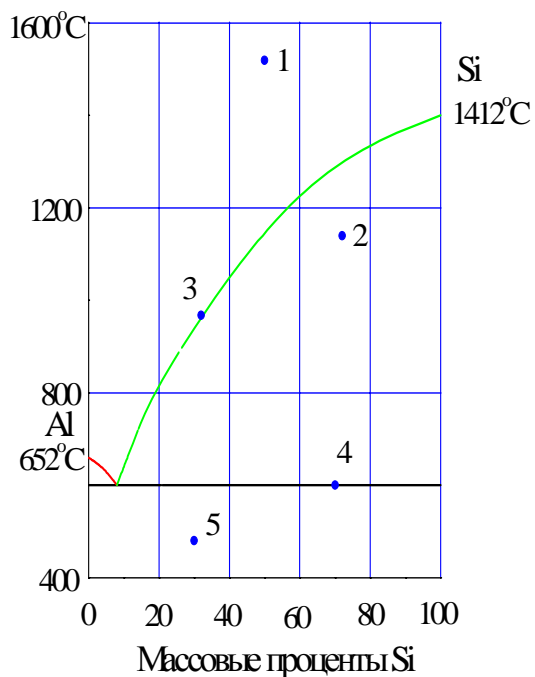
В общем случае, при варьировании температуры и давления, пользуются исходной формой уравнения Гиббса: $f = n+2-k$. В этом случае при $k_{min} = 1$, $f_{max} = 2+2-1=3$, т. е. для изображения состояния двухкомпонентной системы необходимо использовать трехмерные диаграммы.

С помощью диаграмм состояния гетерогенных систем можно определять какие фазы находятся в различных точках или областях диаграммы и число степеней свободы.

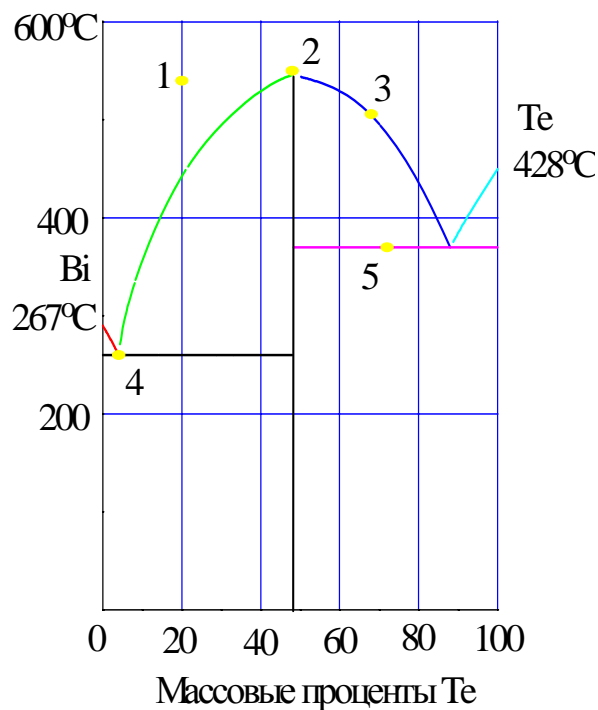
Применяя к тем или иным точкам правило рычага можно определять также и содержание компонентов в этих точках.

Глава IV. § 3. Задачи.

Задачи 1 и 2. Какие фазы находятся в точках 1 - 5 на диаграммах состояния Al – Si и Bi – Te? Каково число степеней свободы в этих точках?

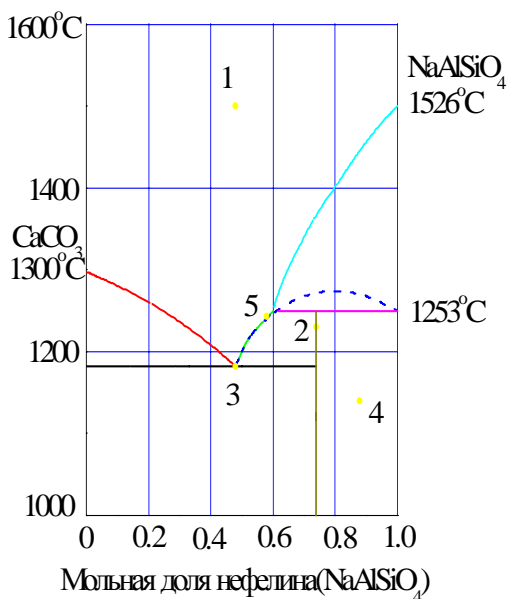


Ответ: $f_1=2; f_4=0; f_2=f_3=f_5=1$.

