

Составители:

А.А. Вечер, профессор

А.А. Козлов, ассистент

Л.А. Мельковский, доцент

А.Ф. Подуни, доцент.

Утверждено на заседании совета факультета

28 декабря 1992 г., протокол № 3.

От авторов.

Предлагаемый сборник упражнений и задач отражает основные разделы химической термодинамики, за исключением разделов "Динамика состояния многокомпонентных систем" и "Статистическая термодинамика", по которым читаются отдельные спецкурсы. Каждому разделу предшествует краткое теоретическое введение, содержащее ключевые понятия и уравнения, однако для более углубленного изучения материала рекомендуется обращаться к лекциям и учебникам. После проработки темы целесообразно разобирать примеры решения типовых задач. Ход решения задачи необходимо кратко пояснить, обращая внимание на физический смысл и размерность величин, входящих в расчетные формулы. При выполнении расчетов рекомендуется использовать систему СИ, хотя в разделах "Химическое равновесие" и "Термодинамика реальных газов" допускается применение внесистемной единицы давления "атмосфера". Это обусловлено тем, что справочные термодинамические данные соответствуют стандартному давлению (1 атм) и пересчет их к новому стандартному давлению (1 Па) пока не оправдан. Правильность решения задач можно проверить по ответам, приведенным в конце сборника. Для решения задач рекомендуется использовать "Краткий справочник физико-химических величин" /Под ред. А.А. Рауделя и А.М. Пономаревой, Ленинград: Химия, 1983 г./ (периодически переиздается с 1985 г.).

При составлении сборника авторы придерживались принципа постепенного усложнения задач в каждом разделе, так что ряд задач носит олимпиадный характер. Довольно большое число задач в сборнике позволит использовать его при проведении практических занятий, сдаче коллоквиумов и экзаменов.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СИСТЕМЫ. РАБОТА И ТЕПЛОТА ПРОЦЕССА.

Первый закон термодинамики выражает закон сохранения энергии. Теплота Q , поглощаемая системой из окружающей среды, расходуется на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение системой работы A .

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

В дифференциальной форме первый закон термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2)$$

Внутренняя энергия системы U является функцией состояния, т.е. ее изменение ΔU определяется лишь конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Это означает, что элементарное изменение внутренней энергии dU есть полный дифференциал. Теплота и работа таким свойством не обладают, они зависят от пути процесса и проявляются лишь при переходе системы из одного состояния в другое. Таким образом, обозначения δQ и δA в ур-нии (2) означают бесконечно малое количество теплоты и работы. При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 справедливы соотношения

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU \quad (3)$$

$$Q = \int_1^2 \delta Q \quad (4)$$

$$A = \int_1^2 \delta A \quad (5)$$

где U_1 и U_2 - внутренняя энергия системы в состоянии 1 и 2, соответственно.

Абсолютное значение внутренней энергии системы U неизвестно, поскольку неизвестны все виды энергии движения частиц, составляющих систему. Однако в термодинамике важно знать не саму величину, а лишь ее изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия системы U связана с энтальпией H , которая также является функцией состояния

$$H = U + pV \quad (6)$$

где P - давление; V - объем системы.

Для одного моля идеального газа $H = U + RT$.

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры

$$dU = C_v dT \quad (7)$$

$$dH = C_p dT \quad (8)$$

где C_v и C_p - теплоемкость газа при постоянном объеме и постоянном давлении, соответственно. Молярные теплоемкости C_v и C_p для идеального газа связаны уравнением Майера

$$C_p - C_v = R \quad (9)$$

где R - универсальная газовая постоянная; $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$

В термодинамике работу процесса A разделяют на работу расширения $A_{\text{расп}}$ и полезную работу $A_{\text{полезн}}$.

$$A = A_{\text{расп}} + A_{\text{полезн}} \quad (10)$$

Работа расширения системы для бесконечно малого процесса

$$\delta A_{\text{расп}} = P_{\text{внешн}} \cdot dV \quad (11)$$

где $P_{\text{внешн}}$ - внешнее давление, против которого совершается расширение системы, dV - бесконечно малое изменение объема системы.

Работа расширения системы для конечного процесса равна

$$A_{\text{расп}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внешн}} \cdot dV \quad (12)$$

Если в процессе расширения $P_{\text{внешн}}$ лишь на бесконечно малую величину меньше давления газа $P_{\text{газ}}$, то такое расширение является обратимым. Работа обратимого расширения равна

$$A_{\text{обр.расп}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{газ}} \cdot dV \quad (13)$$

Пример I. Удельная теплота испарения воды при 100°C и давлении I атм равна 2255 Дж/г . Вычислить работу испарения одного моля воды при указанных условиях, а также найти изменение внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH для процесса испарения.

Решение.

Испарение воды происходит при постоянном внешнем давлении, равном I атм, т.е. $P_{\text{внешн}} = I \text{ атм}$. При испарении объем воды изменяется от объема жидкой воды $V_{\text{ж}}$ до объема пара $V_{\text{п}}$, поэтому работа расширения

$$A_{\text{расп}} = \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{п}}} P_{\text{внешн}} \cdot dV = P_{\text{внешн}} \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{п}}} dV = P_{\text{внешн}} (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$$

В данном случае объем пара гораздо больше объема жидкости, поэтому $V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{п}}$. Предполагая, что пар является идеальным газом, получим

$$A_{\text{расп}} \approx P_{\text{внешн}} \cdot V_{\text{пар}} \cdot P_{\text{пар}} = RT = 8,314 \cdot 373,15 = 3102 \text{ Дж}$$

Теплота, затраченная на испарение одного моля воды, равна

$$Q = 2255 \cdot 18,02 = 40635 \text{ Дж/моль},$$

где $18,02$ - молярная масса воды.

Изменение внутренней энергии воды в результате испарения

$$\Delta U_{\text{исп}} = U_{\text{пар}} - U_{\text{ж}} = Q - A = 40635 - 3102 = 37533 \text{ Дж/моль}.$$

Изменение энтальпии в результате испарения

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}} &= H_{\text{пар}} - H_{\text{ж}} = (U_{\text{пар}} + P_{\text{пар}} \cdot V_{\text{пар}}) - (U_{\text{ж}} + P_{\text{пар}} \cdot V_{\text{ж}}) = \\ &= \Delta U_{\text{исп}} + P_{\text{пар}} (V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}}) \approx \Delta U_{\text{исп}} + RT = 37533 + 3102 = \\ &= 40635 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, теплота, затраченная на испарение воды преимущественно идет на увеличение внутренней энергии пара по сравнению с производимой работой.

Пример 2. Один моль идеального газа расширяется обратимо и изотермически от давления 10 атм до 1 атм при температуре 300 К. Найти теплоту и работу процесса. Чему равно изменение внутренней энергии и энтальпии для указанного процесса?

Решение.

Обратимое расширение газа происходит при условии, что давление газа лишь на бесконечно малую величину превышает внешнее давление, поэтому $P_{внешн} \approx P_{газ}$ и работа обратимого расширения

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_{внешн} dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{газ} dV$$

С учетом уравнения состояния идеального газа $P V = \nu R T$ получим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R T}{V} dV = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

При постоянной температуре для газа справедлив закон Бойля-Мариотта

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Тогда
$$A = \nu R T \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,314 \cdot 300 \ln \frac{10}{1} = 5743 \text{ Дж}$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят лишь от температуры газа, поэтому для изотермического процесса

$$\Delta U = 0 \text{ и } \Delta H = 0.$$

В результате, теплота процесса

$$Q = \Delta U + A = A = 5743 \text{ Дж}.$$

Пример 3. Один моль одноатомного идеального газа находится при температуре 300 К и давлении 5 атм. В результате адиабатического расширения давление газа уменьшилось и стало равным 1 атм. Рассчитать конечную температуру газа, работу и теплоту процесса, если: а) расширение протекало обратимо; б) расширение протекало необратимо против постоянного внешнего давления 1 атм.

Решение.

а) Для обратимого адиабатического расширения газа справедливы уравнения Пуассона

$$P V^\gamma = \text{const}; T V^{\gamma-1} = \text{const}; P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}$$

где γ — отношение теплоемкостей, $\gamma = C_p / C_v$

Для одноатомного газа $C_v = 3/2 R$; $C_p = 5/2 R$; $\gamma = 5/3 = 1,667$.

Конечную температуру газа находим из условия

$$P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

или

$$5^{-0,667} \cdot 300^1 = 1^{-0,667} \cdot T_2^{1,667} \cdot T_1^{1,667}$$

Отсюда $T_2 = 157,56 \text{ К}$.

Теплота адиабатического процесса $Q = 0$, поэтому работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии газа

$$A = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1) = -3/2 R (157,56 - 300) = 1776 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии газа

$$\Delta H = \Delta U + R \Delta T = -1776 + 8,314 (-142,44) = -2960 \text{ Дж}.$$

б) Для необратимого адиабатического расширения уравнения Пуассона неприменимы, однако по-прежнему справедливо соотношение

$$A = -\Delta U$$

Работа расширения газа при постоянном внешнем давлении равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_{внешн} dV = P_{внешн} (V_2 - V_1) = P_{внешн} \left(\frac{R T_2}{P_2} - \frac{R T_1}{P_1} \right),$$

где обозначения 1 и 2 относятся к начальному и конечному состояниям газа.

Кроме того, изменение внутренней энергии идеального газа

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = 3/2 R (T_2 - T_1)$$

Поэтому

$$P_{\text{внеш}} \left(\frac{R T_2}{P_2} - \frac{R T_1}{P_1} \right) = - \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

Это уравнение позволяет рассчитать конечную температуру газа

$$8,314 \left(\frac{T_2}{1} - \frac{300}{5} \right) = -3/2 \cdot 8,314 (T_2 - 300)$$

$$\text{Отсюда } T_2 = 204 \text{ К.}$$

$$\text{Далее } \Delta U = 3/2 R (204 - 300) = -1197 \text{ Дж.}$$

$$A = - \Delta U = 1197 \text{ Дж}$$

$$\Delta H = 4U + R \Delta T = -1197 + 8,314 \cdot (-96) = -1995 \text{ Дж.}$$

Выводы: 1) В процессе адиабатического расширения газа происходит его охлаждение. Это явление широко используется в холодильной технике для охлаждения газов; 2) работа обратимого адиабатического расширения больше, чем необратимого, хотя конечное давление газа в обоих случаях одинаковое.

З а д а ч и.

1. У олова имеются две аллотропические модификации: серое и белое олово. Плотность серого и белого олова равна соответственно 5,75 и 7,28 г/см³. Какую работу производит эта система по отношению к окружающей среде, когда 1 моль белого олова превращается в серое олово при 13°C и давлении 1 атм.

2. Рассчитать работу, которая совершается при растворении 15г магния в растворе HCl: а) в закрытом сосуде; б) в открытом стакане. Растворение происходит при температуре 300 К.

3. 1 моль CaCO₃ нагрет до 880°C, при этом он разлагается. Разложение происходит в контейнере, закрытом поршнем, который выталкивается с образцом и прижимается к нему атмосферным давлением. Какая работа совершается над окружающей атмосферой при полном разложении CaCO₃? Изменение энтальпии в результате протекания реакции при этих условиях $\Delta H = 169,90 \text{ кДж/моль}$. Чему равно изменение внутренней энергии ΔU ?

4. Удельная теплота испарения этанола при температуре его кипения 78,4°C и давлении 1 атм равна 840 Дж/г. Вычислить работу

испарения одного моля этанола при этих условиях, а также найти увеличение внутренней энергии и энтальпии этанола при испарении.

5. В автоклаве находится 20 л водорода при температуре 290 К и давлении 1,2 атм. При нагревании автоклава давление в нем поднялось до 6 атм. Рассчитать: а) конечную температуру водорода; б) теплоту процесса; в) увеличение внутренней энергии и энтальпии водорода, если теплоемкость водорода $C_p = 30 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

6. Сколько теплоты требуется для нагревания 2 моль аргона от 20 до 100°C при постоянном давлении 3 атм? Какая часть тепла при этом расходуется на изменение внутренней энергии газа и на совершение работы расширения газа? Насколько увеличился объем газа?

7. Какова максимальная работа совершается при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 22,4 до 224 л при 0°C?

8. Компрессор обратимо сжимает в секунду 224 л воздуха от давления 1 до 100 атм при 25°C. Какое количество воды потребуется для охлаждения компрессора, если ее температура в водопроводе 15°C? Теплоемкость воды $C_p = 4,19 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$.

9. 5 моль двухатомного идеального газа находится при температуре 298 К и давлении 10 атм. В результате изотермического расширения давление газа уменьшилось и стало равно 1 атм. Рассчитать работу и теплоту процесса, а также изменение ΔU и ΔH , если: а) расширение протекало обратимо; б) расширение протекало необратимо против постоянного внешнего давления 1 атм.

10. 16 г кислорода, взятого при 298 К сжимает обратимо и адиабатически от 10 до 5 л. Определить конечную температуру, затраченную работу, изменение внутренней энергии и энтальпии кислорода.

11. Горючая смесь в двигателе Дизеля воспламеняется при температуре 800°C. Начальная температура смеси 70°C. Во сколько раз нужно уменьшить объем смеси при сжатии, чтобы она воспламенилась? Сжатие считать обратимым адиабатическим процессом и принять, что горючая смесь представляет собой двухатомный идеальный газ.

12. 16 г кислорода, взятого при 298 К, сжимает адиабатически от 10 до 5 л под действием постоянного внешнего давления 3 атм. Определить конечную температуру, затраченную работу, изменение

внутренней энергии и энтальпии кислорода.

13. Три моля идеального одноатомного газа адиабатически расширяются в необратимом режиме от начального давления 5 атм против постоянного внешнего давления 1 атм, а температура понижается от 350 до 275 К. Чему равна работа процесса? Каковы были бы конечные давление и температура газа, если расширение проводилось до того же конечного объема, но обратимо?

14. В баллоне при 25°C находится неизвестный газ: предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении 5 л газа до объема 6 л его температура понизилась и стала равной 4°C. Предполагая, что расширение было обратимым, определить, какой газ содержится в баллоне.

15. Для определения отношения теплоемкостей газа $C_p/C_v = \gamma$ был проведен следующий опыт. Баллон, содержащий газ при комнатной температуре и давлении 1,10 атм, был быстро открыт. В момент выравнивания давлений в баллоне и в окружающем воздухе баллон снова закрыли. После того как газ в баллоне принял комнатную температуру, давление в баллоне стало равным 1,03 атм. Найти значение γ для газа, предполагая, что расширение газа при открытии баллона было обратимым адиабатическим, а давление окружающего воздуха равно 1 атм.

16. В термически изолированной комнате объемом 27 м³ находится воздух, теплоемкость которого $C_p = 29$ Дж/моль·К. В комнате имеется небольшая щель, через которую воздух может просачиваться наружу, где давление 1 атм. Сколько тепла необходимо для нагревания комнаты от 0 до 20°C, если теплоемкость воздуха считать постоянной?

17. Один моль одноатомного идеального газа находится при температуре 298 К и давлении 1 атм. В результате обратимого политропического расширения газа, для которого справедливо соотношение $pV^2 = \text{const}$, объем увеличился в 4 раза. Нагревается или охлаждается газ при таком расширении? Найти теплоту, работу и изменение внутренней энергии для этого процесса.

18. Один моль одноатомного идеального газа обратимо совершает цикл, состоящий из трех процессов А, В и С (рис.1)

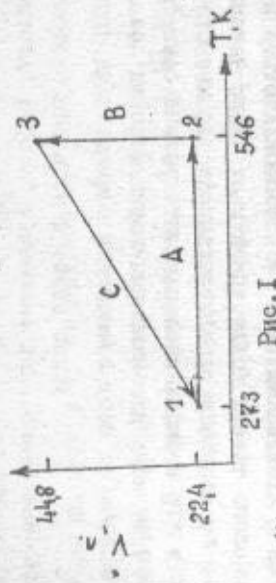


Рис.1

Укажите природу процессов А, В и С. Рассчитать теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии для каждого процесса и для цикла в целом.

19. Один моль одноатомного идеального газа обратимо совершает цикл, состоящий из трех последовательных процессов А, В и С (рис.2)

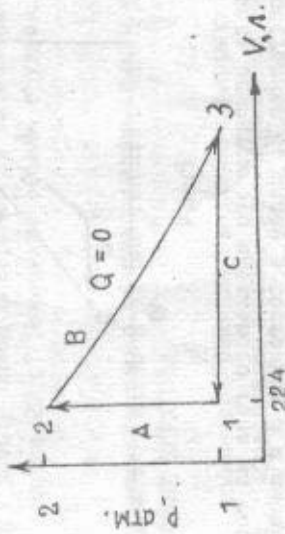


Рис.2

Назовите процессы А, В и С и рассчитайте для каждого из них работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии. Чему равны указанные величины для цикла в целом?

20. Один моль идеального одноатомного газа обратимо совершает цикл, изображенный на рис.3. Процесс А — изотермическое сжатие газа; процесс В — изобарное расширение газа; процесс С — изохорное охлаждение газа

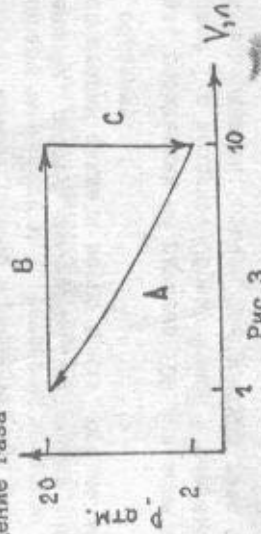


Рис.3

Рассчитать теплоту, работу, изменение внутренней энергии и эн- тальпии для каждого процесса и всего цикла.

21. Один моль двухатомного идеального газа из состояния I в состоянии 2 может перейти либо изотермически (кривая A на рис. 4) при $T = 300$ К, либо сперва адиабатически (кривая B), а затем изобарически (кривая C). Предполагая, что процессы A, B и C обратимы, рассчитать давление и температуру газа в состоянии 3. Найти работу и теплоту процесса A, а также теплоту и работу сум- марного процесса B и C. Можно ли на основании полученных величин сделать заключение, что теплота и работа не являются функциями состояния?

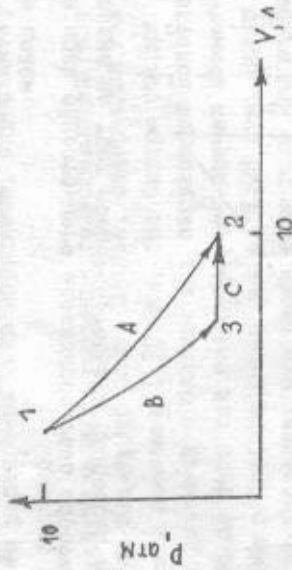


Рис. 4

22. Один моль одноатомного идеального газа из состояния I переходит в состояние 2, далее в состояние 3 и снова возвращается в исходное состояние I (рис. 5)

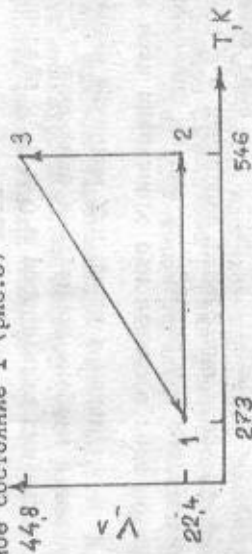


Рис. 5

Рассчитать теплоту, работу, изменение внутренней энергии и эн- тальпии каждой стадии цикла и всего цикла, предполагая что все стадии цикла обратимы.

23. Водоназ, работающий на глубине 100 м в воде с плотностью 1 г/см^3 выдыхает 1 л воздуха. Образующийся в результате пузырь поднимается к поверхности, причем температура газа остается по-

стоянной и равной 300 К. Какую работу выполняет газ в процессе подъема?

24. Объем воздуха в автомобильной шине равен 40 л. а) Какая работа потребуется, чтобы накачать шину до избыточного давления 2 атм, если атмосферное давление воздуха 1 атм, а температура 300 К? б) Какая работа необходима, чтобы ту же шину накачать до избыточного давления 2 атм, если атмосферное давление равно 0,85 атм и температура 280 К? Принять, чтобы накачка происхо- дила достаточно медленно, так что температура воздуха остается постоянной в обоих случаях.

25. Спертый певец, держащий высокую ноту в течение 20 с, выд- хает воздух, объем которого при нормальных условиях составляет 1 л. Температура и давление воздуха в зале равны соответственно 293 К и 1000 гПа. Во время пения давление в легких певца равно 1040 гПа. Какую работу певец совершает на вытеснение атмосферы при выдохе в течение 20 с? Изменение объема грудной клетки пев- ца не учитывать.

2. ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕПЛОТОВАЯ РЕАКЦИЯ. ЗАКОН ГЕССА. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА.

Суть любой химической реакции сводится к разрыву одних хими- ческих связей и образованию новых. Если суммарная энергия разры- ва связей не равна энергии, которая высвобождается при образова- нии новых химических связей, то реакция сопровождается тепловым эффектом. Тепловым эффектом реакции называется количество тепло- ты, которое выделяется или поглощается в результате реакции при выполнении следующих условий: а) температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ, т.е. реакция протекает в изотермических условиях; б) в процессе реакции система не совер- шает никакой полезной работы; в) реакция протекает при постоян- ном давлении или при постоянном объеме (объем продуктов реакции равен объему исходных веществ). При указанных условиях теплота приобретает свойства функции состояния, причем

$$Q_V = \Delta_z U \quad (14)$$

$$Q_P = \Delta_z H \quad (15)$$

где $\Delta_z U$ и $\Delta_z H$ — внутренняя энергия и энтальпия реакции.
Связь между величинами $\Delta_z U$ и $\Delta_z H$ дается уравнением

$$\Delta_z H = \Delta_z U + \Delta n RT \quad (16)$$

где Δn — изменение числа моль газов в результате реакции.

Русский ученый Гесс (1836 г.) экспериментально доказал, что энтальпия реакции не зависит от пути протекания реакции, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Это означает, что если из исходных веществ различными путями получить один и те же продукты реакции, то суммарные тепловые эффекты по всем путям будут одинаковыми.

В соответствии с законом Гесса энтальпия реакции при стандартных условиях $\Delta_z H^\circ$ равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_z H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ - \sum_j \Delta_f H^\circ \quad (17)$$

(продукты реакции) (исходные вещества)

Энтальпия реакции может быть найдена также на основании энтальпий сгорания участников реакции

$$\Delta_z H^\circ = \sum \nu_i \Delta_c H^\circ - \sum \nu_j \Delta_c H^\circ \quad (18)$$

(исходные вещества) (продукты реакции)

Значения энтальпий образования и сгорания веществ приведены в термодинамических справочниках.

Для приближенного расчета энтальпии реакции в газовой фазе можно использовать данные по энергиям химических связей

$$\Delta_z H^\circ = \sum \nu_i \xi_i - \sum \nu_j \xi_j \quad (19)$$

(исходные вещества) (продукты реакции)

где ν_i и ν_j — число связей данного типа в исходных веществах и в продуктах реакции; ξ_i и ξ_j — отвечающие им энергии

связей. Наконец, энтальпию реакции между данными веществами можно найти, комбинируя термодинамические уравнения других реакций с участником этих веществ. Последний прием часто применяют для расчета энтальпии реакций, которые протекают слишком медленно или вообще не идут.

Для расчета энтальпий реакций, протекавших в водных растворах, следует использовать справочные значения энтальпий образования ионов либо молекул растворенных веществ в водных растворах.

Зависимость энтальпии реакции от температуры описывается уравнением Кирхгофа

$$\Delta_z H^\circ(T) = \Delta_z H^\circ_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (20)$$

где ΔC_p — разность между суммой теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Уравнение Кирхгофа применяется также и для расчета энтальпии фазовых превращений при различных температурах.

При температурах выше 298 К зависимость теплоемкости вещества от температуры выражается в виде одного из двух эмпирических степенных рядов

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (21)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (22)$$

Значения коэффициентов a, b, c, c', d приведены в термодинамических справочниках. На основании уравнений (21) и (22) можно выразить функцию $\Delta C_p = f(T)$ в явном виде и выполнить интегрирование уравнения (20).

Расчеты по уравнению Кирхгофа существенно упрощаются, если воспользоваться значениями средних теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. Средняя теплоемкость вещества C_p в интервале температур 298,15 К - Т определяется как

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{298,15}^T C_p dT}{T - 298,15} \quad (23)$$

и для многих веществ дана в справочнике.

В результате уравнение Кирхгофа принимает вид

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c H^0_{298,15} + \Delta C_p(T - 298,15) \quad (24)$$

где ΔC_p — разность между суммой средних теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для расчета энтальпии реакции при абсолютном нуле 0 К используют выражение

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c H^0_{298,15} + \sum_{\text{в-во}} (H^0_{298} - H^0)_{\text{исх.}} - \sum_{\text{продукт}} (H^0_{298} - H^0)_{\text{продукт}} \quad (25)$$

Изменение (инкремент) энтальпии вещества $H^0_{298} - H^0$ равно количеству теплоты, необходимой для нагревания вещества от абсолютного нуля до $T = 298,15$ К

$$H^0_{298} - H^0 = \int_0^{298,15} c_p dT \quad (26)$$

Справочные величины $H^0_{298} - H^0$ для ряда веществ получены на основании измерений теплоемкости при низких температурах.

Пример 4. При сгорании 0,5 г карбамида $(NH_2)_2CO$ в калориметрической бомбе при температуре 25°C выделяется 5276 Дж тепла. Рассчитать энтальпию сгорания и энтальпию образования карбамида, если стандартная энтальпия образования $CO_2(\text{г})$ и $H_2O(\text{ж})$ соответственно равна: $-393,51$ и $-285,83$ кДж/моль.

Решение.

Сгорание карбамида $(NH_2)_2CO(\text{кр}) + 3/2 O_2(\text{г}) \rightarrow N_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж}) + CO_2(\text{г})$ происходит в калориметрической бомбе при постоянном объеме. Следовательно, внутренняя энергия сгорания карбамида в расчете на 1 моль при стандартных условиях равна

$$\Delta_c U^0 = Q_V = - \frac{5276}{0,5} = -60,056 = -633,470 \text{ Дж/моль}$$

Стандартная энтальпия сгорания

$$\Delta_c H^0 = \Delta_c U^0 + \Delta n R T$$

где Δn — изменение числа моль газов в результате реакции.

На основании уравнения реакции сгорания карбамида находим

$$\Delta n = (I + I) - 3/2 = 1/2 \text{ моль}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_c H^0 &= \Delta_c U^0 + 1/2 R T = -633,470 + (1/2) \cdot 8,314 \cdot 298,15 = \\ &= -632,230 \text{ Дж/моль} = -632,23 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования карбамида находим из уравнения

$$\Delta_c H^0_{(NH_2)_2CO} = [\Delta_f H^0_{(NH_2)_2CO} + \Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})}] - [\Delta_f H^0_{N_2(\text{г})} + 3/2 \Delta_f H^0_{O_2(\text{г})}]$$

По определению энтальпии образования простых веществ равна 0, т.е.

$$\Delta_f H^0_{N_2} = 0; \quad \Delta_f H^0_{O_2} = 0.$$

В результате

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0_{(NH_2)_2CO(\text{кр})} &= 2 \Delta_f H^0_{H_2O(\text{ж})} + \Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})} - \Delta_c H^0_{(NH_2)_2CO(\text{кр})} = \\ &= 2 \cdot (-285,83) + (-393,51) - (-632,23) = -332,94 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Примечание: Определение энтальпии образования органического соединения по результатам бомбовой калориметрии сгорания является основным методом получения термодинамических данных.

Пример 5. Рассчитать энтальпию реакции при стандартных условиях



используя справочные данные по энтальпиям образования и энтальпиям сгорания участников реакции.

Решение.

Из справочника находим энтальпии образования веществ:

$$\Delta_f H^0_{HOOC(\text{ж})} = -422,80 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})} = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0_{H_2C_2O_4(\text{кр})} = -826,80 \text{ кДж/моль}$$

В соответствии с законом Гесса

$$\begin{aligned} \Delta_c H^0 &= [\Delta_f H^0_{HOOC(\text{ж})} + \Delta_f H^0_{CO_2(\text{г})}] - \Delta_f H^0_{H_2C_2O_4(\text{кр})} = \\ &= (-422,80) + (-393,51) - (-826,80) = 10,49 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Энтальпию реакции можно рассчитать также и на основании справочных значений энтальпий сгорания:

$$\Delta_c H^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{кр}) = -246,02 \text{ кДж/моль}; \Delta_c H^\circ \text{HCOOH(ж)} = -256,48 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H^\circ \text{CO}_2(\text{г}) = 0.$$

Тогда

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c H^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{кр}) - [\Delta_c H^\circ \text{HCOOH(ж)} + \Delta_c H^\circ \text{CO}_2(\text{г})] = (-246,02) - (-256,48) = 10,46 \text{ кДж/моль}.$$

Следует отметить, что расчет энтальпии реакции по энтальпиям сгорания ограничен, в основном, органическими реакциями, так как понятие "энтальпия сгорания неорганического соединения" в ряде случаев не имеет ясного физического смысла. Поэтому расчет энтальпии реакции на основании энтальпий образования участников реакции является наиболее универсальным.

Пример 6. Энтальпия образования кварца SiO_2 не может быть определена непосредственно калориметрически, поскольку реакция $\text{Si}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{кр})$ не идет до конца из-за неполного сгорания кремния. Рассчитать энтальпию образования кварца на основании следующих реакций:

- $\text{Si}(\text{кр}) + 2 \text{F}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{г}); \Delta_f H^\circ = -1615 \text{ кДж/моль}$
- $\text{SiO}_2(\text{кр}) + 2 \text{F}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}); \Delta_f H^\circ = -704 \text{ кДж/моль}.$

Решение.

Над термхимическими уравнениями можно проводить следующие операции: сложение, вычитание, умножение на целый или дробный коэффициент. При этом аналогичные операции проводятся и над величинами энтальпий соответствующих реакций. В данном случае уравнение необходимой нам реакции $\text{Si}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{кр})$ можно получить, вычитая вторую реакцию из первой. Таким образом энтальпия образования кварца равна

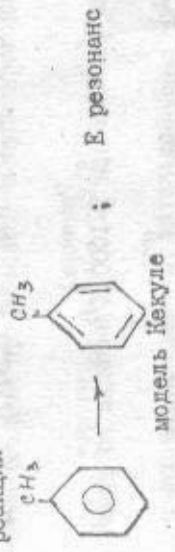
$$\Delta_f H^\circ \text{SiO}_2(\text{кр}) = \Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ = (-1615) - (-704) = -911 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 7. Рассчитать энергию резонанса толуола C_7H_8 на основании следующих данных:

- $\text{C}_7\text{H}_8(\text{ж}) + 9 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 7 \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \quad -3910$
 - $\text{C}_7\text{H}_8(\text{ж}) \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8(\text{г}); \quad 38,1$
 - $\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{г}); \quad 436,0$
 - С графит $\rightarrow \text{C}(\text{г}); \quad 715,0$
 - $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \quad -285,8$
 - С графит + $\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) \quad -393,5$
- Энергия связей: $\epsilon_{\text{C-H}} = 413,0 \text{ кДж/моль}; \epsilon_{\text{C-C}} = 345,6 \text{ кДж/моль};$
 $\epsilon_{\text{C=C}} = 610,0 \text{ кДж/моль}.$

Решение.

Под энергией резонанса толуола понимают энтальпию гипотетической газовой реакции



Энергия резонанса показывает, насколько молекула толуола с равноценными связями в кольце более прочная по сравнению с моделью, предложенной Кекуле. Если бы молекула толуола имела строение, предложенное Кекуле, то энергия диссоциации такой молекулы на атомы складывалась бы из энергии 8 связей C-H, энергии 4 связей C-C и энергии 3 связей C=C. Таким образом, энергия диссоциации такой молекулы равнялась бы

$$E_1 = 8 \cdot 413,0 + 4 \cdot 345,6 + 3 \cdot 610,0 = 6516,4 \text{ кДж/моль}.$$

С другой стороны, реальная энергия диссоциации молекулы толуола на атомы E_2



может быть найдена комбинированием термхимических уравнений (I)-(6).

$$E_2 = \Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ + 4 \Delta_f H^\circ + 7 \Delta_f H^\circ - 4 \Delta_f H^\circ - 7 \Delta_f H^\circ = (-3910) - (38,1) + 436,0 + 7715 - 4(-285,8) - 7(-393,5) = 6698,6 \text{ кДж/моль}.$$

Разность между величинами E_2 и E_1 и составляет энергию резонанса (стабилизации) молекулы толуола:

$$E_{\text{резонанс}} = E_2 - E_1 = 6698,6 - 6516,4 = 182,2 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 8. Найти энтальпию реакции синтеза аммиака при $T=1000 \text{ К}$.



Чему равна энтальпия реакции при $T = 0 \text{ К}$?

Энтальпия образования аммиака при стандартных условиях равна $-45,94 \text{ кДж/моль}$, а температурная зависимость теплоемкости участников реакции при температурах выше $298,15 \text{ К}$ следующая:

$$C_p(N H_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1});$$

$$C_p(N_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1});$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 33,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}).$$

Решение.

Энтальпию реакции при $T=1000 \text{ К}$ находим по уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H^\circ(1000\text{К}) = \Delta_r H^\circ(298\text{К}) + \int_{298}^{1000} (C_{p,N H_3} - 1/2 C_{p,N_2} - 3/2 C_{p,H_2}) dT$$

Энтальпия реакции при $T=298 \text{ К}$ в данном случае равна стандартной энтальпии образования $N H_3$, т.е. $\Delta_r H^\circ(298\text{К}) = \Delta_f H^\circ(N H_3; g) = -45940 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При подстановке соответствующих выражений для теплоемкости $N H_3$, N_2 и H_2 в уравнение Кирхгофа получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(1000\text{К}) &= -45940 + \int_{298}^{1000} [(29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2) - \\ &- 1/2(27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T) - 3/2(27,28 + 33,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2)] \cdot dT = \\ &= -45940 + \int_{298}^{1000} (-25,06 + 18,46 \cdot 10^{-3} T - 2,42 \cdot 10^{-5} T^2) dT = \\ &= -45940 - 2506(1000-298,15) + \frac{18,46 \cdot 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298,15^2) + \\ &+ 2,42 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298,15} \right) = -55689 \text{ Дж} = -55,69 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Расчет энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ(1000\text{К})$ можно провести и на осно-

вании средних теплоемкостей участников реакции в интервале $298,15 - 1000 \text{ К}$

$$\Delta_r H^\circ(1000\text{К}) = \Delta_r H^\circ(298\text{К}) + (\bar{C}_{p,N H_3} - 1/2 \bar{C}_{p,N_2} - 3/2 \bar{C}_{p,H_2})(1000-298,15)$$

Из справочника находим средние теплоемкости:

$$\bar{C}_{p,N H_3} = 45,78 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad \bar{C}_{p,N_2} = 30,65 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\bar{C}_{p,H_2} = 29,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

После подстановки численных значений имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(1000\text{К}) &= -45940 + (45,78 - 1/2 \cdot 30,65 - 3/2 \cdot 29,57)(1000-298,15) = \\ &= -55689 \text{ Дж/моль} = -55,70 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Расчет энтальпии реакции при абсолютном нуле проводим по уравнению

$$\Delta_r H^\circ(0\text{К}) = \Delta_r H^\circ(298\text{К}) + 1/2 (H_{298} - H_0) N_2 + 3/2 (H_{298} - H_0) H_2 - (H_{298} - H_0) N H_3$$

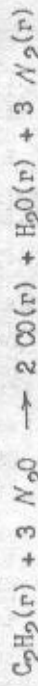
Из справочника находим инкременты энтальпии $H_{298} - H_0$ для N_2 и $N H_3$: 8470 и 10040 Дж/моль .

В результате

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(0\text{К}) &= -45940 + 1/2 \cdot 8470 + 3/2 \cdot 8470 - 10040 = -38940 \text{ Дж/моль} = \\ &= -38,94 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Этот пример показывает, что энтальпия реакции заметно зависит от температуры лишь при условии, что суммарная теплоемкость продуктов реакции значительно отличается от суммарной теплоемкости исходных веществ.

Пример 9. Рассчитать максимальную температуру, которая может быть достигнута в результате реакции



Предположить, что вода не диссоциирует на водород и кислород.

Решение.

Предполагаем, что реакция протекает в адиабатических условиях, т.е. теплота, которая выделяется в результате реакции при $T=298,15\text{К}$

полностью расходуется на нагревание продуктов реакции до максимальной температуры T .

На основании энтальпий образования участников реакции найдем энтальпию реакции при $T=298,15$ К:

$$\Delta_f H^\circ C_2H_2(g) = 226,90 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^\circ N_2O(g) = 82,42 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ CO(g) = -110,54 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^\circ H_2O(g) = -241,84 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда

$$\Delta_r H^\circ 298K = 2 \Delta_f H^\circ CO + 4 \Delta_f H^\circ H_2O - 4 \Delta_f H^\circ C_2H_2 - 3 \Delta_f H^\circ N_2O =$$

$$= 2(-110,54) + (-241,84) - 226,90 - 3 \cdot 82,42 = -937,09 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, выделяющаяся теплота $-937,09$ кДж расходуется на нагревание 2 моль CO , одного моля газообразной воды и трех моль азота от 298 К до максимальной температуры T . Уравнение теплового баланса примет вид

$$937090 = \int_{298}^T (2 C_p CO + C_p H_2O + 3 C_p N_2) dT.$$

Из справочника находим:

$$C_p CO = 28,45 + 4,184 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p H_2O = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p N_2 = 27,20 + 4,184 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Выражения для теплоемкости подставим в интеграл и получим

$$937090 = \int_{298}^T (168,5 + 31,63 \cdot 10^{-3} T - 0,59 \cdot 10^{-5} T^2) dT =$$

$$= 168,5(T - 298,15) + 15,815 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298,15^2) +$$

$$+ 0,59 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{3} - \frac{1}{298,15} \right) = -51842 + 168,5 T + 15,815 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 0,59 \cdot 10^{-5} T^3.$$

Пренебрегая членом T^3 , имеем

$$937090 = -51842 + 168,5 T + 15,815 \cdot 10^{-3} T^2$$

или

$$15,815 \cdot 10^{-3} T^2 + 168,5 T - 988932 = 0$$

Из решения квадратного уравнения без учета отрицательного корня находим: $T = 4207$ К.

Примечание: Реальная температура пламени будет гораздо ниже ввиду следующих причин: а) реакция не идет до конца и в системе устанавливается равновесие; б) возможна диссоциация воды на водород и кислород; в) часть теплоты не идет на нагрев продуктов реакции, а рассеивается в окружающем пространстве за счет излучения, теплопроводности и конвекции.



З а д а ч и.

1. Теплота сгорания бензола $C_6H_6(ж) + 7\frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 3 H_2O(ж)$ при $P=1$ ати и $T=298,15$ К равна $-3287,6$ кДж/моль. Чему равна теплота сгорания бензола при постоянном объеме и $T=298,15$ К? Можно ли в данном случае не учитывать разницу между C_p и C_v ?

2. Студент сделал следующий вывод в лабораторном журнале по калориметрии сгорания в бомбе: $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$. Поскольку в калориметрической бомбе процессы идут при постоянном объеме, то $\Delta V = 0$ и $\Delta U = \Delta H$. Объясните, почему такой вывод неверный?

3. При сгорании 1 г шавелевой кислоты $H_2C_2O_4(кр)$ в калориметрической бомбе выделяется 2790 Дж тепла при 25°C. Рассчитать величины ΔU° и ΔH° следующих процессов: а) сгорания; б) образования шавелевой кислоты при стандартных условиях. Стандартная энтальпия образования $CO_2(g)$ и $H_2O(ж)$ равна соответственно $-393,51$ и $-285,83$ кДж/моль.

4. При сжигании 0,4372 г нафталина $C_{10}H_8$ в бомбовом калориметре температура калориметра повышается на 1,707 К. Для нагревания калориметра на один градус необходимо ввести 10293 Дж тепла. Рассчитать стандартную энтальпию сгорания и образования нафталина, если $\Delta_f H^\circ CO_2(g) = -393,51$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ H_2O(ж) = -285,83$ кДж/моль.

5. При сжигании 0,608 г газообразного циклопропана в пламенном калориметре при постоянном давлении температура калориметра повысилась на 16,58 К. Для нагревания калориметра на один градус требуется 1823 Дж тепла. Чему равна энтальпия сгорания, внутренне-

ная энергия сгорания и энтальпия образования циклопропана при стандартных условиях, если $\Delta_f H^\circ \text{CO}_2(\text{г}) = -393,51$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = -285,83$ кДж/моль.

6. Вычислить энтальпии реакций при стандартных условиях, исходя из энтальпий образования:

1. $\text{CaC}_2(\text{кр}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$
2. $4 \text{NH}_3(\text{г}) + 5 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 4 \text{NO}(\text{г})$
3. $2 \text{Mg}(\text{M O}_3)_2 \rightarrow 2 \text{MgO}(\text{кр}) + 4 \text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{кр}) + 3 \text{Si O}_2(\text{кр}) + 5 \text{C}(\text{гр}) \rightarrow 3\text{Ca SiO}_3(\text{кр}) + 2\text{P}(\text{кр}, \text{бел.}) + 5 \text{CO}_2(\text{г})$.

7. Вычислить энтальпию реакции $2 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в газовой фазе на основании энтальпий образования и энтальпий сгорания участников реакции.

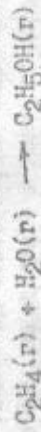
8. Теплоты сгорания аморфного углерода, графита и алмаза равны соответственно: $-409,2$; $-394,6$ и $-395,3$ кДж/моль. Рассчитать теплоту аллотропного превращения: а) аморфного углерода в графит; б) аморфного углерода в алмаз; в) графита в алмаз.

9. Рассчитать энтальпию превращения моноклинной модификации серы в ромбическую, если энтальпия сгорания моноклинной и ромбической серы соответственно равна $-297,3$ и $-296,9$ кДж/моль.

10. Стандартные энтальпии сгорания циклопропана $\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$, графита и водорода соответственно равны: $-2097,9$; $-393,51$ и $-285,83$ кДж/моль. Стандартная энтальпия образования пропена

$\Delta_f H^\circ \text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) = 20,41$ кДж/моль. Найти при стандартных условиях а) энтальпию образования циклопропана; б) энтальпию изомеризации циклопропана в пропен.

11. Вычислить по энергиям связей энтальпию реакции

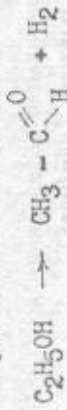


при 25°C в стандартных условиях, если энергии связей равны:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{C-H}} &= 357,7; & \epsilon_{\text{C=C}} &= 423,4; & \epsilon_{\text{C-OH}} &= 460,2; \\ \epsilon_{\text{C-N}} &= 262,8 & \text{и} & \epsilon_{\text{C-O}} &= 318,6 & \text{кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: сравнить с величиной $\Delta_f H^\circ$, найденной по энтальпиям образования участников реакции.

12. Найти энтальпию реакции в газовой фазе



при 25°C в стандартных условиях, используя данные по энергиям связей в предыдущей задаче. Ответ сравнить с величиной $\Delta_f H^\circ$, найденной по энтальпиям сгорания участников реакции.

13. На основании следующих термодинамических данных

1. $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta_f H^\circ = 44,0$ кДж/моль
2. $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ $\Delta_f H^\circ = -436,0$ кДж/моль
3. $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ $\Delta_f H^\circ = -498,3$ кДж/моль
4. $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta_f H^\circ = -571,7$ кДж/моль

рассчитать энтальпию реакции $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{г}) + \text{O}(\text{г})$ и найти энергию связи $\text{O} - \text{H}$.

14. Энтальпия образования пероксида водорода $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$ равна $-187,9$ кДж/моль. Энтальпия испарения пероксида водорода равна $52,0$ кДж/моль. При диссоциации $\text{H}_2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{OH}(\text{г})$ поглощается $214,8$ кДж/моль. Найти энтальпию образования свободного радикала OH .