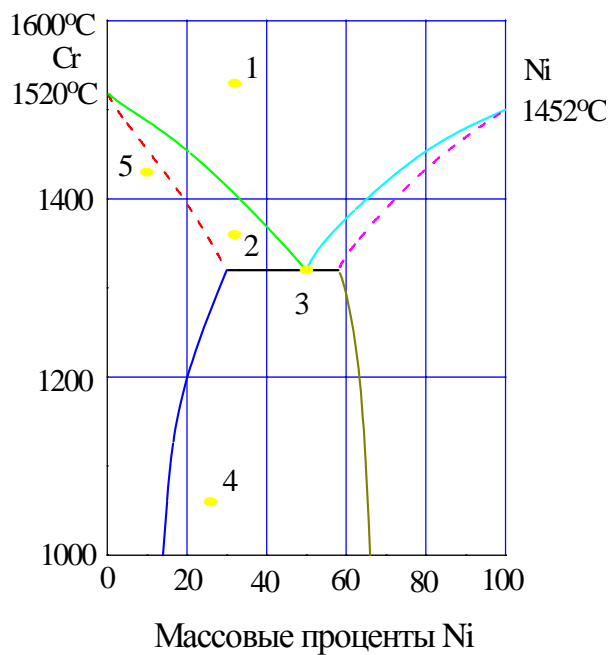


Ответ: $f_1=2; f_2=f_4=0; f_3=f_5=1$.

Задачи 3 и 4. Какие фазы находятся в точках 1 - 5 на диаграммах состояния кальцит – нефелин и хром – никель? Каково число степеней свободы в этих точках?

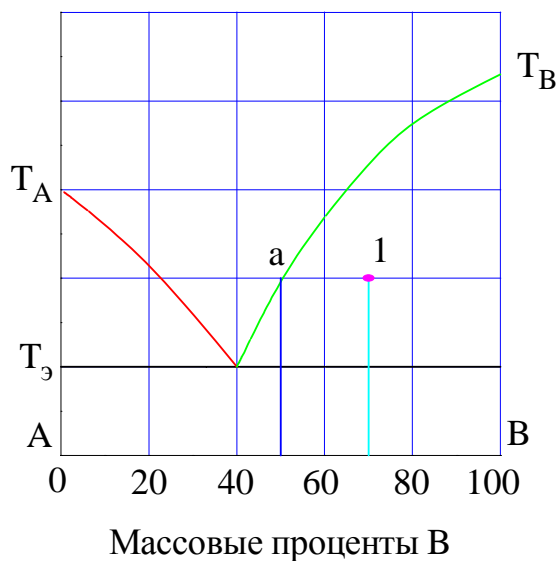


Ответ: $f_1=2; f_2=f_4=f_5=1; f_3=0$.

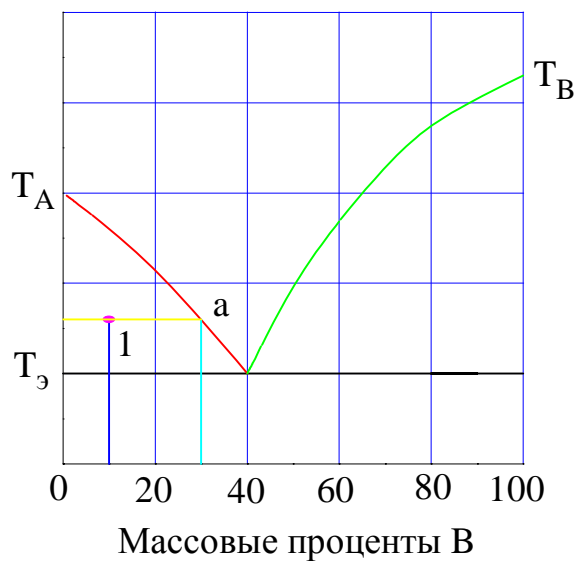


Ответ: $f_1=f_5=2; f_2=f_4=1; f_3=0$.

Задачи 5 и 6. Рассчитать состав и количество каждой из фаз, на которые распадается система массой 200 г в фигуративной точке 1.

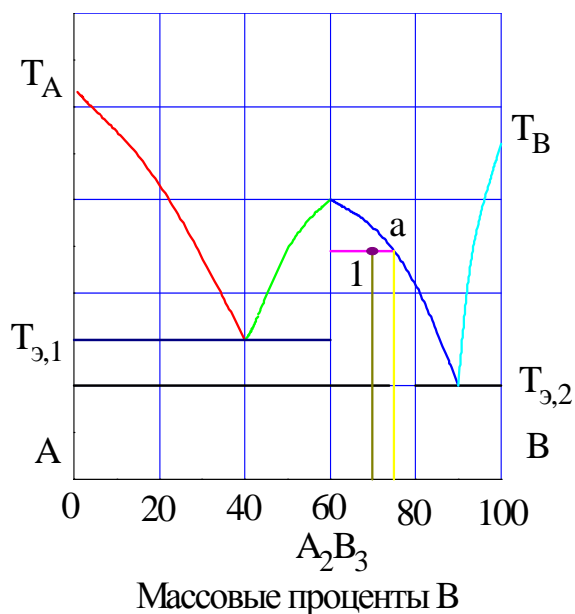


Ответ: $g_{ж} = 120$ г, $g_{кр} = 80$ г;
 $g_{B,ж} = 60$ г, $g_{B,кр} = 80$ г.