15. Оценить энергию π -связи в молекуле этена C_2H_4 , если известны энергии диссоциации первой и второй связи $\text{C} - \text{H}$:

1. $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & & & \\ | & | & & & \\ \text{H} - \text{C} - \dot{\text{C}} - \text{H} & \rightarrow & \text{H} - \text{C} - \text{C} \cdot & + & \text{H}; & \Delta_f H^\circ = 410 \text{ кДж/моль} \\ | & | & | & & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
2. $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & & & \\ | & | & & & \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \cdot & \rightarrow & \text{H} - \text{C} = \text{C} & + & \text{H}; & \Delta_f H^\circ = 161 \text{ кДж/моль} \\ | & | & | & & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} \end{array}$

16. Рассчитать энтальпию образования $\text{PCl}_5(\text{кр})$ на основании следующих данных

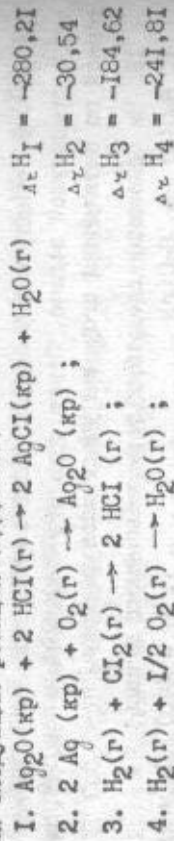
1. $2 \text{P}(\text{кр}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{PCl}_3(\text{ж})$ $\Delta_f H^\circ = -641,6$ кДж/моль
2. $\text{PCl}_3(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{кр})$ $\Delta_f H^\circ = -124,8$ кДж/моль

17. Рассчитать энтальпию образования $\text{M}_2\text{O}_5(\text{г})$ на основании следующих энтальпий реакций в газовой фазе:

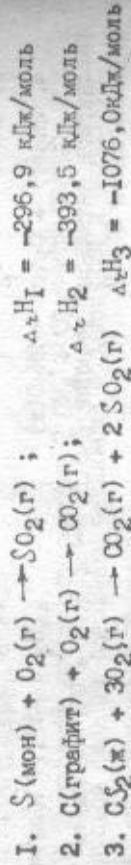
1. $2 \text{MO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MO}_2$; $\Delta_f H^\circ = -114,1$ кДж/моль
2. $4 \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_5$; $\Delta_f H^\circ = -110,2$ кДж/моль



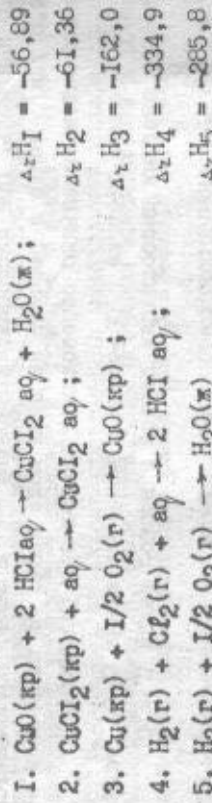
18. Найти энтальпию образования $AgCl$ (кр) на основании энтальпий следующих реакций (кДж/моль)



19. Рассчитать энтальпию образования сероуглерода C_2S_2 (ж) по следующим данным:

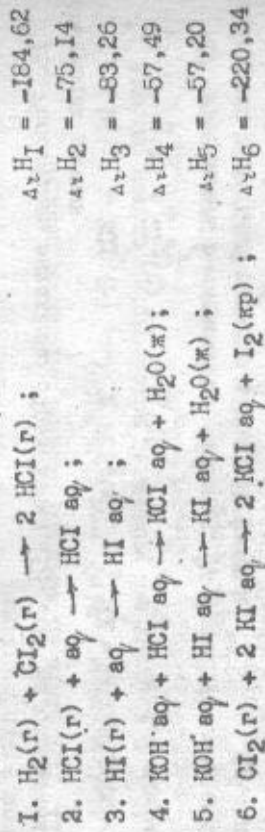


20. Рассчитать энтальпию образования $CuCl_2$ (кр) на основании энтальпий следующих реакций (кДж/моль):



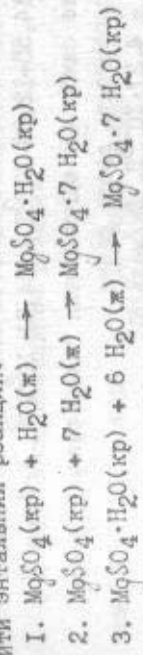
Примечание: символ аq означает, что для реакции берется большой избыток воды.

21. Рассчитать энтальпию образования HI (г) на основании энтальпий следующих реакций (кДж/моль):



22. Энтальпии нейтрализации $NaOH$ и NH_4OH соляной кислотой соответственно равны $-55,9$ и $-51,3$ кДж/моль. Чему равна энтальпия диссоциации NH_4OH , если он в водном растворе практически не диссоциирует?

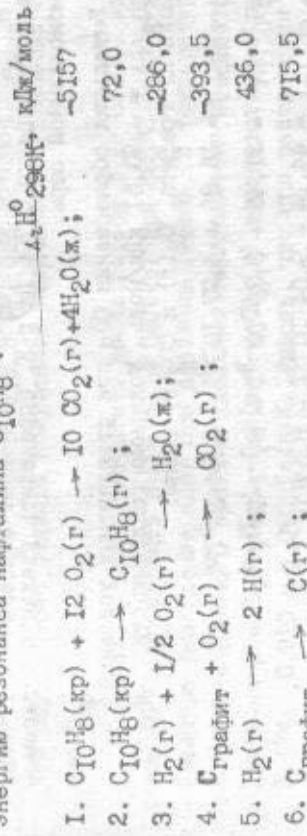
23. Энтальпии растворения $MgSO_4$ (кр), $MgSO_4 \cdot H_2O$ (кр) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (кр) соответственно равны: $-84,85$; $-55,64$ и $15,9$ кДж/моль. Найти энтальпии реакций:



24. Теплота растворения Na_2SO_3 (кр) при $18^\circ C$ равна $-11,30$ кДж/моль, а теплота гидратации этой соли с образованием кристаллогидрата $Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$ (кр) составляет $-58,16$ кДж/моль. Определить энтальпию растворения $1/2 Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$ (кр).

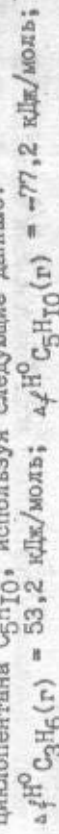
25. Стандартные энтальпии образования воды и водяного пара равны соответственно $-285,83$ и $-241,81$ кДж/моль. Чему равна энтальпия испарения воды при $25^\circ C$?

26. На основании следующих термодимических данных рассчитать энергию резонанса нафталина $C_{10}H_8$:



Энергия связей $\epsilon_{C-C} = 345,6$ кДж/моль; $\epsilon_{C-H} = 413,0$ кДж/моль;
 $\epsilon_{C=C} = 617,0$ кДж/моль.

27. Рассчитать энергию напряжения в кольце циклопропана C_3H_6 и циклопентана C_5H_{10} , используя следующие данные:



$$\Delta_f H^\circ C(\text{г}) = 715,0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^\circ H(\text{г}) = 218,0 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{s-c} = 355,6 \text{ кДж/моль}; \quad C_{c-n} = 407,9 \text{ кДж/моль}.$$

На основании полученных ответов указать, какой из циклов более прочный.

26. Вычислить количество теплоты, необходимой для нагревания 1 моля $Al_2O_3(\text{кр})$ от 298 до 1300 К, если молярная теплоемкость Al_2O_3 $C_p = 114,55 + 12,89 \cdot 10^{-3}T - 34,31 \cdot 10^{-5}T^2$, Дж/моль·К

Вычислить то же самое для одного моля газообразного азота, если молярная теплоемкость азота равна

$$C_p = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3}T, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

29. Истинная молярная теплоемкость кварца SiO_2 равна $C_p = 46,99 + 34,32 \cdot 10^{-3}T - 11,3 \cdot 10^{-5}T^2$, Дж/моль·К

Получить уравнение для вычисления теплоты, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от температуры T_1 до T_2 . Чему равна средняя теплоемкость кварца в интервале температур 298–1000 К?

30. Разница в удельной теплоте растворения 1 г моноклинной и ромбической серы при 0°C и 95,4°C равна -10,04 и -13,05 Дж/г, соответственно. Удельная теплоемкость ромбической серы в этом интервале температур 0,706 Дж/г·К. Определить удельную теплоемкость моноклинной серы.

31. Энтальпия образования CO_2 при стандартных условиях $\Delta_f H^\circ CO_2(\text{г}) = -393,51$ кДж/моль. Молярные теплоемкости C_p (Дж/моль·К) графита, $O_2(\text{г})$ и $CO_2(\text{г})$ равны:

$$C_p \text{ графит} = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$C_p O_2(\text{г}) = 31,45 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$C_p CO_2(\text{г}) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Составить уравнение зависимости энтальпии образования $CO_2(\text{г})$ от температуры и определить величину $\Delta_f H^\circ CO_2(\text{г})$ при $T=1000$ К.

32. Составить уравнение температурной зависимости энтальпии реакции



и определить энтальпию реакции при 1000 К, используя справочные данные по энтальпиям образования при стандартных условиях и тем-

пературную зависимость теплоемкости участников реакции, чему равна энтальпия реакции при абсолютном нуле?

33. Рассчитать энтальпию реакции $2 CH_4(\text{г}) + CO_2(\text{г}) \rightarrow CH_3COCH_3(\text{г}) + H_2O(\text{г})$

при 500 К, используя справочные данные по энтальпиям образования при стандартных условиях и температурную зависимость теплоемкости участников реакции. Найти энтальпию реакции при абсолютном нуле.

34. Вычислить энтальпию реакции



при $T=1000$ К, исходя из справочных данных по энтальпиям образования при стандартных условиях и температурной зависимости теплоемкости участников реакции. Чему равна энтальпия реакции при абсолютном нуле?

35. Рассчитать энтальпию испарения воды при 150°C, если энтальпия испарения при 25°C равна 44,02 кДж/моль, а молярная теплоемкость воды и водяного пара равна:

$$C_p H_2O(\text{ж}) = 39,02 + 76,64 \cdot 10^{-3}T + 11,96 \cdot 10^{-5}T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p H_2O(\text{пар}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^{-5}T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Оценить критическую температуру воды, при которой $\Delta_{\text{исп}} H = 0$. Чем обусловлено отличие полученной величины от справочного значения $T_{\text{кр}} = 647$ К.

36. Сколько нужно затратить тепла, чтобы 1 кг $CaCO_3$, взятый при 25°C, превратить в $CO_2(\text{г})$ и $CaO(\text{кр})$ при 885°C (при этой температуре разложение идет при давлении 1 атм). В температурном интервале 25–885°C средние удельные теплоемкости при постоянном давлении для $CaCO_3(\text{кр})$, $CaO(\text{кр})$ и $CO_2(\text{г})$ соответственно равны 1,134; 0,910 и 1,090 Дж/г·К. Учить, что при растворении 1 моля CaO в одномолярном растворе HCl при 25°C и $P=1$ атм выделяется 193,30 кДж тепла, а при растворении в той же кислоте 1 моля $CaCO_3$ выделяется 15,02 кДж тепла.

37. Предполагая, что сгорание этана в ракетном двигателе происходит адиабатически, вычислить температуру газов CO_2 и H_2O на выходе ракетного двигателя, если окислителем является чистый кислород.

38. Оценить приблизительно максимальную температуру реакции рекомбинации $H + H \rightarrow H_2$. Энтальпия образования атомарного водорода при $25^\circ C$ в стандартных условиях равна 218 кДж/моль .

39. Вычислить максимальную температуру пламени в каждом случае:

- горение водорода на воздухе;
- горение водорода в чистом кислороде;
- горение метана на воздухе;
- горение C_2H_2 в кислороде;
- горение водорода во фторе;
- сгорание B_2H_6 в кислороде до BO .

Можно принять, что воздух состоит из 20% объема O_2 и 80% об. N_2 .

3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Второй закон термодинамики позволяет предсказать направление процесса при заданных условиях. В отличие от первого второй закон термодинамики не носит всеобщий характер, и применим лишь к системам, состоящим из большого числа частиц. Открытию второго закона предшествовало изобретение тепловых машин — устройств, которые могут превращать теплоту в работу. Примером тепловой машины является двигатель внутреннего сгорания, который превращает теплоту сгорания топлива в работу. Оказалось, что теплоту сгорания топлива Q_1 нельзя полностью превратить в работу A . Часть теплоты Q_2 неизбежно теряется на нагрев окружающей среды. Коэффициент полезного действия тепловой машины

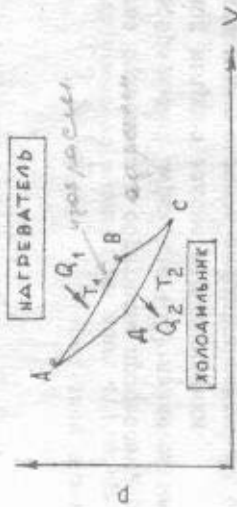
$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < 1 \quad (27)$$

Таким образом, теплоту нельзя полностью превратить в работу. С другой стороны, работу можно полностью превратить в теплоту. В этом заключается принципиальное отличие теплоты от работы.

Одна из формулировок второго закона утверждает: невозможно построить вечный двигатель второго рода, т.е. такую машину, которая работала бы за счет охлаждения одного тела без каких-либо изменений в окружающей среде.

В тепловых машинах определенное количество какого-либо вещества, называемое рабочим телом, совершает циклическую последователь-

ность процессов, периодически возвращаясь в исходное состояние. Простейшим циклическим процессом является цикл Карно. Это обратимый цикл, состоящий из четырех процессов: изотермического расширения идеального газа при температуре T_1 (кривая AB), где происходит поглощение теплоты Q_1 , взятой у нагревателя при той же температуре; адиабатического расширения BC ; изотермического сжатия при температуре T_2 (кривая CD), где газ отдает теплоту Q_2 холодильнику (некоторому телу с постоянной температурой T_2); адиабатическому сжатию DA .



Цикл Карно

Коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно зависит от разности температур, между которыми работает тепловая машина

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (28)$$

При проведении цикла в прямом направлении тепловая машина является источником работы A по отношению к окружающей среде. Если же цикл Карно проводить в обратном направлении $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$, то здесь, наоборот, окружающая среда производит работу A над тепловой машиной. При этом теплота Q_2 поглощается газом у тела с низкой температурой T_2 и в виде теплоты $Q_1 = Q_2 + A$ передается нагревателю при высокой температуре T_1 . Обратный цикл Карно дает схему действия холодильной машины (теплового насоса). Стояние Q_2/A называется холодильным коэффициентом. Для обратной тепловой машины

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (29)$$

На основании анализа работы тепловых машин было установлено, что для обратимых процессов отношение Q/T обладает свойствами функции состояния, хотя сама теплота Q не является функцией

состояния. Отношение

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{обр} = dS \quad (30)$$

является полным дифференциалом энтропии.

Для необратимых процессов отношение Q/T не является функцией состояния, причем

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{необр} < \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{обр} \quad (31)$$

В общем случае

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (32)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства — к необратимым. Выражение (32) является математической формулировкой второго закона термодинамики.

Основной формулой для расчета энтропии различных обратимых процессов является выражение (30). Изменение энтропии для конечного процесса при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 равно

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (33)$$

Если обратимый процесс протекает при постоянной температуре (давление, испарение, сублимация, твердофазное превращение, изотермическое расширение газа), то

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \quad (34)$$

Для нагревания вещества при постоянном давлении теплота бесконечно малого процесса $\delta Q = C_p dT$, поэтому изменение энтропии вещества при нагревании его от температуры T_1 до T_2 равно

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (35)$$

Если же нагревание происходит при постоянном объеме, то $\delta Q = C_v dT$, где C_v — теплоемкость при постоянном объеме. Тогда изменение энтропии равно

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (36)$$

Для идеального газа $\delta Q = C_v dT + P dV$. Поэтому при переходе газа из начального состояния (P_1, V_1, T_1) в конечное (P_2, V_2, T_2)

$$\Delta S = n \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = n \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (37)$$

где n — число моль газа.

Если теплоемкость газа не зависит от температуры, то

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = n \left(C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) \\ &= n \left(C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1} \right) \end{aligned} \quad (38)$$

Для расчета энтропии необратимых процессов $\Delta S_{необр}$ выражение (30) неприменимо. В этом случае переход из начального в конечное состояние можно мысленно осуществить через ряд последовательных обратимых стадий, для которых можно рассчитать соответствующие изменения энтропии $\Delta S_1, \Delta S_2$ и т.д. В связи с тем, что энтропия является функцией состояния, ее изменение не зависит от того, обратимо или необратимо совершался процесс. Поэтому

$$\Delta S_{необр} = \sum \Delta S_{i,обр} \quad (39)$$

Образование идеального раствора (газового, жидкого или твердого) при постоянной температуре сопровождается увеличением энтропии

$$\Delta S_{смеш} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (40)$$

где n_i — число моль i -го компонента; x_i — мольная доля i -го компонента.

Пример 10. В домашнем холодильнике поддерживается температура 0°C , а в комнате, где он стоит, температура 25°C . В результате несовершенной теплоизоляции из комнаты в холодильник за сутки проникает $8 \cdot 10^6$ Дж тепла. Эта теплота должна быть уделена из хо-

холодильника, чтобы поддерживать в нем температуру 0°C . Какое минимальное количество электроэнергии потребовалось бы для работы холодильника, если бы он был идеальной холодильной машиной Карно? Какое количество тепла отдает холодильник в комнату за сутки? Чему равна стоимость электроэнергии, потребляемой холодильником за сутки, если его не открывают?

Решение.

Холодильный коэффициент Q_2/A показывает, во сколько раз количество теплоты Q_2 , снимаемое у охлаждаемого тела при температуре T_2 , превышает работу A , затраченную холодильником на перенос теплоты Q_2 к нагревателю (комнате) при температуре T_1 . Для идеальной холодильной машины Карно

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\text{Отсюда} \quad A = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \cdot Q_2$$

В данном случае: $T_1 = 298,15 \text{ K}$; $T_2 = 273,15 \text{ K}$; $Q_2 = 8 \cdot 10^6 \text{ Дж}$.

В результате $A = \frac{(298,15 - 273,15)}{273,15} \cdot 8 \cdot 10^6 = 732200 \text{ Дж}$

Работу A совершает компрессор холодильника за счет подводимой навне электроэнергии.

Количество теплоты Q_1 , которое передает холодильник в комнату, $Q_1 = A + Q_2 = 732200 + 8000000 = 8732200 \text{ Дж}$.

Таким образом, в результате работы холодильника температура в теплоизолированной комнате должна повышаться.

Холодильный коэффициент реальной холодильника примерно в два раза ниже, чем идеальной холодильной машины Карно. Поэтому затраты электроэнергии будут в два раза выше и составят $2 \cdot 732000 = 1464400 \text{ Дж} = 0,4068 \text{ кВт}\cdot\text{час}$. Так как стоимость одного киловатт-часа энергии равна 4 коп, то работа холодильника "самого на себя" обходится примерно в 2 коп за сутки. Если же холодильником приходится пользоваться (т.е. открывать его), то затраты энергии возрастают примерно в 10 раз.

Пример 11. Энтропия жидкого этанола $\int_{298}^{160} \frac{160}{T} dT = 160 \ln \frac{160}{298} \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Энтропия испарения этанола при температуре $78,4^{\circ}\text{C}$ равна $38,70 \text{ Дж/моль}$. Теплоемкость жидкого и паробразного этанола равна $C_p(\text{ж}) = 35,2 + 0,4948 T$, $\text{Дж/моль}\cdot\text{K}$. $C_p(\text{пар}) = 19,07 + 0,2127 T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9} T^3$, $\text{Дж/моль}\cdot\text{K}$. Рассчитать энтропию паробразного этанола при $T=400 \text{ K}$ и $P=1 \text{ атм}$.

Решение.

Переход $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}; 298,15\text{K}; 1 \text{ атм}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{пар}; 400\text{K}; 1 \text{ атм})$ можно осуществить в результате следующих процессов:

- 1) Нагревание жидкого спирта от $298,15 \text{ K}$ до температуры кипения $T = 78,4 + 273,15 = 351,55 \text{ K}$,
- 2) испарение спирта при $T = 351,55 \text{ K}$ и $P=1 \text{ атм}$;
- 3) нагревание паров спирта от $351,55 \text{ K}$ до 400 K .

Соответствующие изменения энтропии равны:

$$\Delta S_1 = \int_{351,55}^{298,15} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = \int_{351,55}^{298,15} \frac{(-35,2 + 0,4948T)}{T} dT = 20,62 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{A_{\text{исп}}}{T} = \frac{38700}{351,55} = 110,08 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{351,55}^{400} \frac{C_p(\text{пар})}{T} dT = \int_{351,55}^{400} \frac{(19,07 + 0,2127T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9} T^3)}{T} dT = 10,94 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

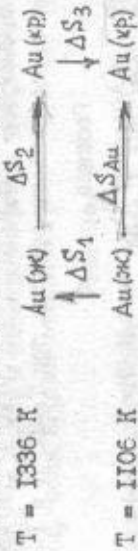
В результате энтропия паробразного этанола при $T=400 \text{ K}$ и $P=1 \text{ атм}$ равна

$$S^0(\text{пар}; 400\text{K}; 1 \text{ атм}) = S^0(\text{ж}; 298,15\text{K}; 1 \text{ атм}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 160,67 + 20,62 + 110,08 + 10,94 = 302,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Пример 12. Температура плавления золота 1063°C ; энтропия плавления $12,76 \text{ Дж/моль}$. Теплоемкость C_p твердого и жидкого золота соответственно равна $20,92$ и $29,29 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Чему равна энтропия кристаллизации золота при температуре на 230° ниже точки плавления? Найти изменение энтропии окружающей среды при затвердевании переохлажденного золота. Рассчитать также общее изменение энтропии.

Решение.

Кристаллизация переохлажденного золота является необратимым процессом. Энтропия этого процесса можно найти как сум- му энтропий по равновесному пути между жидким и твердым золотом при температуре $1063-230 = 833^\circ\text{C} = 1106\text{ K}$.



Из схемы видно, что $\Delta S_{\text{Au}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

где ΔS_1 — изменение энтропии жидкого золота при нагревании от 1106 до 1336 K; ΔS_2 — изменение энтропии для равновесной кристал- лизации золота при $T=1336\text{ K}$; ΔS_3 — изменение энтропии твердого золота при охлаждении от 1336 до 1106 K.

В данном случае

$$\Delta S_1 = \int_{1106}^{1336} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = \int_{1106}^{1336} \frac{29,29}{T} dT = 29,29 \ln \frac{1336}{1106} = 5,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{-12760}{1336} = -9,55 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{1336}^{1106} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT = \int_{1336}^{1106} \frac{20,92}{T} dT = 20,92 \ln \frac{1106}{1336} = -3,95 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

В результате

$$\Delta S_{\text{Au}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 5,53 - 9,55 - 3,95 = -7,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Теплоту Q , которая выделяется в результате необратимого зат- вердевания золота, можно обратным образом передать окружающей среде. Поэтому изменение энтропии окружающей среды равно

$$\Delta S_{\text{ср}} = \frac{Q}{T}$$

Теплоту Q рассчитаем на основании уравнения Кирхгофа

$$Q = \Delta \text{крист}^{1106\text{K}} = \Delta \text{крист}^{1336\text{K}} + \int_{1336}^{1106} (C_p(\text{тв}) - C_p(\text{ж})) dT =$$

$$= -12760 + (-6,37)(1106-1336) = -10835 \text{ Дж}$$

Следовательно, окружающая среда поглощает 10835 Дж тепла.

$$\Delta S_{\text{ср}} = \frac{10835}{1106} = 9,80 \text{ Дж/К}$$

Общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропий системы и окружающей среды

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_{\text{Au}} + \Delta S_{\text{ср}} = -7,97 + 9,80 = 1,83 \text{ Дж/К}$$

Пример 13. Литровый сосуд, содержащий азот при 1 атм и 25°C , присоединен грубой с краном к трехлитровому сосуду, содержащему CO_2 при 2 атм. Кран открывают и газы смешиваются. Найти изменение энтропии для этого самопроизвольного процесса.

Решение.

Увеличение энтропии при смешении различных газов в изотерми- ческих условиях равно

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum n_i \ln x_i$$

где n_i — число моль i -го газа; x_i — мольная доля i -го газа.

На основании закона состояния идеального газа

определим число моль N_2 и CO_2

$$n_{N_2} = \frac{101325 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 4,088 \cdot 10^{-2} \text{ моль}; \quad 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-3} = 11 = 0,001 \cdot 11$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{2 \cdot 101325 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} = 24,526 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Мольная доля азота в смеси

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{\text{CO}_2}} = \frac{4,088 \cdot 10^{-2}}{4,088 \cdot 10^{-2} + 24,526 \cdot 10^{-2}} = 0,1429$$

Мольная доля CO_2 в смеси

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{N_2} = 1 - 0,1429 = 0,8571$$

После подстановки численных значений находим:

$$\Delta \text{ смещ } S = -8,314(4,088 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 0,1429 + 24,526 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 0,8571) = 0,976 \text{ Дж/К.}$$

З а д а ч и.

VI. Идеальная тепловая машина, работающая по циклу Карно, совершает за один цикл работу 80 кДж. Температура термостатов соответственно равна 100 и 0°C. Найти: а) количество теплоты, получаемым рабочим телом за один цикл от нагревателя; б) количество теплоты, передаваемое за каждый цикл холодильнику; в) к.п.д. цикла.

VI.2. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно. Определить к.п.д. цикла, если известно, что за один цикл произведена работа 5 кДж и холодильнику передано 25 кДж тепла.

3. Какое количество электроэнергии потребуется домашнему холодильнику для превращения в лед 1 кг воды при 0°C. Температура воздуха в комнате, где стоит холодильник, равна 20°C. Энтальпия плавления льда 6,02 кДж/моль. Чему равно количество теплоты, которое поступит в окружающий воздух?

Примечание: Холодильный коэффициент домашнего холодильника в 2 раза меньше, чем для идеальной холодильной машины Карно. Поэтому реальные затраты энергии будут в два раза выше, чем для идеальной холодильной машины.

4. Идеальная холодильная машина Карно передает тепло от холодильника с водой при 0°C кипятивнику при 100°C. Какое количество воды надо заморозить в холодильнике, чтобы превратить в пар 3 кг воды в кипятивнике? Энтальпия плавления льда и испарения воды соответственно равны 6,02 и 40,30 кДж/моль.

5. Один моль одноатомного идеального газа совершает в тепловой машине цикл Карно между тепловыми резервуарами с температурами 127 и 27°C. Наибольший объем газа в ходе цикла равен 5 л, а наибольший — 20 л. Какую работу совершает машина за один цикл? Сколько тепла берет она от высокотемпературного резервуара за один цикл? Сколько тепла поступает за цикл в низкотемпературный резервуар?

VI.6. Тепловой насос (холодильная машина) работает обратимо между 0°C и температурой t . Она потребляет энергию 1000 Дж и отдает в окружающую среду 10 000 Дж. Чему равна температура t ? Определить теплоту, которую отнимает холодильная машина от охлад-

даемого тела при температуре 0°C.

7. Идеальная тепловая машина работает по циклу Карно. Она получает от нагревателя количество теплоты Q_1 при температуре 900 К, совершает работу A и отдает часть теплоты Q_2 холодильнику при температуре 300 К. Тепловая машина приводит в действие подъемный механизм, в котором за счет трения между блоком и шкивом выделяется теплота при температуре 300 К. На преодоление трения затрачивается 10% работы A . Суточная теплота, которая поступает в окружающую среду от тепловой машины и за счет трения в подъемном механизме равна 60 000 Дж в течение цикла.

а) Чему равны величины Q_1 , Q_2 и A ? б) Рассчитать изменение в течение цикла для системы "тепловая машина + подъемный механизм".

8. Холодильная машина по производству льда работает между температурами 0 и 25°C. Она замораживает воду, взятую при 0°C. За 8 часов работы было получено 100 кг льда и при этом в окружающую среду при 25°C выделилось 40 000 кДж. Какое количество электроэнергии необходимо для работы холодильной машины? Сколько электроэнергии понадобится бы для работы идеальной холодильной машины для получения такого же количества льда? Энтальпия плавления льда 6013 Дж/моль.

9. Сколько Джоулей тепла нужно отнять из воздуха в комнате размером 10 x 5 x 3 м³, чтобы понизить температуру на 20 К? Какова должна быть мощность бытового кондиционера, чтобы продолжительность охлаждения nepřевышала 30 минут? Начальная температура воздуха в комнате 35°C. Температура воздуха на улице 25°C. Воздух можно рассматривать как идеальный газ. Среднее значение холодильного коэффициента кондиционера равно 3. При охлаждении воздуха в комнате давление сохраняется постоянным за счет притока наружного воздуха и равно 1 атм. Какое количество тепла передаст кондиционер воздуху на улице?

10. Какое наименьшее количество электроэнергии потребуется холодильнику, чтобы получить 1 кг льда при -5°C из воды, взятой при 16°C. Температура воздуха в комнате 20°C. Теплоемкость воды и льда равны соответственно 75,3 и 36,2 Дж/моль·К. Энтальпия плавления льда 6,01 кДж/моль. Холодильный коэффициент домашнего холодильника в 2 раза меньше, чем для идеальной холодильной машины Карно.

$$\int_{273,15}^{298,15} (4,20 + 2,95 \cdot 10^{-5} K) dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{273,15} + \int_{298,15}^{298,15} \frac{C_p \text{жид}}{T} dT$$

Энтродпия реакции $\Delta_r S^\circ$ при температуре 298,15 К может быть найдена на основании справочных значений абсолютных энтропий участников реакции с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_j S_j^\circ (\text{продукты}) - \sum \nu_i S_i^\circ (\text{исходные вещества}) \quad (44)$$

Энтродпия реакции при других температурах равна

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad (45)$$

где $\Delta_r C_p$ — разность между суммой теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример 14. Вычислить энтропию пропана при стандартных условиях ($T=298,15$ К; $P=1$ атм) на основании следующих данных:

T, К	15	20	30	40	50	60	70
C_p , Дж/моль·К	2,761	6,653	15,73	25,10	32,47	39,08	45,06
T	80	100	120	140	160	180	200
C_p	50,38	84,98	85,98	87,32	88,91	90,92	93,51
T	256,4	272,4	294,3	298,15			
C_p	65,44	67,74	74,60	75,04			

Пропан плавится при 85,5 К, энтальпия плавления 3523 Дж/моль. Температура кипения пропана 231 К, энтальпия испарения 18774 Дж/моль.

Решение.

Для расчета энтропии необходимо дополнительно знать теплоемкость кристаллического и жидкого пропана при температуре плавления 85,5 К, а также теплоемкость жидкости и пара при нормальной температуре кипения 231 К. Эти величины приближенно находим линейной экстраполяцией:

$$C_p(\text{кр}; 85,5\text{К}) = 50,38 + \frac{50,38 - 45,06}{80 - 70} (85,5 - 80) = 53,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C_p(\text{ж}; 85,5\text{К}) = 84,98 - \frac{(85,98 - 84,98)}{120 - 100} (100 - 85,5) = 84,26 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C_p(\text{ж}; 231\text{К}) = 96,52 + \frac{(96,52 - 93,51)}{220 - 200} (231 - 220) = 98,16 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$C_p(\text{г}; 231\text{К}) = 65,44 - \frac{(67,74 - 65,44)}{272,4 - 256,4} (256,4 - 231) = 61,79 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Необходимо отметить, что теплоемкость C_p претерпевает разрыв в точках фазовых превращений, причем теплоемкость жидкости в точке плавления обычно превышает теплоемкость кристаллов, а теплоемкость пара при температуре кипения всегда ниже теплоемкости жидкости.

Энтродпия пропана при стандартных условиях равна

$$S_{298,15}^\circ = \int_0^{298,15} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{298,15} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{298,15} \frac{C_p(\text{г})}{T} dT$$

Для расчета интегралов нужно знать зависимость $C_p = f(T)$ в аналитическом виде для каждой фазы, либо воспользоваться методом численного интегрирования. Для расчета интегралов методом трапеций находим отношение C_p/T при различных температурах (табл. I.);

Таблица I
Термодинамические свойства пропана.

T, К	C_p , Дж/моль·К	C_p/T , Дж/моль·К ²	$\int S_T^\circ$, Дж/моль·К
15	2,761	0,1841	0,9203
20	6,653	0,3327	2,2123
30	15,73	0,5243	6,4973
40	25,10	0,6275	12,256
50	32,47	0,6494	18,641
60	39,08	0,6513	25,144
70	45,06	0,6437	31,619
80	50,38	0,6298	37,987
85,5(кр)	53,31	0,6235	41,433
85,5(ж)	84,26	0,9855	82,638

T, K	C_p , Дж/моль·К	C_p/T , Дж/моль·K ²	S^0 , Дж/моль·К
100	84,98	0,8498	96,944
120	85,98	0,7165	111,61
140	87,32	0,6237	125,01
160	88,91	0,5557	136,80
180	90,92	0,5051	147,41
200	93,51	0,4676	157,14
220	96,52	0,4387	166,20
231(ж)	98,18	0,4250	170,95
231(т)	61,79	0,2675	262,22
26,4	65,44	0,2552	258,86
2,4	67,74	0,2487	262,69
3	74,60	0,2535	268,39
298,15	75,04	0,2517	269,37

Интеграл $\int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{C_p(l)}{T} dT$ равен энтропии кристаллического пропана

в точке плавления. Его можно представить в виде суммы

$$\int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{C_p(l)}{T} dT = \int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \int_{T_0}^{T_{пл}} \frac{C_p(l)}{T} dT$$

Энтропия кристалла при самой низкой температуре измерений T=15 К можно найти, предполагая, что при T < 15 К для кристалла соблюдается закон "Т-кубов" Дебая

$$C_p = A \cdot T^3$$

где A — постоянная, характерная для каждого вещества.

$$S_{15K}^0 = \int_0^{15} \frac{C_p(l)}{T} dT = \int_0^{15} \frac{A T^3}{T} dT = \frac{A T^3}{3} \Big|_0^{15} = \frac{C_p(15K)}{3}$$

Таким образом

$$S_{15K}^0 = \frac{C_p(15K)}{3} = \frac{2,761}{3} = 0,9203 \text{ Дж/моль·К}$$

Энтропия кристалла при T=20 К находим как сумму

$$S_{20K}^0 = S_{15K}^0 + \frac{(C_p/T)_{15K} + (C_p/T)_{20K}}{2} (20 - 15) = 0,9203 + \frac{(0,1841 + 0,3327)(20 - 15)}{2} = 2,2123 \text{ Дж/моль·К}$$

Аналогичным образом вычисляем энтропию и при других температурах. В итоге, энтропия кристалла в точке плавления равна

$$S_{(ж; 85,5K)}^0 = S_{15K}^0 + \frac{[(C_p/T) + (C_p/T)_{20K}](20-15)}{2} + \frac{[(C_p/T)_{20K} + (C_p/T)_{30K}](30-20)}{2} + \dots + \frac{[(C_p/T)_{80K} + (C_p/T)_{85,5K}](85,5-80)}{2} + \frac{(0,1841 + 0,3327)(20-15)}{2} + \frac{(0,3327 + 0,5243)(30-20)}{2} + \dots + \frac{(0,6299 + 0,6235)(85,5-80)}{2} = 41,433 \text{ Дж/моль·К}$$

Энтропия жидкости в точке плавления равна

$$S_{(ж; 85,5K)}^0 = S_{(ж; 85,5K)}^0 + \frac{\Delta_{пл}H}{T_{пл}} = 41,433 + \frac{3523}{85,5} = 82,638 \text{ Дж/моль·К}$$

Энтропия жидкости при температуре кипения равна

$$S_{(ж; 231K)}^0 = S_{(ж; 85,5K)}^0 + \int_{85,5}^{231} \frac{C_p(ж)}{T} dT = S_{(ж; 85,5K)}^0 + \frac{[(C_p/T)_{85,5} + (C_p/T)_{100}](100-85,5)}{2} + \dots + \frac{[(C_p/T)_{220K} + (C_p/T)_{231K}](231-220)}{2} = 82,638 + \frac{(0,9855 + 0,4250)(100-85,5)}{2} + \dots + \frac{(0,4367 + 0,4250)(231-220)}{2} = 170,951 \text{ Дж/моль·К}$$

Энтропия паробразного пропана в точке кипения

$$S_{(г; 231K)}^0 = S_{(ж; 231K)}^0 + \frac{\Delta_{исп}H}{T_{кип}} = 170,951 + \frac{18774}{231} = 252,224 \text{ Дж/моль·К}$$

Энтропия пропана при T=298,15 К и P=1 атм равна

$$S^{\circ}(g; 298,15\text{K}) = S^{\circ}(g; 231\text{K}) + \int_{231}^{298,15} \frac{C_p(g)}{T} dT = S^{\circ}(g; 231\text{K}) + \frac{[C_p(T) 231\text{K} + (C_p(T) 256,4\text{K})]}{2} + \dots + \frac{[C_p(T) 294,3 + (C_p(T) 298,15)]}{2}$$

$$(298,15-294,3) = 252,224 + \frac{0,2575 \cdot 0,2552}{2} (256,4-231) + \dots + \frac{(0,2535 + 0,2517)}{2} (298,15-294,3) = 269,37 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Справочное значение энтропии пропана при стандартных условиях равно 269,91 Дж/моль·К. Оно является более точным по сравнению с найденным, поскольку для расчета берут большее количество экспериментальных значений теплоемкости (обычно через 3-5 градусов), а также применяют более точный метод численного интегрирования — метод Симпсона.

Пример 15. Рассчитать энтропию реакции $1/2 \text{H}_2(g) + 3/2 \text{H}_2(g) \rightarrow \text{N}_2(g)$ при температурах 298,15 и 1000 К, если справочные значения энтропий участников реакции при T=298,15 К и P=1 атм равны:

$$S^{\circ}_{\text{NH}_3} = 192,66 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \quad S^{\circ}_{\text{H}_2} = 191,50 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \text{ Зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнениями:}$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$$

$$C_p(\text{N}_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27,28 + 33,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$$

Решение.

Энтропия реакции при T=298,15 К равна

$$\Delta_r S^{\circ}(298,15\text{K}) = S^{\circ}_{\text{NH}_3} - (1/2 S^{\circ}_{\text{H}_2} + 3/2 S^{\circ}_{\text{H}_2}) = 192,66 - (1/2 \cdot 191,50 + 3/2 \cdot 130,52) = -98,87 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Энтропия реакции отрицательна, что обусловлено уменьшением числа молей газа в результате реакции.

Энтропия реакции при T=1000 К находим по уравнению

$$\Delta_r S^{\circ}(1000\text{K}) = \Delta_r S^{\circ}(298,15\text{K}) + \int_{298,15}^{1000} \frac{[C_p(\text{NH}_3) - (1/2 C_p(\text{H}_2) + 3/2 C_p(\text{H}_2))] dT}{T}$$

При подстановке соответствующих выражений для теплоемкости NH_3 , N_2 и H_2 получим

$$\Delta_r S^{\circ}(1000\text{K}) = -98,87 + \int_{298,15}^{1000} \frac{(-25,06 + 18,46 \cdot 10^{-3} T - 2,42 \cdot 10^{-5} T^2)}{T} dT = -117,48 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Задачи.

1. Вычислить энтропию CO_2 при стандартных условиях (T=298,15К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	15	25	50	75	100	125	150
C_p , Дж/моль·К	2,928	9,205	25,94	34,73	39,33	44,35	48,12
T, К	175	200	225	250	275	300	
C_p	51,04	25,00	29,30	32,74	35,33	37,28	

Температура сублимации диоксида углерода при P=1 атм равна 194,7 К, энтальпия сублимации 25 230 Дж/моль.

2. Вычислить энтропию аммиака при стандартных условиях (T=298,15 К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	15	25	50	75	100	125	150
C_p , Дж/моль·К	0,836	3,347	11,30	18,41	25,94	32,64	38,49
T, К	175	200	225	235	243	253	273
C_p	44,77	52,30	53,97	54,81	34,39	34,60	34,81
T, К	283	293	303				
C_p	35,27	35,52	35,77				

Аммиак плавится при T=195,4 К, энтальпия плавления 5657 Дж/моль.

Температура кипения аммиака 239,7 К, энтальпия испарения 23351 Дж/моль.

3. Вычислить энтропию воды при стандартных условиях (T=298,15К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	10	40	80	120	160	200	240
C_p , Дж/моль·К	1,674	6,276	13,39	19,25	23,01	28,03	33,05
T, К	260	293	313				
C_p	36,82	75,73	75,31				

Лед плавится при T=273,15 К, энтальпия плавления льда 6015 Дж/моль.

4. Вычислить энтропию метана при стандартных условиях (T=298,15 К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	15	20	30	40	50	60	70	80
C _p , Дж/моль·К	9,832	43,93	24,48	29,08	32,64	35,56	38,07	40,79

T, К 90 100 110 203 223 263 303
C_p 43,30 56,48 56,90 29,46 30,92 33,72 36,36
У твердого метана имеется фазовое превращение при T=20,4 К, энтропия плавления равна 76 Дж/моль. При 90,6 К метан плавится, энтропия плавления 937 Дж/моль. Температура кипения метана III,8 К, энтальпия испарения 8234 Дж/моль.

5. Вычислить энтропию азота при стандартных условиях (T=298,15 К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	15	20	25	30	35	40	50	
C _p , Дж/моль·К	11,72	20,50	27,61	34,31	45,19	38,49	40,17	
T, К	60	65	70	75	100	150	200	300
C _p	41,84	56,07	56,90	57,32	29,12	29,12	29,12	29,12

У твердого азота при T=35,6 К имеется фазовый переход, энтальпия которого 229 Дж/моль. При T=63,14 К азот плавится, энтальпия плавления 721 Дж/моль. Температура кипения азота 77,3 К, энтальпия испарения 5577 Дж/моль.

6. Вычислить энтропию кислорода при стандартных условиях (T=298,15 К; P=1 атм) на основании следующих данных:

T, К	15	20	30	40	45	50	60
C _p , Дж/моль·К	7,113	15,06	27,61	41,00	46,02	46,02	55,23
T, К	70	80	90	200	300		
C _p	55,65	56,07	56,48	29,12	29,37		

У твердого кислорода имеется два фазовых превращения при 23,7 К и 43,8 К. Энтальпии фазовых превращений соответственно равны 94 и 743 Дж/моль. При температуре 54,4 К кислород плавится, энтальпия плавления 445 Дж/моль. Температура кипения кислорода 90,13 К, энтальпия испарения 6816 Дж/моль.

7. Рассчитать энтропию реакции $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при температурах 298,15 и 1000 К, используя абсолютные энтропии соединений при T=298,15 К и P=1 атм: $S_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = 239,76$ Дж/моль·К; $S_{\text{H}_2}^\circ = 130,52$ Дж/моль·К; $S_{\text{CO}}^\circ = 197,55$ Дж/моль·К

Зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнениями:

C _p (CH ₃ OH)	= 15,28 + 105,20 · 10 ⁻³ T - 31,04 · 10 ⁻⁶ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (H ₂)	= 27,28 + 3,26 · 10 ⁻³ T + 0,50 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (CO)	= 28,41 + 4,10 · 10 ⁻³ T - 0,46 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)

8. Рассчитать энтропию реакции $\text{CaCO}_3(\text{кр}) \rightarrow \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при температурах 298,15 и 1200 К, используя абсолютные энтропии соединений при T=298,15 К и P=1 атм: $S_{\text{CaO}}^\circ = 98,07$ Дж/моль·К; $S_{\text{CO}_2}^\circ = 213,66$ Дж/моль·К; $S_{\text{CaCO}_3}^\circ = 91,71$ Дж/моль·К.