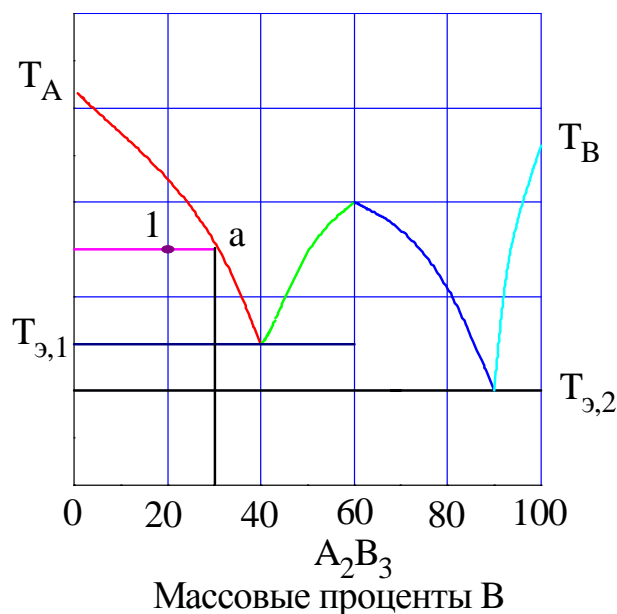


Ответ: $g_{кр} = 133$ г, $g_{ж} = 67$ г;
 $g_{A,кр} = 133$ г, $g_{A,ж} = 47$ г.

Задачи 7 и 8. Рассчитайте состав и количество каждой из фаз, на которые распадается система массой 300 г в фигуративной точке 1.



Ответ: $g_{ж} = 200$ г, $g_{кр} = 100$ г;
 $g(A_2B_{3,кр}) = 100$ г; $g(A_2B_{3,ж}) = 125$ г;



Ответ: $g_{ж} = 200$ г, $g_{кр} = 100$ г;
 $g_{A,кр} = 100$ г, $g_{A,ж} = 100$ г.

Глава V. Растворы.

§ 1. Парциальные мольные величины.

а). Экстенсивные величины: $z(p, T, kn_1, kn_2, \dots, kn_m) = kz(p, T, n_1, n_2, \dots, n_m)$.

Это – однородные функции 1-го порядка. Для них по теореме Эйлера:

$$z(n_1, n_2, \dots, n_m) = \sum_{i=1}^m n_i \left(\frac{\partial z_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \sum n_i \bar{z}_i, \quad (1)$$

где $\bar{z}_i = \left(\frac{\partial z_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$ есть парциальная мольная величина i – го компонента.

$$\text{Из уравнения (1) следует, что } dz = \sum n_i d\bar{z}_i + \sum \bar{z}_i dn_i \quad (1a)$$

С другой стороны для полного дифференциала величины z при постоянстве температуры и давления: $dz = \sum \left(\frac{\partial z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i = \sum \bar{z}_i dn_i$ (2)

б). Тогда из соотношений (1a) и (2) получим при $T, p = const$:

$$\sum n_i d\bar{z}_i = 0, \quad (3)$$

где $\bar{z}_i(kn_1, kn_2, \dots) = \bar{z}_i(n_1, n_2, \dots)$ - интенсивная величина, являющаяся однородной функцией нулевого порядка.

Для 1 моля вещества при $T, p = const$:

$$\bar{z}(n_1, n_2, \dots) = \frac{z(n_1, n_2, \dots)}{\sum n_i} = \sum x_i \bar{z}_i \text{ и } \sum x_i d\bar{z}_i = 0 \quad (4)$$

§ 2. Уравнения Гиббса – Дюгема.

Для объёма системы имеем при $T, p = const$:

$$V = \left(\sum n_i \bar{V}_i \right)_{p, T, n_j}; \quad \underline{V} = \left(\sum x_i \bar{V}_i \right)_{p, T, n_j} \text{ и } \sum n_i d\bar{V}_i = 0 \quad (5)$$

На рис. 15 изображен графический способ расчета парциальных мольных объёмов (метод «касательных»). На рис.16 приведена схематическая зависимость парциальных мольных объёмов воды и этилового спирта от состава (мольной доли этилового спирта в растворе).

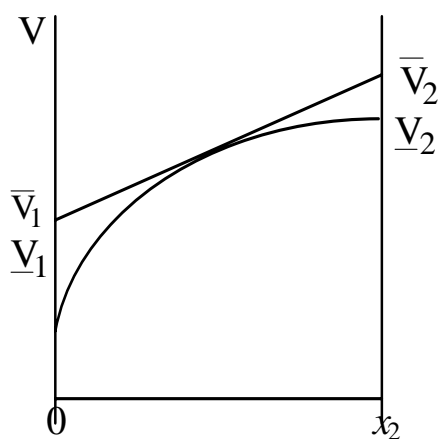


Рис.15.