Зависимость теплоемкости соединений от температуры следующая:

C _p (CaO)	= 49,62 + 4,52 · 10 ⁻³ T - 6,96 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (CO ₂)	= 44,14 + 9,04 · 10 ⁻³ T - 8,54 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (CaCO ₃)	= 104,52 + 21,92 · 10 ⁻³ T - 25,94 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)

9. Рассчитать энтропию реакции $2 \text{MnCO}_3(\text{кр}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при температурах 298,15 и 500 К на основании абсолютных энтропий веществ при T=298,15 К и P=1 атм: $S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 138,80$ Дж/моль·К; $S_{\text{MnCO}_3}^\circ = 102,10$ Дж/моль·К; $S_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^\circ = 213,66$ Дж/моль·К.

Теплоемкость участников реакции равна:

C _p (Mn ₂ O ₃)	= 70,63 + 135,6 · 10 ⁻³ T	(Дж/моль·К)
C _p (H ₂ O)	= 30,00 + 10,71 · 10 ⁻³ T + 0,33 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (CO ₂)	= 44,14 + 9,04 · 10 ⁻³ T - 8,54 · 10 ⁻⁵ T ²	(Дж/моль·К)
C _p (MnCO ₃)	= 44,89 + 143,89 · 10 ⁻³ T	(Дж/моль·К)

5. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ.

Внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гельмгольца $F = U - TS$ и свободная энергия Гиббса $G = H - TS$ называются характеристическими функциями. На основании значений этих функций и их производных можно определить в явном виде логарифмические производные характеристического свойства системы. Указанные функции позволяют определить независимые, так называемые, естественные переменные. Полные дифференциалы характеристических функций выражаются как:

$$dU \leq TdS - pdV - \delta A_{\text{полезн.}} \quad (46)$$

$$dH \leq TdS + Vdp - \delta A_{\text{полезн.}} \quad (47)$$

$$dF \leq -pdV - SdT - \delta A_{\text{полезн.}} \quad (48)$$

$$dG \leq Vdp - SdT - \delta A_{\text{полезн.}} \quad (49)$$

причем знак равенства относится к обратным процессам, а знак неравенства — к необратимым.

Например, естественными переменными свободной энергии Гиббса являются давление и температура. Если обратимый процесс протекает при постоянных P и T, то

$$-(dG)_{P,T} = \delta A_{\text{полезн.}}$$

$$A_{\text{полезн.}} = (-\Delta G)_{P,T},$$

т.е. полезная работа при постоянных P и T совершается за счет убыли свободной энергии Гиббса.

Аналогичным образом можно показать, что изменение других характеристических функций при определенных условиях также равно работе, поэтому характеристические функции иногда называют термодинамическими потенциалами.

Характеристические функции используются для определения направления процесса в системе, а также для выражения условий термодинамического равновесия.

Для определения направления процесса в изолированной системе используется энтропия. Изолированная система не обменивается теплотой с окружающей средой ($Q = 0$; $\delta Q = 0$), поэтому в соответствии со 2-ым законом термодинамики $dS \geq \delta Q/T$ имеем $dS \geq 0$ или $\Delta S \geq 0$ (50)

Таким образом, по знаку ΔS можно судить о направлении процесса в изолированной либо адиабатической системе. Все самопроизвольные процессы в таких системах сопровождаются увеличением энтропии, $\Delta S > 0$. При достижении равновесия энтропия принимает максимальное значение и не изменяется, $\Delta S = 0$.

Однако изолированные системы являются лишь абстрактными, поэтому наиболее практическое значение представляют процессы, протекающие в системах при постоянных объеме и температуре, либо в системах при постоянных давлении и температуре.

Для определения направления процесса в системе при постоянных объеме и температуре используется свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS. \text{ Если система не совершает полезной работы, то} \\ (dF)_{V,T} \leq 0 \quad \text{или} \quad (\Delta F)_{V,T} \leq 0 \quad (51)$$

т.е. самопроизвольные процессы приводят к уменьшению свободной энергии Гельмгольца. При достижении равновесия свободная энергия Гельмгольца принимает минимальное значение и не изменяется, $\Delta F = 0$.

Для определения направления процесса в системе при постоянных давлении и температуре используется свободная энергия Гиббса $G = H - TS$. Если система не совершает полезной работы, то

$$(dG)_{P,T} \leq 0 \quad \text{или} \quad (\Delta G)_{P,T} \leq 0 \quad (52)$$

т.е. самопроизвольные процессы сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса. При достижении равновесия свободная энергия Гиббса становится минимальной и не изменяется, $\Delta G = 0$.

Полные дифференциалы характеристических функций для обратимых процессов, протекающих в простых системах (т.е. в системах, где может совершаться только работа расширения, но не совершается полезная работа), соответственно равны

$$dU = TdS - pdV \quad (53)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (54)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (55)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (56)$$

Ниже дана сводка важнейших частных производных от термодинамических функций для обратимых процессов, протекающих в простых системах:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (57, 58)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (59, 60)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (61, 62)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (63, 64)$$

Кроме того, используя независимость второй смешанной производной характеристической функции по естественным переменным от порядка дифференцирования, получим дополнительно набор соотношений Максвелла, которые часто используются в математическом аппарате химической термодинамики

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (65; 66)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (67; 68)$$

Естественно, уравнения Максвелла могут быть записаны и в "перевернутом" виде:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \quad (69; 70)$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V; \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad (71; 72)$$

Пример 16. 1 моль идеального газа расширяется изотермически при $T=300\text{ K}$ в эвакуированный сосуд, давление газа уменьшается от 10 до 1 атм. Рассчитать ΔU , ΔH , Q , A , ΔS , ΔG и ΔF процесса.

Решение.

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры, поэтому для изотермического процесса $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$. Работа расширения газа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{внеш}} dV$$

В данном случае внешнее давление равно 0, поскольку расширение газа происходит в вакууме. Поэтому работа расширения $A = 0$.

В соответствии с I-ым законом термодинамики

$$Q = \Delta U + A = 0$$

Поскольку расширение газа в вакуум - типичный необратимый процесс, то расчет энтропии нельзя вести по уравнению $\Delta S = \frac{Q}{T}$. В данном случае изменение энтропии равно

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,314 \ln \frac{10}{1} = 19,14 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Для изотермического процесса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 300 \cdot 19,14 = -5742 \text{ Дж}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0 - 300 \cdot 19,14 = -5742 \text{ Дж}$$

Пример 17. Найти изменение термодинамических функций для процесса нагревания одного моля воды от 25 до 100°C при давлении 1 атм. Теплоемкость воды 75,3 Дж/моль·K. Плотность воды при 25 и 100°C соответственно равна 0,9971 и 0,9584 г/см³. Энтропия

воды при $T=298,15\text{ K}$ и $P=1\text{ атм}$ равна 69,95 Дж/моль·K.

Решение.

Изменение энтальпии воды равно

$$\Delta H = H_{373} - H_{298} = \int_{298,15}^{373,15} C_p dT = C_p(373,15 - 298,15) = 75,3 \cdot 75 = 5648 \text{ Дж}$$

При постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + P(V_{373} - V_{298})$$

Отсюда

$$\Delta U = U_{373} - U_{298} = \Delta H - P(V_{373} - V_{298})$$

где V_{373} и V_{298} - молярный объем воды при температурах 373,15 и 298,15 K соответственно. С учетом плотности воды находим

$$V_{373} = 18,80 \text{ см}^3/\text{моль} \quad \text{и} \quad V_{298} = 18,07 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Тогда

$$\Delta U = 5648 - 101325(18,80 - 18,07) \cdot 10^{-6} = 5648 \text{ Дж}$$

Увеличение энтропии воды при нагревании

$$\Delta S = \int_{298,15}^{373,15} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{373,15}{298,15} = 75,3 \ln \frac{373,15}{298,15} = 16,90 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Таким образом, энтропия воды при $T=373,15\text{ K}$ равна

$$S_{373} = S_{298} + \Delta S = 69,95 + 16,90 = 86,85 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Изменение свободной энергии Гиббса

$$\Delta G = G_{373} - G_{298} = (H_{373} - 373,15 \cdot S_{373}) - (H_{298} - 298,15 \cdot S_{298}) =$$

$$= \Delta H - 373,15 \cdot S_{373} + 298,15 \cdot S_{298} = 5648 - 373,15 \cdot 86,85 + 298,15 \cdot 69,95 = -5904 \text{ Дж/моль}$$

Изменение свободной энергии Гельмгольца

$$\Delta F = F_{373} - F_{298} = (U_{373} - 373,15 \cdot S_{373}) - (U_{298} - 298,15 \cdot S_{298}) =$$

$$= \Delta U - 373,15 \cdot S_{373} + 298,15 \cdot S_{298} = -5904 \text{ Дж/моль}$$

Пример 18. Рассчитать равновесное давление для превращения графита в алмаз при 25°C. Плотность графита и алмаза соответственно равна 2,55 и 3,51 г/см³. При $T=298,15\text{ K}$ и $P=1\text{ атм}$ энтальпия образования графита и алмаза соответственно равна 0 и 1830 Дж/моль. $S_{\text{гр}} = 5,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, $S_{\text{алмаз}} = 2,37 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Решение.

Находим молярные объемы графита и алмаза

$$V_{\text{граф.}} = \frac{12,011}{2,55} = 4,710 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad V_{\text{алм.}} = \frac{12,011}{3,51} = 3,422 \text{ см}^3/\text{моль}$$

При постоянной температуре полный дифференциал свободной энергии Гиббса вещества равен

$$dG = V dP, \quad \text{где} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Поскольку объем вещества V всегда больше нуля, то свободная энергия Гиббса возрастает при повышении давления. Предполагая, что объем твердого вещества остается неизменным при повышении давления, имеем

$$dG = V dP; \quad G_{\text{гр}} - G_{\text{гр}}^0 = \int_{P_0}^P V_{\text{гр}} dP = V_{\text{гр}}(P - 1)$$

$$G_{\text{алм.}} - G_{\text{алм.}}^0 = \int_{P_0}^P V_{\text{алм.}} dP = V_{\text{алм.}}(P - 1)$$

где $G_{\text{гр}}^0$ и $G_{\text{алм.}}^0$ — стандартная свободная энергия Гиббса графита и алмаза при давлении 1 атм.

На рис. 9 изображена линейная зависимость свободной энергии Гиббса графита и алмаза от давления. Наклон кривой $G = f(P)$ для вещества связан с соответствующим молярным объемом $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$. Поскольку молярный объем графита больше, чем алмаза, то кривая $G = f(P)$ для графита имеет более крутой наклон. При $P=1$ атм графит более устойчив по сравнению с алмазом, что подтверждается расчетом $\Delta_1 G^0$ для реакции графит \rightarrow алмаз:

$$\Delta_1 G^0 = G_{\text{алм.}}^0 - G_{\text{гр}}^0 = \Delta_1 H^0 - T \Delta_1 S^0 = 1830 - 298,15(2,37 - 5,74) = 2635 \text{ Дж/моль.}$$

Из рис. 9 видно, что при некотором равновесном давлении $P_{\text{равн}}$ свободные энергии Гиббса графита и алмаза становятся одинаковыми, а при более высоких давлениях $P > P_{\text{равн}}$ свободная энергия Гиббса графита становится больше, чем для алмаза, т.е. при $P > P_{\text{равн}}$ более устойчивой модификацией становится алмаз. Таким образом, при $P = P_{\text{равн.}}$ имеем $G_{\text{гр}} = G_{\text{алм.}}$ или $G_{\text{алм.}}^0 + V_{\text{алм.}}(P - 1) = G_{\text{гр}}^0 + V_{\text{гр.}}(P - 1)$.

Отсюда $G_{\text{алм.}}^0 - G_{\text{гр}}^0 = \Delta_1 G^0 = (V_{\text{гр.}} - V_{\text{алм.}})(P_{\text{равн.}} - 1)$

После подстановки численных значений в системе СИ получим

$$2635 = (4,710 - 3,422) \cdot 10^{-6} (P_{\text{равн.}} - 101325)$$

$$P_{\text{равн.}} = 2,201 \cdot 10^9 \text{ Па} = 21724 \text{ атм} \approx 22000 \text{ атм}$$

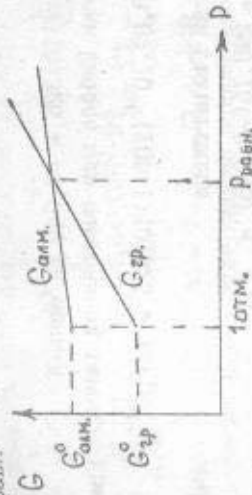


Рис. 9 Зависимость энергии Гиббса графита и алмаза от давления.

Пример 19. Один моль воды при $T=298,15 \text{ К}$ сжимается от 1 до 100 атм. Рассчитать изменение термодинамических функций для этого процесса, если плотность воды при $T=298,15 \text{ К}$ и $P=1$ атм равна $0,9971 \text{ г/см}^3$, коэффициент объемного расширения воды $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, изотермический коэффициент сжимаемости $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 4,64 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1} = 4,58 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$.

Решение.

В первом приближении будем считать воду несжимаемой жидкостью, т.е. молярный объем воды не изменяется при повышении давления.

Зависимость энтальпии вещества от давления выражается формулой

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\alpha + V = V(1 - \alpha T)$$

Отсюда

$$\Delta H = H_{100} - H_1 = \int_1^{100} V(1 - \alpha T) dP = V(1 - \alpha T) \Delta P$$

$$= 18,07 \cdot 10^{-6} (1 - 2,55 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15) (100 - 1) \cdot 101325 = 167,5 \text{ Дж}$$

Изменение внутренней энергии находим из соотношения

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V) - (U_1 + P_1 V) = \Delta U + (P_2 - P_1) V$$

или

$$\Delta U - \Delta H - (P_2 - P_1) V = 167,5 - (100 - 1) \cdot 18,07 \cdot 10^{-6} = -13,8 \text{ Дж.}$$

Для расчета изменения энтропии используем уравнение

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

- 61 -

Отсюда, при постоянной температуре

$$\Delta S = S_{100} - S_1 = - \int_1^{100} \frac{V dp}{p} = - \alpha V \Delta p$$

$$= -2,55 \cdot 10^{-4} \cdot 18,07 \cdot 10^{-6} (100-1) 101325 = -0,046 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Изменение свободной энергии Гиббса при постоянной температуре

$$\Delta G = \int_1^{100} V dp = V \Delta p = 18,07 \cdot 10^{-6} (100-1) 101325 = 181,3 \text{ Дж}$$

Изменение свободной энергии Гельмгольца

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -13,8 - 298,15(-0,046) = 0 \text{ Дж.}$$

Более точные значения термодинамических функций получим при учете зависимости молярного объема воды от давления

$$- \int_1^{100} \frac{dv}{v} = \int_1^p \alpha_T dp$$

Если предположить, что сжимаемость α_T не зависит от давления, то после интегрирования получим

$$- \ln v \left(\frac{v}{v_0} \right) = \alpha_T (p - 1)$$

где v_0 — молярный объем воды при стандартных условиях:

$$= 18,07 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

Окончательно $v = v_0 e^{-\alpha_T (p-1)}$

С учетом зависимости $v = V(p)$ получим более точные значения термодинамических функций:

$$\Delta H = \int_1^{100} V(1 - \alpha T) dp = \int_1^{100} v_0 e^{-\alpha_T (p-1)} (1 - \alpha T) dp = - \frac{v_0 (1 - \alpha T)}{\alpha_T} e^{-\alpha_T (p-1)} \Big|_1^{100}$$

$$= -18,07 \cdot 10^{-6} (1 - 2,55 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15) \frac{18,07 \cdot 10^{-6}}{4,579 \cdot 10^{-10}} (e^{-4,64 \cdot 10^{-5} \cdot 99} - 1) = -167,1 \text{ Дж/моль.}$$

Для расчета ΔU найдем предварительно молярный объем воды при давлении 100 атм

$$V = 18,07 \cdot 10^{-6} e^{-4,64 \cdot 10^{-5} \cdot 99} = 17,99 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Тогда $\Delta U = (H_2 - P_2 V_2) - (H_1 - P_1 V_1) = \Delta H - P_2 V_2 + P_1 V_1 =$

$$= 167,1 - 100 \cdot 101325 \cdot 17,99 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 101325 \cdot 18,07 \cdot 10^{-6} = -13,4 \text{ Дж}$$

Далее

$$\Delta S = - \int_1^{100} \frac{dv}{v} = \int_1^p \alpha_T v_0 e^{-\alpha_T (p-1)} dp = \frac{\Delta v_0}{\alpha_T} e^{-\alpha_T (p-1)} \Big|_1^{100} =$$

$$= \frac{2,55 \cdot 10^{-4} \cdot 18,07 \cdot 10^{-6}}{4,58 \cdot 10^{-10}} (e^{-4,64 \cdot 10^{-5} \cdot 99} - 1) = -0,046 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Изменение свободной энергии Гиббса

$$\Delta G = \int_1^{100} V dp = \int_1^{100} v_0 e^{-\alpha_T (p-1)} dp = - \frac{v_0}{\alpha_T} e^{-\alpha_T (p-1)} \Big|_1^{100}$$

$$= \frac{18,07 \cdot 10^{-6}}{4,58 \cdot 10^{-10}} (e^{-4,64 \cdot 10^{-5} \cdot 99} - 1) = 180,9 \text{ Дж/моль}$$

Наконец $\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -13,4 - 298,15(-0,046) = 0,4 \text{ Дж/моль.}$

Примечание: Этот пример показывает, что термодинамические функции ΔS , ΔG и ΔF твердых и жидких веществ в отличие от газов сравнительно слабо зависят от давления. Это объясняется малой сжимаемостью твердых и жидких веществ.

З а д а ч и.

1. Один моль идеального газа расширяется обратимо и изотермически при $T=300 \text{ К}$ от 24,62 до 246,2 л. Рассчитать A , Q и изменение всех термодинамических функций. Сравнить полученные ответы с найденными в примере 1б. Какие выводы следуют из такого сравнения?

2. Двухатомный идеальный газ обратимо и адиабатически сжимается от 10 до 1 л. Начальная температура газа 273,15 К, начальное давление 1 атм. Найти число моль газа, работу и теплоту процесса, а также изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF указанного процесса, если энтропия газа $S^\circ(273,15 \text{ К}) = 128 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

3. Один моль одноатомного идеального газа находится при давлении 10 атм и температуре 0°С . Газ расширяется изотермически до 1 атм против постоянного давления окружающего воздуха, равно го 1 атм. Рассчитать начальное и конечное значение объема газа; Определить Q , A , ΔU , ΔH , ΔS и ΔG процесса.

4. Рассчитать изменение ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG для процесса нагревания двух моль гелия от 200 до 400°С при постоянном давлении 1 атм. Гелий можно рассматривать как идеальный газ. Энтропия гелия при температуре 200°С равна $135,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Можно ли в данном случае на основании отрицательного значения ΔG считать процесс нагревания необратимым?

5. Два сосуда объемом 10 л каждый соединены трубкой с краном. Один из сосудов заполнен азотом при давлении 10 атм. Начальная температура газа 300 К. Другой сосуд эвакуирован. Если кран открыть, давление газа в сосудах выравнивается. Предполагая, что этот процесс является адиабатическим и не сопровождается выполнением работы, найти конечные температуру и давление газа. Чему равно изменение ΔU , ΔH , ΔS этого процесса? Считать, что при не слишком высоких давлениях азот подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$

где $a = 1,390 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2}$; $b = 0,0394 \text{ л/моль}$.

6. Один моль воды испаряется при $T=373,15 \text{ К}$ и давлении 1 атм. Удельная теплота испарения воды 2257 Дж/г. Рассчитать изменение всех термодинамических функций для этого процесса, если объемом воды можно пренебречь по сравнению с объемом пара.

7. Один моль диэтилового эфира $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ испаряется при $T=307,6 \text{ К}$ и давлении 1 атм. Удельная теплота испарения эфира 357,6 Дж/г. Рассчитать изменение всех термодинамических функций для этого процесса, если объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с объемом пара.

8. Найти изменение ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF при сжатии бензола от 1 до 200 атм при температуре 25°C. Плотность бензола 0,879 г/см³, коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 50,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, коэффициент изотермической сжимаемости $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 7,44 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$.

9. Найти изменение термодинамических функций ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF при сжатии меди от 1 до 1000 атм при 300 К. Плотность меди 8,92 г/см³, коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 50,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, коэффициент изотермической сжимаемости $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 7,44 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$.

10. Давление насыщенного пара над переохлажденной водой и льдом при -5°C равно соответственно 421 и 401 Па. Рассчитать величину ΔG для превращения воды в лед при указанной температуре.

11. При $T=298,15 \text{ К}$ энтропия ромбической и моноклинной серы равна соответственно 31,92 и 32,55 Дж/моль·К. Энтальпия сгорания равны соответственно -296,90 и -297,28 кДж/моль. Найти ΔG для реакции $\text{S}_{\text{ромб.}} \rightarrow \text{S}_{\text{монокл.}}$.

12. Рассчитать равновесное давление для превращения ромбической серы в моноклинную при 298,15 К. Плотность ромбической и моноклин-

ной серы соответственно равна 1,66 и 1,72 г/см³. При $T=298,15 \text{ К}$ и $P=1 \text{ атм}$ энтальпия образования ромбической и моноклинной серы соответственно равна 0 и 380 Дж/моль, энтропия ромбической серы 31,92 Дж/моль·К, энтропия моноклинной серы 32,55 Дж/моль·К.

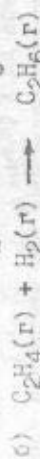
13. Определить ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF процесса 1 моль H_2O (ж; 298,15 К; 1 атм) \rightarrow 1 моль H_2O (г; 298,15 К; 1 атм). Теплоемкость жидкой воды равна 75,30 Дж/моль·К, теплоемкость пара $C_p(\text{г}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-5} T + 0,33 \cdot 10^{-7} T^2$. Стандартная энтальпия образования воды и пара при $T=298,15 \text{ К}$ равна -285,83 и -241,81 кДж/моль, соответственно.

14. Ампулу, содержащую 1 г воды, помещают в откачанный сосуд, температура которого поддерживается постоянной и равной 25°C. Механическое устройство позволяет развить ампулу и в результате происходит испарение воды. Установлено, что после достижения равновесия половина воды испарилась. Давление насыщенного пара воды при 25°C равно 3160 Па. Удельная теплота испарения воды равна 2445 Дж/г. Рассчитать Q , ΔA , ΔU , ΔH , ΔS и ΔG процесса.

15. Ампулу, содержащую 0,1 моль жидкого эфира, помещают в сосуд емкостью 10 л, заполненный 0,4 моль азота при давлении 1 атм. Температура сосуда поддерживается постоянной и равной 35°C. При помощи механического приспособления ампула разбивается и эфир полностью испаряется. Наблюдается процесс: 0,1 моль эфира (ж; 35°C) + 0,4 моль N_2 (10 л; 35°C) \rightarrow смесь двух газов (10 л; 35°C).

Нормальная температура кипения эфира равна 35°C. Теплота испарения эфира равна 25 кДж/моль. Рассчитать: а) парциальное давление эфира в газовой смеси; б) ΔH , ΔS и ΔG для азота; в) ΔH , ΔS и ΔG для эфира.

16. Оценить возможность протекания реакции в изолированной системе:



Исходные газы взяты в стехиометрическом соотношении, начальная температура и давление в системе равны 298,15 К и 1 атм. Необходимо для термодинамические величины взять из справочника.

17. Оценить возможность протекания реакций в изолированной

системе: а) $\text{Ag}(\text{кр}) + 1/2 \text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{кр})$;

б) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г})$

Начальные температура и давление в системе равны 298,15 К и 1 атм.

18. В закрытом сосуде при 298,15 К и 1 атм находится ацетилен.

На основании справочных значений термодинамических функций оценить возможность протекания реакции в изотермических условиях

$3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$.

19. В закрытом сосуде при 298,15 К и 1 атм находится эквимольная смесь газов CH_4 и CO_2 . На основании справочных термодинамических функций оценить возможность протекания реакции при

$T = 298,15 \text{ К}$: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{г})$

20. Оценить возможность протекания реакции при постоянных

P и $T(P=1 \text{ атм}; T=298,15 \text{ К})$:

а) $\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

б) $\text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{г}) + \text{SO}(\text{г})$

в) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{I}_2(\text{кр}) \rightarrow \text{CH}_3\text{I}(\text{ж}) + \text{HI}(\text{г})$

г) $2 \text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Для расчетов использовать необходимые справочные значения термодинамических функций.

6. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАУЗИУСА.

Уравнение Клаузиуса-Клаузиуса описывает зависимость температуры фазового превращения (плавления, твердофазного превращения, испарения, сублимации) от давления

$$\frac{dT}{dT_0} = \frac{\Delta_{\text{прев}} H}{T \Delta V} \quad (73)$$

где $\Delta_{\text{прев}} H$ - энтальпия фазового превращения; $\Delta V = V_2 - V_1$ - разность мольных объемов двух фаз.

Применительно к процессу плавления это уравнение удобно записать в виде

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dT} = \frac{T_{\text{пл}} (V_{\text{ж}} - V_{\text{сп}})}{\Delta_{\text{пл}} H} \quad (74)$$

Знак производной $dT_{\text{пл}}/dT$ зависит от знака $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{кр}}$, поскольку величины $T_{\text{пл}}$ и $\Delta_{\text{пл}} H$ всегда положительны. Для большинства веществ $V_{\text{ж}} > V_{\text{кр}}$, поэтому производная $dT_{\text{пл}}/dT > 0$, т.е. температура плавления повышается с увеличением давления. Однако у некоторых веществ, образующих кристаллы с низкой симметрией (Ba , Bi , Sb , Ge , Si , H_2O) при плавлении происходит уменьшение объема $V_{\text{ж}} < V_{\text{кр}}$ и температура плавления понижается при повышении давления.

Если предположить, что энтальпия плавления, объема кристалла и жидкости не зависят от давления и температуры, то уравнение (74) после интегрирования примет вид

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{\Delta_{\text{пл}} V} \ln \frac{T}{T_0} \quad (75)$$

где T_0 - температура плавления при давлении $P_0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. Уравнение (74) позволяет построить границу раздела твердой и жидкой фаз, следует только все величины выразить в системе СИ. Оно описывает также зависимость от давления температуры превращения одной аллотропической модификации вещества в другую.

При любой температуре в закрытом пространстве над твердой или жидкой фазой устанавливается равновесие "жидкость \rightleftharpoons пар" либо "кристалл \rightleftharpoons пар", причем равновесное давление пара называется давлением насыщенного пара. Поскольку $\Delta_{\text{исп}} H > 0$, а объем пара больше мольного объема конденсированной фазы, то производная dP/dT или dT/dP всегда положительна, т.е. при повышении температуры давление насыщенного пара увеличивается, и, наоборот, с увеличением внешнего давления температура кипения жидкости повышается. При температурах более низких, чем критическая объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с объемом пара $V_{\text{л}}$. Далее, считая насыщенный пар идеальным газом, имеем $V_{\text{л}} = RT/P$ и в результате уравнение Клаузиуса-Клаузиуса для процессов испарения и сублимации примет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2} \quad (76)$$

где $\Delta_{\text{исп}} H$ - мольная энтальпия парообразования, т.е. энтальпия испарения либо сублимации одного моля вещества.

Энтальпия испарения зависит от температуры; она уменьшается при повышении температуры и становится равной 0 при критической

17. Оценить возможность протекания реакций в изолированной

системе: а) $\text{Ag}(\text{кр}) + 1/2 \text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{кр})$;

б) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г})$

Начальные температура и давление в системе равны 298,15 К и 1 атм.

18. В закрытом сосуде при 298,15 К и 1 атм находится ацетилен.

На основании справочных значений термодинамических функций оценить возможность протекания реакции в изотермических условиях

$3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$.

19. В закрытом сосуде при 298,15 К и 1 атм находится эквимольная смесь газов CH_4 и CO_2 . На основании справочных термодинамических функций оценить возможность протекания реакции при

$T = 298,15 \text{ К}$: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{г})$

20. Оценить возможность протекания реакции при постоянных

P и $T(P=1 \text{ атм}; T=298,15 \text{ К})$:

а) $\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

б) $\text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{г}) + \text{SO}(\text{г})$

в) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{I}_2(\text{кр}) \rightarrow \text{CH}_3\text{I}(\text{ж}) + \text{HI}(\text{г})$

г) $2 \text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Для расчетов использовать необходимые справочные значения термодинамических функций.

6. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАУЗИУСА.

Уравнение Клаузиуса-Клаузиуса описывает зависимость температуры фазового превращения (плавления, твердофазного превращения, испарения, сублимации) от давления

$$\frac{dT}{dT_0} = \frac{\Delta_{\text{прев}} H}{T \Delta V} \quad (73)$$

где $\Delta_{\text{прев}} H$ - энтальпия фазового превращения; $\Delta V = V_2 - V_1$ - разность мольных объемов двух фаз.

Применительно к процессу плавления это уравнение удобно записать в виде

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dT} = \frac{T_{\text{пл}} (V_{\text{ж}} - V_{\text{сп}})}{\Delta_{\text{пл}} H} \quad (74)$$

Знак производной $dT_{\text{пл}}/dT$ зависит от знака $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{кр}}$, поскольку величины $T_{\text{пл}}$ и $\Delta_{\text{пл}} H$ всегда положительны. Для большинства веществ $V_{\text{ж}} > V_{\text{кр}}$, поэтому производная $dT_{\text{пл}}/dT > 0$, т.е. температура плавления повышается с увеличением давления. Однако у некоторых веществ, образующих кристаллы с низкой симметрией (Ba , Bi , Sb , Ge , Si , H_2O) при плавлении происходит уменьшение объема $V_{\text{ж}} < V_{\text{кр}}$ и температура плавления понижается при повышении давления.

Если предположить, что энтальпия плавления, объема кристалла и жидкости не зависят от давления и температуры, то уравнение (74) после интегрирования примет вид

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{\Delta_{\text{пл}} V} \ln \frac{T}{T_0} \quad (75)$$

где T_0 - температура плавления при давлении $P_0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. Уравнение (74) позволяет построить границу раздела твердой и жидкой фаз, следует только все величины выразить в системе СИ. Оно описывает также зависимость от давления температуры превращения одной аллотропической модификации вещества в другую.

При любой температуре в закрытом пространстве над твердой или жидкой фазой устанавливается равновесие "жидкость \rightleftharpoons пар" либо "кристалл \rightleftharpoons пар", причем равновесное давление пара называется давлением насыщенного пара. Поскольку $\Delta_{\text{исп}} H > 0$, а объем пара больше мольного объема конденсированной фазы, то производная dP/dT или dT/dP всегда положительна, т.е. при повышении температуры давление насыщенного пара увеличивается, и, наоборот, с увеличением внешнего давления температура кипения жидкости повышается. При температурах более низких, чем критическая объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с объемом пара $V_{\text{л}}$. Далее, считая насыщенный пар идеальным газом, имеем $V_{\text{л}} = RT/P$ и в результате уравнение Клаузиуса-Клаузиуса для процессов испарения и сублимации примет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2} \quad (76)$$

где $\Delta_{\text{исп}} H$ - мольная энтальпия парообразования, т.е. энтальпия испарения либо сублимации одного моля вещества.

Энтальпия испарения зависит от температуры; она уменьшается при повышении температуры и становится равной 0 при критической

температуре, т.е. температуре, выше которой жидкость не может существовать при любом давлении.

В узком интервале температур величина $\Delta_{\text{пар}} H$ примерно постоянна, поэтому после интегрирования уравнения (76) получим

$$\ln P = - \frac{\Delta_{\text{пар}} H}{RT} + \text{const} \quad (77)$$

Физический смысл константы интегрирования ясен из условия: если давление насыщенного пара становится равным 1 атм = 101325 Па, то температура испарения называется нормальной точкой кипения $T_{\text{н.т.к.}}$. Таким образом, при $P=1$ атм

$$\text{const} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT_{\text{н.т.к.}}} = \frac{\Delta_{\text{исп}} S}{R} \quad (78)$$

т.е. константа интегрирования связана с энтропией испарения в нормальной точке кипения. Величина константы интегрирования не зависит от природы вещества. Это означает, что энтропия испарения различных веществ в нормальной точке кипения должна быть одинаковой. Действительно, согласно правилу Трутона (1884г.) молярные энтропии испарения различных жидкостей в нормальных точках кипения одинаковы

$$\Delta_{\text{исп}} S = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{н.т.к.}}} \approx 88 + 4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (79)$$

Однако вещества, образующие ассоциаты в жидком или паровом состоянии (например, за счет межмолекулярных водородных связей) отклоняются от правила Трутона. Более точное правило предложил Гильдебрант (1915г.): энтропии испарения жидкостей равны между собой при температурах, для которых молярные объемы насыщенного пара одинаковы. При этом $\Delta_{\text{исп}} S \approx 89,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, если $V_{\text{п}} = 49,5 \text{ л/моль}$.

На графике $\ln P - 1/T$ уравнение (77) дает прямую линию, причем тангенс угла наклона прямой равен $\Delta_{\text{исп}} H/R$. Ориентировочное значение энтропии испарения можно получить на основании значений давления насыщенного пара P_1 и P_2 при двух температурах T_1 и T_2

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (80)$$

Для более точной передачи зависимости давления насыщенного пара от температуры учитывают зависимость энтропии парообразования от температуры по уравнению Кирхгофа

$$\Delta_{\text{исп}} H(T) = \Delta_{\text{исп}} H(T_1) + \int_{T_1}^T [C_p(\text{п}) - C_p(\text{ж})] dT$$

Однако уравнение Кирхгофа в данном случае является не совсем точным, поскольку теплоемкость жидкости и в особенности теплоемкость пара зависят еще и от давления, которое изменяется с температурой. Если же принять приближенно $C_p(\text{п}) - C_p(\text{ж}) = \Delta C_p \approx \text{const}$,

$$\Delta_{\text{исп}} H(T) = \Delta_{\text{исп}} H(T_1) + \Delta C_p (T - T_1)$$

и после интегрирования уравнения (76) получим

$$\ln P = - \frac{(\Delta_{\text{исп}} H_{T_1} - \Delta C_p \cdot T_1)}{RT} + \Delta C_p \ln T + i \quad (81)$$

где i - постоянная интегрирования. Если ΔC_p определено надежно в широком температурном интервале, то постоянная i определяется однозначно и называется истинной химической константой.

Для практических целей часто используется эмпирическое уравнение Антуана

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \quad (82)$$

где A , B и C - константы, характерные для каждого вещества.

При введении в систему "жидкость-пар" или "кристалл-пар" постороннего (инертного) газа происходит увеличение давления насыщенного пара, так как при повышении общего давления свободная энергия Гиббса жидкости (кристалла) увеличивается. Для сохранения равновесия "жидкость-пар" свободная энергия Гиббса пара должна возрасти на такую же величину, что неизбежно приводит к увеличению давления насыщенного пара.

Таким образом, на основании измерений давления насыщенного пара над жидкостью и кристаллами можно определить энтропию и энтропию испарения и сублимации; далее, по закону Гессе найти энтальпию плавления, определить координаты тройной точки вещества, построить диаграмму состояния однокомпонентной системы.

Пример 20. Температура плавления льда при $P=1$ атм равна 273,15К чему равна температура плавления льда при давлении 500 атм, если плотность воды и льда равны соответственно 0,9999 и 0,9168 г/см³,

энтальпия плавления льда 6001 Дж/моль.

Решение.

Если считать, что энтальпия плавления льда, а также молярные объемы воды и льда не зависят от давления, то зависимость температуры плавления от давления выражается уравнением

$$P = P_0 + \frac{\Delta_{пл} V}{\Delta_{пл} V} \ln \frac{T}{T_0}$$

где T_0 - температура плавления при давлении $P_0 = 1$ атм.

Изменение молярного объема при плавлении льда равно

$$\Delta_{пл} V = V_{ж} - V_{кр} = \frac{18,015}{0,9999} - \frac{18,015}{0,9166} = -1,6333 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} = -1,6333 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

После подстановки численных значений в системе СИ получим

$$500 \text{ I} 01 \text{ 325} = 101325 - \frac{6001}{1,6333 \cdot 10^{-6}} \ln \frac{T}{273,15}$$

Отсюда $T_{пл} = 269,42 \text{ К} = -3,73^\circ\text{C}$.

Пример 21. Давление насыщенного пара над твердым и жидким

аммиаком выражается уравнениями:

$$\text{твердый } \ln P, \text{ Па} = 28,819 - 3925/T$$

$$\text{жидкий } \ln P, \text{ Па} = 23,933 - 2972/T$$

Определить энтальпии сублимации и испарения аммиака. Найти координаты тройной точки аммиака и определить энтальпию плавления аммиака в тройной точке.

Решение.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона применительно к процессам сублимации и испарения имеет вид

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{кр} = \frac{\Delta_{суб} H}{RT^2} \quad \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{жк} = \frac{\Delta_{исп} H}{RT^2}$$

На основании зависимости $P = f(T)$ находим значения производных

$$\left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{кр} = \frac{3925}{T^2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{жк} = \frac{2972}{T^2}$$

и подставляем их в уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Для процесса сублимации получим

$$\frac{\Delta_{суб} H}{RT} = \frac{3925}{T^2} \quad \text{или} \quad \Delta_{суб} H = 3925 R = 32632 \text{ Дж/моль}$$

Соответственно для процесса испарения

$$\frac{\Delta_{исп} H}{RT} = \frac{2972}{T^2} \quad \text{или} \quad \Delta_{исп} H = 2972 R = 24709 \text{ Дж/моль.}$$

В тройной точке в равновесии находятся три фазы: твердая, жидкая, пар. Соответственно, в этой точке давление пара над твердой фазой равно давлению пара над жидкой фазой. Температуру и давлении пара в тройной точке находим из системы уравнений

$$\begin{cases} \ln P_{тр} = 28,819 - 3925/T_{тр} \\ \ln P_{тр} = 23,933 - 2972/T_{тр} \end{cases}$$

Отсюда:

$$T_{тр} = 195,05 \text{ К}; \quad P_{тр} = 5979 \text{ Па.}$$

На основании закона Гесса находим энтальпию плавления аммиака в тройной точке

$$\Delta_{пл} H = \Delta_{суб} H - \Delta_{исп} H = 32632 - 24709 = 7923 \text{ Дж/моль}$$

Пример 22. Зависимость давления насыщенного пара над жидким метилхлоридом в интервале температур 210-400 К описывается уравнением Антуана

$$\ln P, \text{ Па} = 20,695 - \frac{2731}{T - 47}$$

Определить нормальную точку кипения метилхлоридана, энтальпию и энтальпию испарения при нормальной точке кипения.

Решение.

В нормальной точке кипения давление насыщенного пара равно $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. Поэтому

$$\ln 101325 = 20,695 - \frac{2731}{T_{н.т.к} - 47}$$

Отсюда

$$T_{н.т.к.} = 344,85 \text{ К} = 71,7^\circ\text{C}.$$

По уравнению Клаузиуса-Клапейрона находим энтальпию испарения:

$$\Delta_{исп} H = R T^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)$$

Находим значение производной $d \ln P / dT$ при $T = 344,85 \text{ К}$:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{\text{лик}} = \frac{2731}{(T-47)^2} = \frac{2731}{(344,85-47)^2} = 30,764 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$$

В результате

$$\Delta G_{\text{исп}}^{\circ} = R \cdot T^2 \frac{d \ln P}{dT} = 8,314 \cdot 344,85^2 \cdot 30,764 \cdot 10^{-3} = 30437 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{\text{исп}}^{\circ} S = \frac{\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}}{T_{\text{лик}}} = \frac{30437}{344,85} = 88,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Полученное значение энтропии испарения в нормальной точке кипения согласуется с величиной, предсказываемой правилом Трутона для веществ, которые не образуют ассоциатов в жидкости и паре.

Пример 23. В закрытом сосуде устанавливается равновесие "вода-пар", причем давление насыщенного пара при 25°C равно 3166 Па. Как изменится давление насыщенного пара воды, если в сосуд ввести инертный газ - аргон при давлении 200 атм. Плотность воды при 25°C и P=I атм равна 0,9971 г/см³.

Решение.

Находим изменение свободной энергии Гиббса воды при повышении давления от I до 200 атм

$$\Delta G_{\text{ж}}^{\circ} = V_{\text{ж}} \Delta P = 18,07 \cdot 10^{-6} (200 - 1) \cdot 101325 = 364,4 \text{ Дж/моль},$$

где $V_{\text{ж}}$ - молярный объем воды при T=298,15 K; $V_{\text{ж}} = 18,07 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Если рассматривать пар как идеальный газ, то свободная энергия Гиббса пара равна

$$G_{\text{пар}}^{\circ} = G_{\text{пар}}^{\circ} + R T \ln P$$

где $G_{\text{пар}}^{\circ}$ - стандартная свободная энергия Гиббса пара, т.е. свободная энергия Гиббса пара при давлении пара I атм; P - давление насыщенного пара.

Обозначим через P₁ давление насыщенного пара над водой при отсутствии инертного газа, и через P₂ - парциальное давление насыщенного водяного пара при наличии инертного газа. Соответствующие величины свободной энергии Гиббса водяного пара равны:

$$G_1(\text{пар}) = G_{\text{пар}}^{\circ} + R T \ln P_1$$

$$G_2(\text{пар}) = G_{\text{пар}}^{\circ} + R T \ln P_2$$

Изменение свободной энергии Гиббса пара, обусловленное присут-

ствием инертного газа, составляет

$$\Delta G_{\text{пар}} = G_2(\text{пар}) - G_1(\text{пар}) = R T \ln P_2/P_1$$

При установлении нового равновесия "вода - пар" при наличии инертного газа изменение $\Delta G_{\text{пар}}$ должно быть равным изменению свободной энергии жидкости, т.е.

$$\Delta G_{\text{ж}} = \Delta G_{\text{пар}}$$

или

$$364,4 = 8,314 \cdot 298,15 \ln P_2/3166$$

$$\text{Отсюда } P_2 = 3667 \text{ Па.}$$

З а д а ч и.

1. Температура плавления олова при давлении I атм равна 231,9°C. Определить температуру плавления олова при давлении 200 атм.

Плотность жидкого и твердого олова равна соответственно 6,983 и 7,184 г/см³, энтальпия плавления 7070 Дж/моль.

2. Температура плавления висмута при давлении I атм равна 271,5°C. Плотность жидкого и твердого висмута в этих условиях равна 10,005 и 9,637 г/см³. Энтальпия плавления висмута 11130 Дж/моль. Рассчитать температуру плавления висмута при давлении 12000 атм. Полученный ответ сравнить с опытной величиной 218,5°C.

3. Рассчитать изменение температуры плавления галлия при повышении давления на одну атмосферу, используя следующие данные: плотность твердого и жидкого галлия равна соответственно 5,886 и 6,081 г/см³; энтальпия плавления 77,4 Дж/г; температура плавления галлия при P=I атм равна 30,1°C.

4. При давлении I атм бензол плавится при температуре 5,5°C. Скачок объема при плавлении в этих условиях равен 0,1318 см³/г, энтальпия плавления 10,59 кДж/моль. Оценить температуру плавления бензола при давлении 1000 и 10 000 атм. Сравнить полученные результаты с соответствующими экспериментальными значениями 31,5 и 180,9°C. Почему наблюдается различие между рассчитанными и опытными значениями температуры плавления ?

5. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением $T_{\text{пл}} = 353,3 + 3,71 \cdot 10^{-7} P - 1,87 \cdot 10^{-16} P^2$

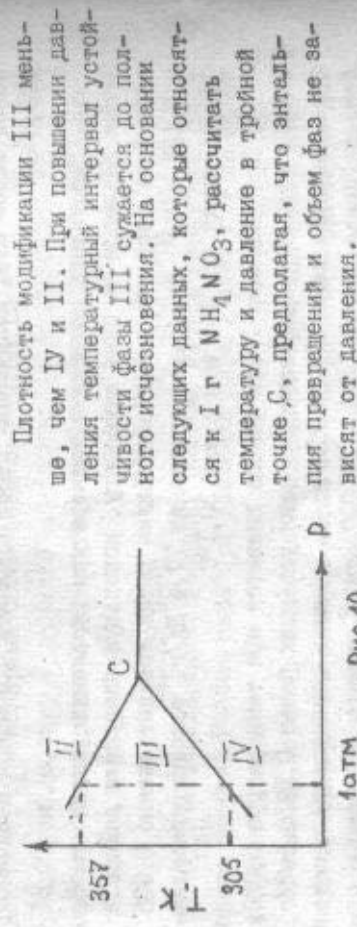
при условии, что давление выражено в Па. Изменение объема при плавлении равно $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Найти энтальпию плавления при давлении 100 атм.