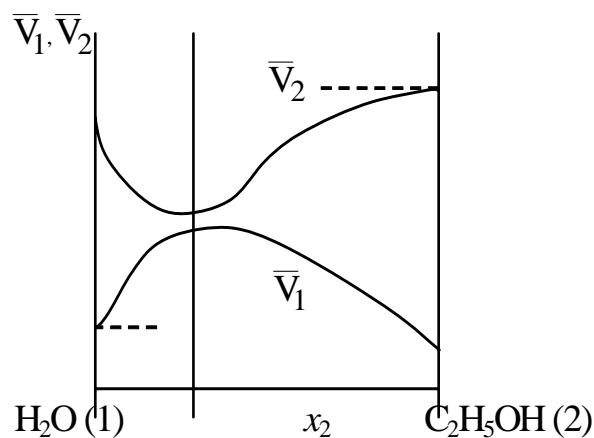


Рис.16.

Аналогично уравнению (5) получаем при $T, p = \text{const}$:

$$G = (\sum n_i d\mu_i)_{p,T,n_j}; \underline{G} = (x_i \mu_i)_{p,T,n_j} \text{ и } \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (5a)$$

Уравнения (5) и (5a) являются уравнениями Гиббса-Дюгема.

В другом виде, например, уравнение (5a) можно представить как:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \text{ (при } T, p = \text{const}) \quad (5b)$$

Для газов: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$; $d\mu_i = RT d \ln f_i$ и $\sum x_i d \ln f_i = 0$. Здесь f_i – летучесть газа.

По определению:
$$\ln f_i = \ln p_i - \frac{1}{RT} \int_0^p (V_p - V_{u0}) dp \quad (6)$$

Вводя коэффициент летучести γ , можно записать:

$$f_i(T, p) = \gamma_i(T, p) \cdot p; \lim_{p \rightarrow 0} \gamma_i(T, p) = 1. \quad (6a)$$

Из соотношений (6) и (6a) получаем выражение для коэффициента летучести:

$$\gamma = \exp\left[\frac{1}{RT} \int_0^p (V_p - V_{u0}) dp\right] \quad (7)$$

Рассмотрим несколько примеров:

а). $T = 273 \text{ К}$; $p = 1200 \text{ атм.}$; $f_{CO} = 2663 \text{ атм.}$; $\gamma_{CO} = 2,2$.

б). $T = 273 \text{ K}$; $p = 1000 \text{ атм.}$; $f_{\text{NH}_3} = 204 \text{ атм.}$; $\gamma_{\text{NH}_3} = 0,2$.

в). $T = 198 \text{ K}$; $p = 6000 \text{ атм.}$; $f_{\text{N}_2} = 2 \cdot 10^6 \text{ атм.}$; $\gamma_{\text{N}_2} = 333$.

Для жидкостей: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ где $a_i = \gamma_i \cdot x_i$.

В реальных растворах: $\sum x_i d \ln a_i = 0$, а в идеальных растворах: $\sum x_i d \ln x_i = 0$.

Поэтому справедливо и соотношение: $\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$. (8)

Для двухкомпонентных систем: $d \ln \gamma_1 = - \frac{x}{1-x} \cdot d \ln \gamma_2$, где $1-x = x_1$ и $x = x_2$.

Тогда: при $p, T = \text{const}$: $\ln \gamma_1(p, T, x) = \ln \gamma_1(p, T, x=0) - \int_0^x \frac{x}{1-x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)_{p, T} dx$ (9)

В свою очередь: $d \ln \gamma_2 = - \frac{1-x}{x} \cdot d \ln \gamma_1$, откуда при $p, T = \text{const}$:

$$\ln \gamma_2(p, T, x) = \ln \gamma_2(p, T, x=1) - \int_1^x \frac{1-x}{x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x} \right)_{p, T} dx . \quad (10)$$

§ 3. Симметричная и несимметричная системы сравнения.

а) В симметричной системе сравнения:

$a_i = 1$, $\gamma_i = 0$. Тогда: $\ln \gamma_1(p, T, x=0) = \ln 1 = 0$; $\ln \gamma_2(p, T, x=1) = 0$. Следовательно:

$$\ln \gamma_1(p, T, x) = - \int_0^x \frac{x}{1-x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)_{p, T} dx \quad (9a)$$

$$\ln \gamma_2(p, T, x) = - \int_1^x \frac{1-x}{x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x} \right)_{p, T} dx \quad (10a)$$

б) В несимметричной системе сравнения:

$$\ln \gamma_1^*(p, T, x=0) = 0; \ln \gamma_2^*(p, T, x=0) = 0.$$

Следовательно:

$$\ln \gamma_1^*(p, T, x) = - \int_0^x \frac{x}{1-x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x} \right)_{p, T} dx , \quad (9b)$$

$$\ln \gamma_2^*(p, T, x) = - \int_0^x \frac{1-x}{x} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x} \right)_{p, T} dx \quad (10b)$$

§ 4. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля.

а). Идеальные растворы: $p_i = p_i^o x_i$; $P = p_1^o(1 - x) + p_2^o x$;

$$y_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{p_2^o}{p_1^o(1-x) + p_2^o x} = \frac{\alpha x}{1 + \alpha(1-x)},$$

где $\alpha = \frac{p_2^o}{p_1^o}$ - относительная летучесть растворенного компонента, а y_2 - мольная

доля этого компонента в паровой фазе.

б). Реальные растворы (симметричная система сравнения):

$$p_i = p_i^o a_i; a_i = \frac{p_i}{p_i^o} = \frac{Py_i}{p_i^o}; \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{Py_i}{p_i^o x_i} \quad (11)$$

с). Реальные растворы (несимметричная система сравнения):

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^o} = \frac{Py_1}{p_1^o}; \quad (11a)$$

$$a_{i \geq 2} = \frac{p_i}{k_{\Gamma,i}} = \frac{Py_i}{k_{\Gamma,i}}; \gamma_i^* = \frac{a_i}{x_i} = \frac{Py_i}{k_{\Gamma,i} x_i} \quad (12)$$

Из (11a) и (12) получаем: $\gamma_i^* = \frac{\gamma_i p_i^o}{k_{\Gamma,i}}, \quad (13)$

где $k_{\Gamma,i}$ - константа Генри.

§ 5. Коллигативные свойства растворов.

а) Криоскопия и эбулиоскопия бинарных растворов:

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta H_{\phi n}(T_{\phi n} - T)}{RT_{\phi n} T} \quad \text{или} \quad - \ln(1 - x_2) \gamma_1 = \frac{\Delta H_{\phi n}(T_{\phi n} - T)}{RT_{\phi n} T}$$

(Идеальные растворы)

(Реальные растворы)

В применении к разбавленным растворам, для которых при $x_2 \rightarrow 0$ $\ln(1-x_2) = -x_2$,

а $x_2 = \frac{\Delta H_{\phi n}(T_{\phi n} - T)}{RT_{\phi n} T}, \quad \text{получаем:}$

$$\Delta T = T_{\phi n} - T = \frac{0,0084T_{\phi n}^2}{\Delta H_{\phi n} (\text{Джс} / \text{г})} x_2 = Km_2 (= Em_2), \quad (14)$$

где K и E – криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя, а

$$m_2 = \frac{1000g_2}{g_1M_2} \text{ моляльность растворенного вещества.}$$

б). Осмотическое давление. Идеальные растворы.

$$\mu_1^\circ(p_0) = \mu_1(p_0 + \pi) = \mu_1^\circ(p) + RT \ln x_1; \Delta \mu_1^\circ = \mu_1^\circ(p) - \mu_1^\circ(p_0) = -RT \ln x_1 \quad (15)$$

$$\text{С другой стороны:} \quad \Delta \mu_1^\circ = \left(\frac{\partial \mu_1^\circ}{\partial p} \right)_V = \bar{V}_1 \pi, \quad (15a)$$

где $\pi = p - p_0 = \Delta p$.

$$\text{Из (15) и (15a):} \quad \pi_{ид} = - \frac{RT}{V_1} \ln x_1 \quad (16)$$

$$\text{с) Реальные растворы:} \quad \pi_p = - \frac{RT}{V_1} \ln a_1 = - \frac{RT}{V_1} \ln(\gamma_1 x_1) \quad (16a)$$

Учитывая, что: $\pi_p / \pi_{ид} = g$ - осмотический коэффициент, получим из уравнений (16) и (16a):

$$- \pi_p = - g \pi_{ид} = g \frac{RT}{V_1} \ln x_1 = \frac{RT}{V_1} \ln \gamma_1 + \frac{RT}{V_1} \ln x_1, \text{ откуда:}$$

$$\ln \gamma_1 = (g - 1) \ln x_1 \quad (17)$$

Это соотношение связывает осмотический коэффициент растворителя с его коэффициентом активности в растворе.

§ 6. *Избыточные функции реальных растворов (в расчете на 1 моль раствора)*

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_{i,ид} = RT \ln \gamma_i; G^E = G - G_{ид} = \sum x_i \mu_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i = G^M - G_{ид}^M, \quad (18)$$

где G^E – избыточная энергия Гиббса реальных растворов, а G^M – энергия Гиббса смешения.