6. AgNO_3 существует в двух различных кристаллических модификациях: ромбической (устойчивой при низких температурах) и тригональной (устойчивой при повышенных температурах). При давлении 1 и 1000 атм температура превращения ромбической формы в тригональную равна соответственно 159,4 и $151,5^\circ\text{C}$ изменение объема в результате превращения равно $-2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Рассчитать энтальпию превращения.

7. Какова температура тройной точки воды, если давление водных паров в тройной точке 610 Па? Температура плавления льда при $P=1 \text{ атм}$ равна $273,15 \text{ К}$. Плотность воды и льда равна соответственно $0,9999$ и $0,9168 \text{ г/см}^3$. Энтальпия плавления льда 6013 Дж/моль .

8. На рисунке изображена диаграмма состояния NH_4NO_3 . При обычных условиях NH_4NO_3 существует в виде модификации IV, которая при атмосферном давлении и $T=305 \text{ К}$ обратимо превращается в модификацию III, которая при последующем нагревании до 357 К переходит в модификацию II

IV $\xrightarrow{305\text{К}}$ III $\xrightarrow{357\text{К}}$ II



Плотность модификации III меньше, чем IV и II. При повышении давления температурный интервал устойчивости фазы III сужается до полного исчезновения. На основании следующих данных, которые относятся к $1 \text{ г NH}_4\text{NO}_3$, рассчитать температуру и давление в тройной точке C, предполагая, что энтальпия превращений и объем фаз не зависят от давления.

Рис. 10	IV $\xrightarrow{0,024}$ III	III $\xrightarrow{-0,015}$ II
$\Delta V, \text{ см}^3/\text{г}$	0,024	-0,015
$\Delta H, \text{ Дж/г}$	20,9	22,2

9. Нормальная температура кипения ацетона $329,25 \text{ К}$. Энтальпия испарения ацетона $29,09 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать изменение свободной энергии Гиббса и энтропии следующих процессов:



10. Давление пара диэтилового эфира при температурах 10 и 20°C равно соответственно 382 и 577 Па . Определить молярную теплоту испарения эфира. Чему равна нормальная температура кипения эфира?

11. Давление пара хлороформа при $25,9^\circ\text{C}$ равно $26,66 \text{ кПа}$, а при $42,7^\circ\text{C}$ - $53,33 \text{ кПа}$. Определить энтальпию испарения хлороформа? Чему равна нормальная температура кипения хлороформа?

12. Определить давление насыщенного пара CCl_4 при 60°C , если нормальная температура кипения CCl_4 равна $76,8^\circ\text{C}$. Энтальпия испарения равна 30333 Дж/моль .

13. Какова точка кипения воды на горе, если барометр показывает 600 мм рт.ст. ? Энтальпия испарения воды равна $41,57 \text{ кДж/моль}$.

14. Давление насыщенного пара над кристаллическим карбамидом при температурах 350 и 400 К равно соответственно $0,33$ и $21,94 \text{ Па}$. Определить энтальпию сублимации карбамида.

15. Глыба льда погружена в озеро на глубину 100 м . Какова должна быть температура поверхности льда? Предполагается, что плотность льда и воды не изменится с давлением и равна соответственно $0,9106$ и $1,000 \text{ г/см}^3$. Энтальпия плавления льда 6013 Дж/моль .

16. При какой температуре кипит вода в домашней скороварке, если давление в ней равно 2 атм ? Энтальпия испарения воды 40 кДж/моль .

17. Температурная зависимость давления насыщенного пара над жидким селеном в интервале $560-960 \text{ К}$ описывается уравнением $P, \text{ Па} = 19,00 - 11600/T$

Чему равна энтальпия испарения селена? Определить нормальную температуру кипения селена и энтропию испарения при этой температуре.

18. Давление пара над кристаллическим хлором при температурах $-126,5$ и -112°C равно $34,7$ и 362 Па . Давление пара над жидким хлором при температурах -100 и -80°C равно 1587 и 7826 Па .

Найти нормальную температуру кипения хлора, энтальпию и энтропию испарения в нормальной точке кипения. Проверить соблюдение правила Трутона для энтропии испарения хлора.

25. Давление насыщенного пара над жидким BrF_3 в зависимости от температуры изменяется по уравнению

$$\lg P, \text{Па} = 10,55 - \frac{2220}{T}$$

Рассчитать: а) $\Delta_{\text{исп}}H$; б) нормальную температуру кипения; в) энтропию испарения в нормальной точке кипения. Проверить соблюдение правила Трутона для энтропии испарения BrF_3 .

26. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким фреоном CCl_2F_2 имеет вид

$$\lg P, \text{Па} = 34,5 - \frac{2406,1}{T} - 9,26 \lg T + 0,0037 T$$

Определить давление насыщенного пара, энтальпию испарения, изменение энтропии, изменение свободной энергии Гиббса и изменение теплосемкости $\Delta C_p = C_p(\text{пар}) - C_p(\text{ж})$ при испарении одного моля фреона при $T=298,15 \text{ К}$.

27. Давление насыщенного пара вещества равно 1200 Па при $T=400 \text{ К}$. При какой температуре оно будет перегоняться, если в системе поддерживается давление 2500 Па ? При расчете можно использовать правило Трутона и принять, что энтальпия испарения - величина постоянная.

28. Зависимость давления насыщенного пара над жидким тетраметилкарбамидом от температуры описывается уравнением Антуана

$$\lg P, \text{кПа} = 6,301 - \frac{1639}{T-69,9}$$

Определить нормальную температуру кипения тетраметилкарбамида, энтальпию и энтропию испарения в нормальной точке кипения. Соблюдается ли правило Трутона для энтропии испарения тетраметилкарбамида?

29. Энтропия жидкого о-ксилола при $298,15 \text{ К}$ и 1 атм равна $245,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Давление насыщенного пара над жидкостью в интервале температур $270-340 \text{ К}$ описывается уравнением

$$\lg P, \text{Па} = - \frac{7661}{T} - 8,0 \lg T + 78,062$$

Вычислить стандартную энтропию паробразного о-ксилола при $298,15 \text{ К}$.

Рассчитать: а) $\Delta_{\text{субл}}H$; б) $\Delta_{\text{исп}}H$; в) $\Delta_{\text{пл}}H$; г) температуру и давление в тройной точке хлора.

19. Давление пара над кристаллическим и жидким UF_6 выражается уравнениями

$$\lg P, \text{Па} = 12,773 - \frac{2659,5}{T}$$

$$\lg P, \text{Па} = 9,665 - \frac{1611,9}{T}$$

Рассчитать: а) $\Delta_{\text{субл}}H$; б) $\Delta_{\text{исп}}H$; в) $\Delta_{\text{пл}}H$; г) температуру и давление в тройной точке.

20. Вычислить температуру плавления, давление насыщенного пара при этой температуре и энтальпию плавления серебра по данным зависимости давления насыщенного пара от температуры:

твердое серебро	$\lg P, \text{Па} = 13,892 - \frac{14020}{T}$
жидкое серебро	$\lg P, \text{Па} = 13,347 - \frac{13340}{T}$

Чем объяснить расхождение найденных справочных значений энтальпии и температуры плавления серебра: $\Delta_{\text{пл}}H = 11,72 \text{ кДж/моль}$; $T_{\text{пл}} = 1234 \text{ К}$.

21. Давление насыщенного пара над водой зависит от температуры следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	80	85	90	95	100
$P, \text{кПа}$	47,34	57,81	70,10	84,51	101,325

Определить графически среднее значение энтальпии испарения воды в указанном интервале температур.

22. Пропанол-1 имеет следующие давления пара

$t, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100
$P, \text{кПа}$	6,693	19,60	50,13	112,32

При помощи графика $\lg P - 1/T$ рассчитать: а) $\Delta_{\text{исп}}H$; б) нормальную температуру кипения; в) энтропию испарения в нормальной точке кипения. Соблюдается ли правило Трутона для энтропии испарения пропанола-1?

23. Давление пара над кристаллическим бензолом при температурах -30 и -0°C равно 299 и 3266 Па . Давление пара над жидким бензолом при температурах 0 и 30°C равно 3564 и 15600 Па . Рассчитать: а) $\Delta_{\text{субл}}H$; б) $\Delta_{\text{исп}}H$; в) $\Delta_{\text{пл}}H$; г) температуру и давление в тройной точке.

24. Давление насыщенного пара над жидким хлором зависит от температуры в соответствии с уравнением

$$P, \text{Па} = 3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 T + 80,11 \cdot T^2$$

35. Энтальпия превращения ромбоэдрической серы в моноклинную равна 380 Дж/моль. Температура равновесного аллотропического превращения при давлении I и 100 атм равна соответственно 115 и 120°C. Какан из модификаций серы обладает большей плотностью?

36. Давление насыщенного пара жидкости, для которой выполняется правило Трутона, увеличивается на 2000 Па при повышении температуры на 1 градус при температурах вблизи нормальной температуры кипения. Определить энтальпию испарения и нормальную температуру кипения жидкости.

37. Энтальпия испарения воды и некоторой жидкости A равна соответственно 40,58 и 30,69 кДж/моль. Давление пара воды и жидкости A становятся равными при 150°C. Изобразить графически в координатах $\ln P - 1/T$ зависимость давления насыщенного пара воды и жидкости A от температуры. Определить из графика нормальную температуру кипения жидкости A. Для какой из жидкостей наблюдается большее отклонение от правила Трутона?

38. П-хлоранилин плавится при 70°C при давлении 1 атм. Давление насыщенного пара над жидкостью в точке плавления и при 100°C равно соответственно 667 и 2666 Па. Энтальпия плавления 19665 Дж/моль. Плотность твердого и жидкого п-хлоранилина равна соответственно 1,45 и 1,15 г/см³. Рассчитать энтальпию испарения. Какие предположения при этом необходимо сделать? Оценить нормальную температуру кипения и рассчитать энтальпию сублимации п-хлоранилина. Чему равна температура плавления при давлении 100 атм?

Над жидким п-хлоранилином при температуре 100°C пропускают воздух со скоростью 3,7 моль за час. Сколько времени необходимо пропускать воздух, чтобы испарилось 0,2 моль п-хлоранилина при условии, что воздух на выходе насыщен парами п-хлоранилина?

39. Нормальная температура кипения воды и хлороформа равна соответственно 100 и 61,3°C, их энтальпии испарения 40,58 и 29,12 кДж/моль. При какой температуре давление насыщенного пара над обеими жидкостями будут одинаковыми?

40. При давлении 1 атм бензол плавится при 5,5°C. Плотность жидкого и твердого бензола равна соответственно 0,879 и 0,937 г/см³. Энтальпия плавления и испарения при температуре плавления равна соответственно 9,843 и 36,21 кДж/моль. Нормальная температура кипения бензола 80,1°C. Определить температуру плавления

30. Энтропия твердого гидразина в точке плавления 274,68 К равна 67,15 Дж/моль·К. Энтальпия плавления при этой температуре 12,66 кДж/моль. Теплосемкость жидкого гидразина в интервале 274,68-300 К описывается уравнением:

$$C_p = 81,38 + 0,014 T, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Давление насыщенного пара над жидким гидразином равно

$$\ln P, \text{ Па} = 22,869 - \frac{3870}{T-45,4}$$

Найти энтропию I моля газообразного гидразина при 298,15К и 1атм.

31. Температура и давление в тройной точке воды равны соответственно 273,16 К и 610 Па. Энтальпия плавления льда 6013 Дж/моль. Давление пара над льдом при -5°C равно 401 Па. Чему равно давление насыщенного пара над переохлажденной водой при -5°C?

32. Определить молекулярный вес паробразной уксусной кислоты, а также степень димеризации пара α по данным зависимости давления насыщенного пара от температуры и по калориметрически найденному значению удельной теплоты испарения $\Delta H_{исп} = 406 \text{ Дж/г}$:

T, К	363	383	403
P, гПа	390	777	1386

33. На рис. 11 изображена зависимость давления насыщенного пара жидкостей A и B от температуры в координатах $\ln P - 1/T$. Рассчитать из графика энтальпии испарения жидкостей A и B. Указать какая из жидкостей более ассоциирована?

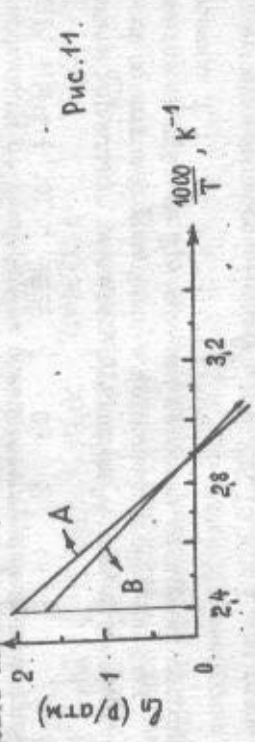


Рис. 11.

34. Давление насыщенного пара над CCl4 увеличивается на 4,4% при повышении температуры на 1 градус при температурах вблизи 25°C. Определить энтальпию испарения и нормальную температуру кипения CCl4. Какие допущения при этом необходимо сделать? Экспериментальное значение $T_{н.т.к.} = 350,0 \text{ К}$.

ния бензола в присутствии инертного газа при давлении 100 атм. Чему равно в этих условиях давление насыщенного пара бензола?

41. Давление насыщенного пара ацетонитрила увеличивается на 0,030 атм при повышении температуры на 1 градус при температурах вблизи нормальной температуры кипения 80°C. Чему равна энтальпия испарения ацетонитрила?

42. На рис. 12 изображена зависимость давления насыщенного пара от температур в координатах $\ln P - 1/T$ для трех жидкостей А, В и С. При экстраполяции прямых на бесконечно высокую температуру ($1/T = 0$) они пересекаются в одной точке. Показать, что для этих жидкостей справедливо правило Трутона.

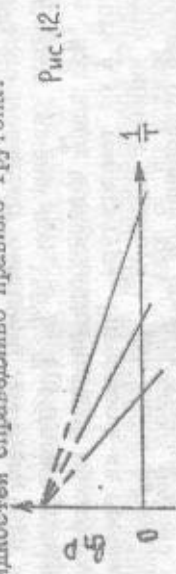


Рис. 12.

43. Температура плавления вещества равна 60°C при давлении 1 атм. Энтальпия плавления равна 13,96 Дж/г.К. Плотность твердой и жидкой фаз составляет 0,90 и 0,85 г/см³. Определить температуру плавления при давлении 10 000 атм.

На рис. 13 изображена зависимость давления насыщенного пара над твердой и жидкой фазой. Как изменится положение кривых в присутствии инертного газа под давлением 100 атм?



Рис. 13.

44. Ниже приведены справочные термодинамические данные для воды и водяного пара при $T = 298,15$ К.

	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/моль·К	C_p° , Дж/моль·К
H ₂ O(ж)	-285,83	69,95	75,30
H ₂ O(г)	241,81	188,72	33,61

а) Предполагая, что теплоемкость воды и пара не зависит от температуры, рассчитайте давление насыщенного пара над жидкой водой при температурах 25 и 60°C. б) Выполните также соответствующие расчеты, при условии, что сведения по энтропии отсутствуют.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

От авторов	Стр.
1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Работа и теплота процесса.	2
2. Термодинамический эффект реакции. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа.	3
3. Второй закон термодинамики. Расчет энтропии различных процессов.	13
4. Третий закон термодинамики. Расчет абсолютной энтропии веществ.	30
5. Характеристические функции.	47
6. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	55
	66

502
DM

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
БЕЛАРУСЬ.

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ.

Химический факультет.
Кафедра физической химии.

УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ.

для студентов специальности 01.08.

Часть II.

МИНСК 1993.

СОСТАВИТЕЛИ:

А.А.Вечер, профессор
 А.А.Козыро, доцент
 Л.А.Мечковский, доцент
 А.Ф.Полуян, доцент

Утверждено на заседании совета факультета
 25 декабря 1992 г., протокол № 3.

7. РАСТВОРЫ.

При образовании истинных растворов растворенное вещество рас-
 пределяется в растворителе в виде ионов, атомов, молекул или ас-
 социатов, состоящих из небольшого числа указанных частиц. Газоли-
 чает газовые, жидкие и твердые растворы. С точки зрения термоди-
 намики растворы подразделяются на идеальные, предельно разбавлен-
 ные и реальные.

Идеальные растворы образованы компонентами с близкими химиче-
 скими и физическими свойствами, например,
 жидкие растворы: бензол-толуол, гексан-гептан,
 твердые растворы: Ag - Pd, Cu - Ni, Bi - Sn;
 газовые растворы: воздух и другие газовые смеси.

Для идеальных твердых либо жидких растворов выполняется закон
 Рауля: парциальное давление насыщенного пара i -го компонента
 над раствором P_i равно произведению давления насыщенного пара
 над чистым компонентом P_{0i} на молярную долю этого компонента X_i
 в растворе. Для бинарного раствора имеем:

$$P_1 = P_{01} \cdot X_1 ; P_2 = P_{02} \cdot X_2 \quad (83)$$

где индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 - к растворен-
 ному веществу.

При образовании идеального раствора не происходит выделения
 тепла и изменения объема. В результате, функции смешения для би-
 нарного раствора равны:

$$\Delta_{mix} V = 0 \quad (84)$$

$$\Delta_{mix} H = 0 \quad (85)$$

$$\Delta_{mix} S = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (86)$$

$$\Delta_{mix} G = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (87)$$

где n_1 и n_2 - число моль растворителя и растворенного веще-
 ства соответственно.

Замечательной особенностью идеальных растворов (не говоря о
 реальных) является тот факт, что состав пара не совпадает с сос-
 тавом жидкого раствора:

$$y_1 = \frac{P_{01} \cdot X_1}{P_{01} X_1 + P_{02} X_2} ; y_2 = \frac{P_{02} \cdot X_2}{P_{01} X_1 + P_{02} X_2} \quad (88)$$

где X_i - мольная доля компонента в жидком растворе;

U_i - мольная доля компонента в паре.

Это обстоятельство широко применяется на практике для разделения раствора на компоненты методом перегонки.

В случае предельно разбавленных растворов для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества - закон Генри.

$$p_1 = p_{ei} X_1 ; \quad p_2 = k \cdot X_2 \quad (89)$$

где k - константа Генри, характерная для каждого растворенного вещества. Закон Генри утверждает, что давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества. Закон Генри описывает растворимость газов в жидкостях при небольших давлениях.

В реальных растворах не выполняются законы Рауля и Генри. В общем случае, образование реальных растворов сопровождается тепловым эффектом, а также изменением объема. Изменение свободной энергии Гиббса при образовании реального раствора

$$\Delta_{mix} G = RT (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2) \quad (90)$$

где a_1 и a_2 - активность растворителя и растворенного вещества соответственно. Если известна зависимость активностей a_i и a_2 от температуры, то энтропия смешения при постоянных давлениях и составе раствора равна

$$\Delta_{mix} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial T} \right)_{p, X_1} = - R (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2) - RT \left[n_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, X_1} + n_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, X_2} \right] \quad (91)$$

Энтальпия образования реального раствора

$$\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} G + T \Delta_{mix} S = - RT^2 \left[n_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, X_1} + n_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, X_2} \right] \quad (92)$$

В идеальных растворах активность компонента a_i равна мольной доле этого компонента X_i , поэтому ур-ния (90), (91), (92) преобразуются в выражения (87), (88) и (89). Таким образом, зная активность компонентов раствора, можно определить любое термодинамическое свойство раствора.

ское свойство раствора. Обычно определяют активность одного из компонентов раствора, например, a_1 , используя какой-либо метод: а) по измерению давления пара, если компонент летуч; б) на основании закона распределения растворенного вещества в двух растворителях, находящихся в равновесии; в) по понижению температуры замерзания раствора; г) по повышению температуры кипения раствора; д) изопищестический метод. Активность другого компонента можно рассчитать по ур-нию Гиббса-Дюгема:

$$\ln a_2 = - \int_{X_2=1}^{X_2} \frac{X_1}{X_2} d \ln a_1 \quad (93)$$

$$\ln \gamma_2 = - \int_{X_2=1}^{X_2} \frac{X_1}{X_2} d \ln \gamma_1 \quad (94)$$

или

где γ_1 и γ_2 - коэффициенты активности компонентов. В термодинамике растворов важную роль играют парциальные мольные величины Z_i . Парциальной мольной величиной i -го компонента называется изменение экстенсивного свойства раствора ($V, U, H, S, F, G, C_p, C_v$) при добавлении к нему 1 моль i -го компонента при постоянных температуре, давлении и составе. Постоянство состава предполагает добавление моля компонента к столь большому количеству раствора, что его концентрация не изменится, или, что то же, добавление к конечному количеству раствора бесконечно малого количества компонента и пересчету полученного эффекта на 1 моль. Например, для бинарного раствора:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V_{общ}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} ; \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V_{общ}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (95)$$

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G_{общ}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} ; \quad \bar{G}_2 = \left(\frac{\partial G_{общ}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (96)$$

Любое экстенсивное мольное свойство раствора может быть выражено через соответствующие парциальные мольные величины. Например,

$$V_{общ} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (97)$$

$$G_{общ} = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \quad (98)$$

Парциальная мольная свободная энергия Гиббса i -го компонента \bar{G}_i называется химическим потенциалом i -го компонента μ_i .

$$\mu_1 = \bar{\epsilon}_1 = \left(\frac{\partial G_{\text{обш}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2}; \quad \mu_2 = \bar{\epsilon}_2 = \left(\frac{\partial G_{\text{обш}}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (99)$$

Связь между химическим потенциалом и активностью i -го компонента выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln Q_i \quad (100)$$

где μ_i^0 - химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии.