Избыточные энтальпия и энтропия реальных растворов запишутся в виде:

$$H^E = H^M = - T^2 \left[\frac{\partial (G^E / T)}{\partial T} \right]_{p,T,x_j} = - RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,T,x_j}; \quad (19)$$

$$S^E = S - S_{ид} = S^M - S_{ид}^M = \frac{H^E - G^E}{T} = - R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,T,x_j} \quad (20)$$

Для идеальных растворов: $H^M_{уд} = 0$; $V^M_{уд} = 0$; $S^M_{уд} = -R\sum x_i \ln x_i$ (21)

Ниже приведены зависимости $H^E(1)$, $G^E(2)$ и $-TS^E(3)$ от состава растворов.

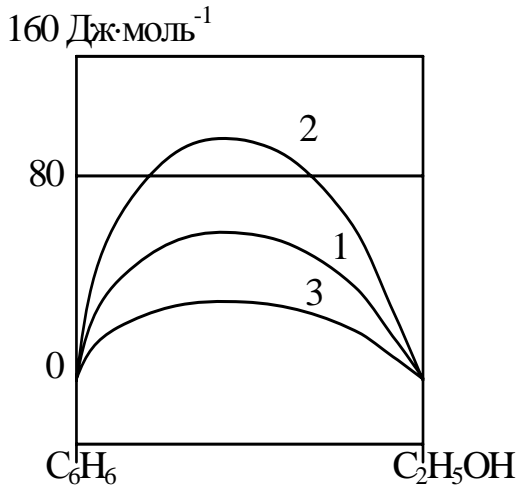


Рис.17.

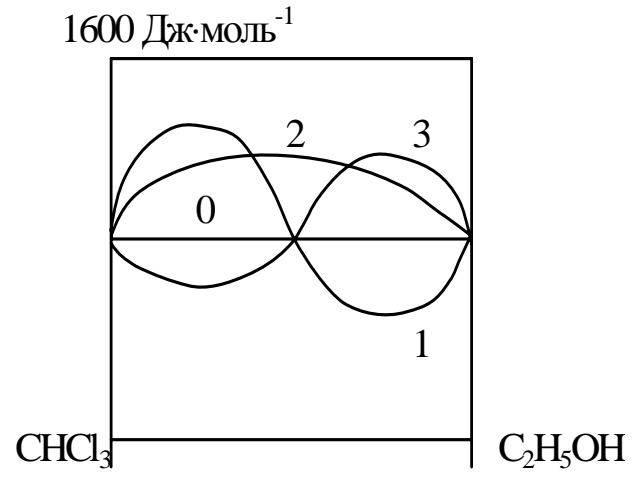


Рис.18.

а). Регулярные растворы:

$$S^E_{рег} = S^E_{уд}; H^E_{рег} = H^E_{уд}; G^E_{рег} = H^E_{рег} - \quad (22)$$

Ван-Лаар нашел, что для двухкомпонентных растворов выполняется соотношение:

$$p_2 = p_2^o x_2 \exp\left[(1 - x_2)^2 \frac{U^E}{RT}\right]; \quad p_1 = p_1^o x_1 \exp\left[(1 - x_1)^2 \frac{U^E}{RT}\right], \quad (23)$$

где $U^E = U^o_{1,2} - 0,5U^o_{1,1} - 0,5U^o_{2,2}$ - так называемая энергия взаимодействия, учитывающая различие в характере взаимодействия одинаковых и неодинаковых молекул.

Но $\frac{p_i}{p_i^o} = a_i = \gamma_i x_i$, следовательно $\gamma_i = \exp\left[(1 - x_i)^2 \frac{U^E}{RT}\right]$ (24)

и $\ln \gamma_2 = m x_1^2$, а $\ln \gamma_1 = m x_2^2$ (24a)

Здесь $x_1 = 1 - x$, $x_2 = x$; $m = \frac{U^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} = const$ при $T = const$.

б). Атермальные растворы: $H^E = 0$; $V^E = 0$; $S^E \neq S^M_{уд}$; $G^E = -TS^E$ (25)

Глава V. §§ 1 – 6. Задачи.

Задача 1. Плотность раствора вода – метанол, содержащего 40 массовых процентов метанола при 20 °С, равна 0,9345 г·см⁻³, а парциальный мольный объем воды в нем равен 17,8 см³·моль⁻¹. Найти парциальный мольный объем спирта CH₃OH в этом растворе.

Ответ: $\bar{V}_{CH_3OH} = 38,14 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Вычислите по уравнению Гиббса – Дюгема парциальный мольный объем воды в 20 % -ном (по весу) растворе метилового спирта в воде при 20 °С, если известно, что плотность этого раствора равна 0,9666 г·см⁻³, а парциальный мольный объем метилового спирта в этом растворе равен 37,8 см³·моль⁻¹.

Ответ: $\bar{V}_{H_2O} = 17,96 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Вычислите методом пересечений парциальные молярные объемы воды и метилового спирта для 60 % -ного (по массе) раствора метанола при 293,2 К. Для расчета используйте данные о зависимости плотности растворов метанола от состава:

CH ₃ OH, %	0	20	40	60	80	90	100
ρ, г·см ⁻³	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Ответ: $\bar{V}_{CH_3OH} = 39,81 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\bar{V}_{H_2O} = 16,78 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 4. Для расплава PbBr₂(1) – ZnBr₂(2) при 500 °С $\gamma_{PbBr_2}^*$ следует эмпирическому уравнению: $\ln \gamma_1^* = 0,40x^4$. Найти зависимость $\ln \gamma_2^* = f(x)$.

Ответ: $\ln \gamma_2^* = 0,40x^4 - 0,53x + 0,13$.

Задача 5. Для амальгамы калия [Hg(1) – K(2)] при 25 °С коэффициент активности калия следует эмпирическому уравнению: $\ln \gamma_2^* = - 31,89x^2 + 63,78x$. Найти зависимость $\ln \gamma_1^* = f(x)$.

Ответ: $\ln \gamma_1^* = - 31,89x^2$.

Задача 6. 100 г C_2H_5OH и 100 г CH_3OH образуют идеальный раствор при 20 °С.

а) Найти p_{CH_3OH} и $p_{C_2H_5OH}$ над раствором, если $p_{CH_3OH}^0 = 88,7$ мм рт. ст.,

а $p_{C_2H_5OH}^0 = 44,55$ мм рт. ст. при 20 °С. б) Определите также x_{CH_3OH} и y_{CH_3OH} .

Ответ: $p_{мет.ст.} = 52,33$ мм рт.ст.; $p_{эт.ст.} = 18,25$ мм рт.ст.; $x_{CH_3OH} = 0,59$;

$$y_{CH_3OH} = 0,74$$

Задача 7. Для растворов C_2H_5OH в хлороформе при 35°С получены следующие данные:

$x_{эт}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$y_{эт}$	0	0,1382	0,1864	0,2554	0,4246	1,0
p_{Σ} , мм рт. ст.	295,11	304,2	290,20	257,17	190,19	102,38

Найти активности и коэффициенты активности C_2H_5OH и $CHCl_3$ при содержании C_2H_5OH , равном: $x_{C_2H_5OH} = 0,4$.

Ответ: $a_{C_2H_5OH} = 0,53$; $a_{CHCl_3} = 0,80$; $\gamma_{C_2H_5OH} = 1,33$; $\gamma_{CHCl_3} = 1,33$.

Задача 8. Найти активности и коэффициенты активности этанола и хлороформа в их растворе при 35 °С, содержащем 20 мольных процентов этанола, если при этом $y_{C_2H_5OH} = 0,1382$, а общее давление над раствором равно 304,22 мм рт. ст., $p_{C_2H_5OH} = 102,78$ мм рт. ст.

и $p_{CHCl_3} = 295,11$ мм рт. ст.

Ответ: $a_{C_2H_5OH} = 0,41$; $\gamma_{C_2H_5OH} = 2,05$; $a_{CHCl_3} = 0,89$; $\gamma_{CHCl_3} = 1,11$.

Задача 9. Вычислить активность и коэффициент активности ацетона в воде при 25°С, если $x_{ац} = 0,318$, $p_{ац} = 152$ и $p_{ац}^0 = 229$ мм рт. ст.

Ответ: $a_{ац} = 0,66$; $\gamma_{ац} = 2,09$.

Задача 10. Для растворов этанол – вода при 20°С получены данные:

Масс. % C_2H_5OH	0	20	40	60	80	100
$p_{C_2H_5OH}$, мм рт. ст.	0	12,6	20,7	25,6	31,2	43,6
p_{H_2O} , мм рт. ст.	17,5	15,9	14,7	14,1	11,3	0

Найти активности и коэффициенты активности воды и этанола при 60 % C_2H_5OH в растворе.

Ответ: $a_{эт} = 0,59$; $\gamma_{эт} = 1,59$; $a_{H_2O} = 0,81$; $\gamma_{H_2O} = 1,28$.

Задача 11. Жидкий сплав Sn + Cd обладает свойствами регулярных растворов

Определите γ_{Cd} в расплаве, содержащем 60 мольных процентов олова, если

$\gamma_{Sn} = 1,121$. Найдите также γ'_{Sn} и γ'_{Cd} при $x_{Sn} = 0,3$.

Ответ: $\gamma_{Cd} = 1,29$; $\gamma'_{Cd} = 1,07$; $\gamma'_{Sn} = 1,42$.

Задача 12. Определить температуру кипения раствора, содержащего 4 вес. % $C_6H_5NH_2$ и 2,6 масс. % $C_6H_5NO_2$ в этиловом спирте, если температура кипения чистого этанола равна $78,3^\circ C$, а его эбулиоскопическая константа равна $1,2 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ответ: $t^0_{кип.} = 79,12^\circ C$.

Задача 13. При растворении 4,16 г органического вещества в 80,7 г диэтилового эфира давление пара эфира при $10^\circ C$ понижается от 291,8 (чистый эфир) до 283,3 мм рт. ст. Определите мольную массу растворенного вещества.

Ответ: $M = 130 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

- О.М.Полторак.* Термодинамика в физической химии. М.,1991.
- И.А.Семиохин.* Физическая химия М., 2001.
- В.П.Древинг.* Правило фаз. М., 1954; *В.П.Древинг, Я.А.Калашников.* Правило фаз. М., 1964
- В.А.Дуров, Е.П.Агеев.* Термодинамическая теория растворов. М., 2003.
- В.А.Дуров, Е.П.Агеев.* Термодинамика растворов неэлектролитов. Сборник задач. М.,1984.
- Л.Лабовиц, Дж.Аренс.* Задачи по физической химии с решениями. М.,1972.
- В.И.Шехобалова, В.П.Вендилло.* Методическая разработка семинарских занятий по термодинамике. Часть I. Первый закон термодинамики. М., 1984.
- М.Х.Карпетьянц.* Примеры и задачи по химической термодинамике. М., 1974.
- В.И.Шехобалова, И.А.Семиохин.* Методическая разработка семинарских занятий по термодинамике. Часть II. Второй закон термодинамики. М.,1984.
- И.А.Васильева, С.Н.Ткаченко и др.* Задачи по химической термодинамике. Методическая разработка для проведения семинарских занятий и контрольных работ. М., 1993.
- Е.В.Киселева, Г.С.Каретников, И.В.Кудряшов.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
- А.С.Казанская, В.А.Скобло.* Расчеты химических равновесий. М., 1974.
- В.П.Вендилло, Е.М.Кузнецова, Т.Н.Резухина, И.А.Семиохин, Ю.В.Филиппов.* Задачи по физической химии. М., 1976.
- В.В.Коробов, А.В.Фрост.* Свободные энергии органических соединений. М., 1950.

Справочники

В.П.Глушко, Л.В.Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., т.т. I – III, 1978 – 1981.

D.R.Stull, H.Prophet. JANAF. Thermochemical Tables. Second Edition, NRSDS – - NBS 37. Washington. 1971.

Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.

А.В.Равдель, А.М.Пономарева. Краткий справочник физико – химических величин. Л., 1983.

Б.П.Никольский и др. Справочник химика. М., т.т. I – II. Второе издание. 1962 – - 1963.

Ch.D.Hodgman, R.S.Weast, S.M.Selby. Handbook of Chemistry and Physics. Part 2. Cleveland, Ohio., 1955.

М.Д.Тиличев. Физико – химические свойства индивидуальных углеводородов. М. Выпуск 1 – 2., 1945 – 1947.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	1
Перечень важнейших обозначений	3
Значения некоторых физических и химических постоянных	5
Глава I. Уравнения состояния газов.	6
§ 1. Идеальные газы.	6
§ 2. Реальные газы.	6
Задачи.	8
Глава II. Первый закон термодинамики.	11
§ 1. Аналитическое выражение первого закона.	11
§ 2. Работа расширения одного моля идеального газа.	12
§ 3. Свойства полного дифференциала.	12
§ 4. Внутренняя энергия.	13
§ 5. Энтальпия.	14
§ 6. Закон Гесса.	14
Задачи.	15
§ 7. Формула Кирхгофа.	19
§ 8. Теплоемкость веществ.	20
§ 9. Теплоемкость жидкостей.	20
§ 10. Теплоемкость твердых тел.	21
§ 11. Зависимость теплоемкости от температуры.	22
Задачи.	22
Глава III. Второй закон термодинамики.	28
§ 1. Энтропия.	28
§ 2. Изменение энтропии в различных процессах.	29
Задачи.	30
§ 3. Постулат Планка. Расчет абсолютных энтропий.	32
Задачи.	34
Критические температуры и давления некоторых веществ	34

§ 4. Энергии Гельмгольца и Гиббса.	41
§ 5. Характеристические функции. Их изменение в различных процессах.	41
§ 6. Расчет изменения энергии Гиббса в реакциях при разных температурах.	42
Задачи.	42
Первая рубежная контрольная работа по первому и второму законам термодинамики	45
Глава IV. Фазовые равновесия.	51
§ 1. Фазовые переходы первого рода. Уравнения Клапейрона – Клаузиуса.	51
§ 2. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.	52
Задачи.	54
§ 3. Уравнение (правило фаз) Гиббса.	57
Задачи.	58
Глава V. Растворы.	61
§ 1. Парциальные мольные величины.	61
§ 2. Уравнения Гиббса – Дюгема.	61
§ 3. Симметричная и несимметричная системы сравнения.	63
§ 4. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля	64
§ 5. Коллигативные свойства растворов.	64
§ 6. Избыточные функции реальных растворов.	65
а). Регулярные растворы.	66
б). Атермальные растворы	67
Задачи.	67
Литература	70
Справочники	71