Парциальные молярные величины вычисляются аналитическим либо графическим методом. Аналитический метод применяется в том случае если известна зависимость $Z_{\text{общ}} = f(n_1)$ в явном виде. Тогда парциальная молярная величина \bar{z}_i определяется дифференцированием $Z_{\text{общ}}$ по n_i . Подставляя соответствующее значение n_i в уравнение для производной находят \bar{z}_i для раствора данного состава. Более простым и быстрым является графический метод, в котором на основании экспериментальных данных строят зависимость мольного экстенсивного свойства от состава, выраженного в мольных долях. В точке D, отвечающей заданному составу, проводят касательную к кривой, которая при пересечении с ордигатами $X_1 = 1$ и $X_2 = 1$ отсекает на последних шкалах молярные величины обоих компонентов.

Согласно обозначениям на рис. 14 можно записать:

$$\bar{z}_1 = AB$$

$$\bar{z}_2 = FK$$

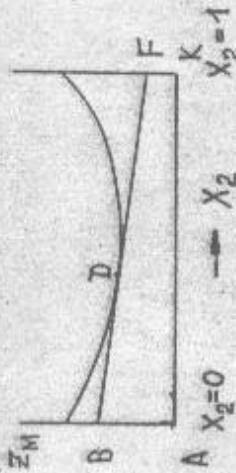


Рис. 14. Метод пересечений

Кроме того, справедливы соотношения:

$$\bar{z}_1 = z_M + \left(\frac{\partial z_M}{\partial X_2} \right) (1 - X_2) \quad (101)$$

$$\bar{z}_2 = z_M - \left(\frac{\partial z_M}{\partial X_2} \right) X_2 \quad (102)$$

При охлаждении жидких растворов наблюдается их замерзание. Температурой замерзания раствора называется температура, при которой образуются первые кристаллы тр. фазы. Если эти кристаллы состоят только из молекул растворителя, то температура замерзания T всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя T_0 .

Понижение температуры замерзания разбавленного раствора ($T_0 - T$) пропорционально молярности раствора

$$\Delta T_{\text{замерз.}} = T_0 - T = K \cdot m \quad (103)$$

где K - криоскопическая постоянная, численное значение которой для данного растворителя не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, а определяется лишь свойствами самого растворителя

$$K = \frac{RT_0^2 M}{1000 \Delta_{\text{пл}} H} \quad (104)$$

где M - молекулярная масса растворителя, а $\Delta_{\text{пл}} H$ - молярная энтальпия плавления твердого растворителя.

Если растворенное вещество нелетучее, тогда пар над раствором состоит в основном из молекул растворителя. Такой раствор начинает кипеть при более высокой температуре T, чем температура кипения чистого растворителя T_0 . Повышение температуры кипения разбавленного раствора ($T - T_0$) пропорционально молярности раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0 = E \cdot m \quad (105)$$

где E - эбулиоскопическая постоянная, численное значение которой для данного растворителя по аналогии с криоскопической постоянной определяется лишь свойствами самого растворителя

$$E = \frac{RT_0^2 \text{кип} \cdot M}{1000 \cdot \Delta_{\text{исп}} H} \quad (106)$$

где $\Delta_{\text{исп}} H$ - молярная энтальпия испарения.

Уравнения (103) и (105) широко применяются для определения молекулярной массы растворенного вещества, а также для определения чистоты растворителя при условии, что молекула растворенного вещества не диссоциирует и не ассоциирует.

Растворимость твердых веществ в зависимости от температуры для идеального раствора описывается уравнением Шредера:

$$C_{\text{л}} \frac{X_2}{X_1} = \frac{\Delta_{\text{пл.Н}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (107)$$

где $\Delta_{\text{пл.Н}}$ - молярная энтальпия плавления растворенного вещества.

Пример 24. Бензол и толуол образуют почти идеальный раствор. При 80°C давление пара над чистыми бензолом и толуолом равно 100,6 и 38,8 кПа, соответственно. а) Определить состав пара и более давление пара при 80°C для раствора с мольной долей бензола 0,4; б) Каков состав жидкой фазы, находящийся в равновесии с паром, если мольная доля бензола в паре равна 0,75? в) Каков состав жидкого раствора, который кипит при 80°C и давлении 50 кПа? г) Нарисовать зависимость мольной доли бензола в паре от мольной доли бензола в растворе.

Решение.

а) В соответствии с законом Дальтона общее давление пара равно сумме парциальных давлений насыщенного пара бензола P_1 и толуола P_2 :

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2$$

На основании закона Рауля получим: $P_1 = P_{01} \cdot X_1$ и $P_2 = P_{02} \cdot X_2$

где P_{01} и P_{02} - давление насыщенного пара бензола и толуола, соответственно; X_1 и X_2 - мольная доля бензола и толуола, соответственно.

В данном случае $X_1 = 0,4$; $X_2 = 1 - X_1 = 0,6$. Тогда

$$P_{\text{общ}} = 100,6 \cdot 0,4 + 38,8 \cdot 0,6 = 63,52 \text{ кПа}$$

Мольная доля бензола в паре равна

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{общ}}} = \frac{P_{01} \cdot X_1}{P_{\text{общ}}} = \frac{100,6 \cdot 0,4}{63,52} = 0,634$$

Мольная доля толуола в паре $y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0,634 = 0,366$. Таким образом пар по сравнению с жидким раствором обогащен более летучим компонентом - бензолом.

б) Связь между составом жидкой и паровой фазы для идеальных растворов дается уравнением (88). Таким образом

$$y_1 = \frac{P_{01} \cdot X_1}{P_{01} \cdot X_1 + P_{02} \cdot X_2} = \frac{P_{01} \cdot X_1}{P_{01} \cdot X_1 + P_{02} \cdot (1 - X_1)}$$

$$\text{или } 0,75 = \frac{100,6 \cdot X_1}{100,6 \cdot X_1 + 38,8(1 - X_1)}$$

- 8 -

В результате: $X_1 = 0,536$; $X_2 = 1 - 0,536 = 0,464$.

в) Состав жидкого раствора находим из условия, что раствор начинает кипеть, если общее давление пара над ним становится равным внешнему давлению:

$$P_{\text{общ}} = P_{01} \cdot X_1 + P_{02}(1 - X_1)$$

$$\text{или } 50 = 100,6 \cdot X_1 + 38,8(1 - X_1)$$

В результате

$$X_1 = 0,181; \quad X_2 = 1 - X_1 = 0,819.$$

г) Зависимость мольной доли бензола в паре y_1 от мольной доли бензола в растворе X_1 выражается уравнением

$$y_1 = \frac{P_{01} \cdot X_1}{P_{01} \cdot X_1 + P_{02} \cdot (1 - X_1)} = \frac{X_1}{X_1 + \frac{P_{02}}{P_{01}} (1 - X_1)} = \frac{X_1}{X_1 + \alpha (1 - X_1)}$$

где $\alpha = P_{02}/P_{01}$ - относительная летучесть второго компонента

В нашем случае $\alpha = \frac{38,8}{100,6} = 0,386 < 1$, поэтому $y_1 < X_1$

В результате зависимость $y_1 = f(X_1)$ имеет вид

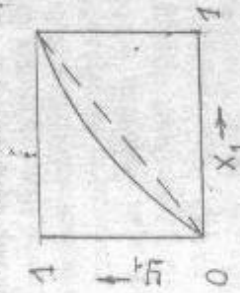


Рис. 15. Зависимость состава пара от состава раствора для системы бензол-толуол.

Пример 25. При 55°C давление пара над чистыми этанолом и метилпилопексаном равно 37,33 и 22,40 кПа, соответственно. Для раствора эквимолярного состава парциальное давление этанола и метилпилопексана равно 31,73 и 19,07 кПа, соответственно. Найти свободную энергию Гиббса и энтальпию образования раствора, если считать, что энтальпия образования равна энтальпии образования идеального раствора.

Решение.

Находим энтальпию образования 1 моля раствора $X_1 = X_2 = 0,5$

$$\Delta_{\text{пл.Г}} S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) = -8,314(0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = -5,76 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Рассчитаем активность компонентов:

- 9 -

$$\alpha_1 = \frac{P_1}{P_{01}} = \frac{31,73}{37,33} = 0,850; \quad \alpha_2 = \frac{P_2}{P_{02}} = \frac{19,07}{22,40} = 0,851,$$

где индекс 1 и 2 относится к этанолу и метилциклопексану, соответственно.

В результате, свободная энергия Гиббса образования 1 моля раствора

$$\Delta_{mix}G = RT (X_1 \ln \alpha_1 + X_2 \ln \alpha_2) = 8,314 \cdot 328,15 (0,5 \ln 0,850 + 0,5 \ln 0,851) = -442 \text{ Дж/моль.}$$

Энтальпия образования

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T \cdot \Delta_{mix}S = -442 + 328,15 \cdot 5,76 = 1449 \text{ Дж/моль}$$

Примечание: В данном случае активности компонентов больше, чем соответствующие доли. Это объясняется тем, что при добавлении углеводорода к спирту ослабляется межмолекулярное взаимодействие (поглощается теплота при смешении) и увеличивается вероятность перемещения молекул из жидкой в газовую фазу. При этом для компонентов наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля.

Пример 26. Общее давление пара над водным раствором аммиака состава $X_{NH_3} = 0,04$ при 20°C равно $6,67$ кПа. При этой температуре давление пара над чистой водой равно $2,34$ кПа. Рассматривая раствор аммиака в воде как предельно разбавленный определите парциальные давления P_{H_2O} и P_{NH_3} , а также общее давление пара над водным раствором аммиака состава $X_{NH_3} = 0,05$.

Решение.

В данном случае для растворителя - воды выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества - аммиака выполняется закон Генри

$$P_1 = P_{01} \cdot X_1; \quad P_2 = k \cdot X_2$$

находим парциальное давление насыщенного пара воды над раствором состава $X_{H_2O} = 0,96$; $X_{NH_3} = 0,04$.

$$P_{H_2O} = 2,34 \cdot 0,96 = 2,25 \text{ кПа}$$

Парциальное давление аммиака над таким раствором равно

$$P_{NH_3} = P_{\text{общ}} - P_{H_2O} = 6,67 - 2,25 = 4,42 \text{ кПа}$$

В результате определяем константу Генри для аммиака

$$P_{NH_3} = k \cdot X_{NH_3} \quad \text{или} \quad 4,42 = k \cdot 0,04$$

Отсюда $k = 110,5$ (кПа)⁻¹

Константа Генри k не зависит от концентрации, поэтому для раствора состава $X_{NH_3} = 0,05$ парциальное давление аммиака равно $P_{NH_3} = 110,5 \cdot 0,05 = 5,525$ кПа, парциальное давление пара воды $P_{H_2O} = 2,34 \cdot 0,95 = 2,223$ кПа. Общее давление пара над раствором состава $X_{NH_3} = 0,05$ равно $P_{\text{общ}} = P_{NH_3} + P_{H_2O} = 5,525 + 2,223 = 7,748$ кПа.

Пример 27. Молярный объем чистого метанола равен $40 \text{ см}^3/\text{моль}$. Объем раствора, содержащего в 1000 г воды P_2 моль метанола изменяется следующим образом $V = 1000 + 35P_2 + 0,5P_2^2, \text{ см}^3$.

Чему равен парциальный молярный объем метанола \bar{V}_{CH_3OH} при молярности раствора, равной соответственно 0 и 1. Чему равно изменение объема при добавлении к 1000 г H_2O одного моля CH_3OH ?

Решение.

В соответствии с уравнением (94) парциальный молярный объем метанола равен

$$\bar{V}_{CH_3OH} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}$$

где n_1 и n_2 - число моль воды и спирта, соответственно. После дифференцирования получим

$$\bar{V}_{CH_3OH} = 35 + P_2$$

Отсюда, парциальный молярный объем метанола при молярности раствора, равной 0 и 1, составляет 35 и $36 \text{ см}^3/\text{моль}$, соответственно.

Объем раствора, состоящего из 1000 г H_2O и 1 моля CH_3OH равен $V = 1000 + 35P_2 + 0,5P_2^2 = 1000 + 35 + 0,5 = 1035,5 \text{ см}^3$.

С учетом того, что объем 1000 г H_2O и одного моля метанола равен 1000 и 40 см^3 , находим изменение объема при образовании раствора

$$\Delta_{mix}V = 1035,5 - (1000 + 40) = -4,5 \text{ см}^3$$

В данном случае в результате межмолекулярного взаимодействия воды и спирта происходит уменьшение объема раствора. Это явление называется контракцией.

Пример 28. Раствор, содержащий $2,411$ г бензойной кислоты

C_6H_5COOH в 250 г бензола, начинает замерзать при температуре на $0,206$ градусов ниже по сравнению с температурой замерзания чистого бензола. Кривоскопическая постоянная бензола равна $5,12$ градус-кг/моль. Рассчитайте молекулярную массу бензойной кислоты

в растворе бензола и сравните ее с формульной молекулярной массой.

Решение.

Основное уравнение криоскопии имеет вид $\Delta T = K \cdot m$, где ΔT - понижение температуры замерзания раствора; K - криоскопическая постоянная для данного растворителя; m - моляльность раствора, т.е. число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Пусть M - молекулярная масса бензойной кислоты в растворе. Тогда моляльность раствора

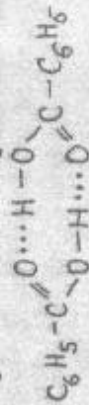
$$m = \frac{1000}{250} \cdot \frac{2,411}{M} = \frac{9,644}{M}$$

После подстановки численных значений в уравнение получим

$$0,205 = 5,12 \cdot \frac{9,644}{M}$$

Отсюда $M = 240,86$ г/моль.

Эта величина существенно отличается от формульной молекулярной массы $C_6H_5COOH = 122,12$ г/моль. Отличие обусловлено тем, что в неполярном растворителе - бензоле молекулы бензойной кислоты почти полностью димеризуются за счет образования водородных связей



Пример 29. Активность меди в расплаве Al-Cu при 1100°C изменяется следующим образом:

X_{Al}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
a_{Cu}	0,86	0,61	0,34	0,18	0,08	0,045	0,02	0,01

Рассчитать активность Al в расплаве, содержащем 5% атомн. Al.

Решение.

В соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема (93) имеем

$$\left[\ln \gamma_{Al} \right]_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} = - \int_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} \frac{X_{Cu}}{X_{Al}} d \ln \gamma_{Cu}$$

Однако графическое либо численное интегрирование этого уравнения затруднено, так как зависимость X_{Cu}/X_{Al} от $\ln \gamma_{Cu}$ является асимптотической по отношению к оси ординат. Чтобы устранить эту

неопределенность, уравнение (93) следует проинтегрировать по частям:

$$\left[\ln \gamma_{Al} \right]_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} = - \left[\frac{X_{Cu}}{X_{Al}} \ln \gamma_{Cu} \right]_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} + \int_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} \frac{\ln \gamma_{Cu}}{X_{Al}^2} dX_{Cu} - X_{Cu}$$

Величина интеграла равна площади кривой $\ln \gamma_{Cu}/X_{Al}^2 - X_{Cu}$ в интервале $X_{Al}=0,05$ (т.е. $X_{Cu}=0,95$) и $X_{Al}=1$ (т.е. $X_{Cu}=0$). Эта кривая, построенная на основании таблицы, изображена на рис. 16. Методом трапеций находим площадь кривой и в результате

$$\left[\ln \gamma_{Cu} / X_{Al}^2 - X_{Cu} \right]_{X_{Al}=0,05}^{X_{Al}=1} = -5,544$$

Значение $\ln \gamma_{Cu}$ при $X_{Al}=0,05$ можно найти из рис. 16, экстраполируя кривую до $X_{Cu}=0,95$. Таким образом, при $X_{Cu}=0,95$ получим $\ln \gamma_{Cu} / X_{Al}^2 = -3,50$. Отсюда $\ln \gamma_{Cu} = -3,50 \cdot 0,05^2 = -0,0088$

Таблица. 2.

X_{Al}	X_{Cu}	a_{Cu}	$\ln \gamma_{Cu} = a_{Cu} / X_{Cu}$	$\ln \gamma_{Cu} / X_{Al}^2$
0,1	0,9	0,860	0,9557	-4,5311
0,2	0,8	0,610	0,7625	-6,1788
0,3	0,7	0,340	0,4837	-8,0240
0,4	0,6	0,180	0,3000	-7,5248
0,5	0,5	0,080	0,1600	-7,3303
0,6	0,4	0,045	0,1125	-6,0689
0,7	0,3	0,020	0,0566	-5,5287
0,8	0,2	0,010	0,0500	-4,6808

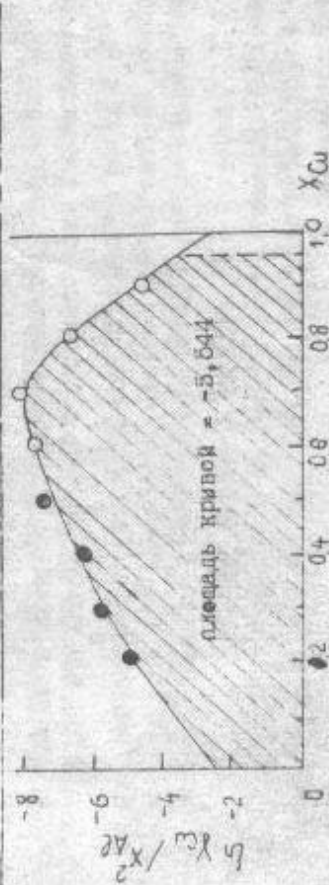


Рис. 16 Графическое интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема

Подставляя численные значения, находим

$$[\ln \gamma_{Al}]_{X_{Al}=0,05} = \frac{-0,95}{0,05} \cdot (-0,0088) + (-5,544) = -5,377$$

$$[\gamma_{Al}]_{X_{Al}} = 0,00462$$

В результате, активность алюминия в расплаве, содержащем 5 % ат. Al, равна

$$[a_{Al}]_{X_{Al}=0,05} = 0,00462 \cdot 0,05 = 0,000231.$$

З а д а ч и.

1. Латунь представляет собой сплав меди и цинка. Солежжение меди в латуни 70 % масс. Рассчитайте состав латуни, выраженный в атомных процентах меди и цинка. Рассчитайте также молярную долю меди и цинка в латуни.
2. В качестве электролита в щелочных аккумуляторах используется раствор 300 г KOH в 900 г воды. Плотность раствора 1,20 г·см⁻³. Чему равна массовая доля KOH в растворе, молярность раствора, молярность раствора, молярная доля KOH и H₂O в растворе ?
3. Рассчитать абсолютную энтропию идеального (совершенного) раствора, полученного смешением 92 г этанола и 96 г метанола при стандартных условиях.
4. Контейнер объемом 6 л при T=298 К разделен на две равные части. В одной части находится азот при давлении 3·10⁵ Па, в другой - водород при 1·10⁵ Па. Рассчитать изменение термодинамических функций ($\Delta_{mix} H$, $\Delta_{mix} S$, $\Delta_{mix} G$, $\Delta_{mix} F$, $\Delta_{mix} G$) при удалении перегородки, считая образующуюся смесь газов идеальной.
5. Рассчитать изменение энтропии, энтропии и энергии Гиббса при смешении 1 моля бензола с 2 молями толуола при 298 К.
6. В каком соотношении находятся молярные энтропии, энтропия, объем, энергия Гиббса индивидуальных веществ и соответствующие парциальные молярные величины компонентов идеального раствора?
7. Лидности A и B образуют идеальный раствор. Получите выражение, связывающее плотность раствора и плотность чистых компонентов. Установите связь между энтропией раствора и энтропиями чистых компонентов.

8. Рассчитать изменение парциальной молярной энthalпии уксусной кислоты, если при смешении 79,4 г уксусной кислоты и 20,6 г воды выделится 805,00 Дж теплоты. Изменение парциальной молярной энthalпии воды в этом растворе составляет -133,9 Дж/моль.

9. В смеси воды и этанола молярная доля воды равна 0,4, парциальный молярный объем воды 57,5·10⁻⁶ м³ и плотность раствора 0,8494 г/см³. Вычислить парциальный молярный объем этанола.

10. На рис. 17 для системы C₂H₅I - CH₃COOC₂H₅ изображена зависимость молярного объема раствора от молярной доли C₂H₅I. Расчетным или графическим методом определите парциальные молярные объемы $\bar{V}_{C_2H_5I}$ и $\bar{V}_{CH_3COOC_2H_5}$ для раствора с молярной долей $X_{C_2H_5I} = 0,75$. Рассчитайте изменение объема ΔV при смешении 3 моль C₂H₅I и 1 моль CH₃COOC₂H₅.



Рис. 17.

11. Молярная теплота образования жидкой латуни по реакции



равна $\Delta_{обр} H = -29706 X$ (I-X), Дж/моль, где X - атомная доля цинка. Получите уравнения для зависимости парциальных молярных энthalпий образования меди и цинка в жидкой латуни в зависимости от состава.

12. Молярная энthalпия смешения в системе Cd-Zn при T=773 К изменится от состава следующими образом:

X _{Cd}	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$\Delta_{mix} H$, Дж/моль	0	1248	2730	3347	2596	1052	0

Чему равны парциальные молярные энthalпии смешения кадмия и цинка в расплаве Cd-Zn, содержащем 60 % атомн. кадмия?

13. Интегральная молярная свободная энергия Гиббса образования сплавов Cz-Tl при T=1653 К зависит от состава следующим образом:

X_{Cz} 0,09 0,19 0,27 0,37 0,47 0,62 0,78 0,89
 Δ обр, Дж/моль -3393 -5180 -5991 -6565 -6904 -6828 -5929 -4058

Рассчитайте парциальные молярные свободные энергии образования хрома и титана в расплаве с мольной долей $X_{Cz} = 0,47$.

14. Рассчитать давление пара и его состав над раствором, содержащим 0,2 массовой доли о-ксилола, 0,3 м-ксилола и 0,5 п-ксилола, если раствор находится при 353 К и его можно считать идеальным. Давление паров чистых веществ при этой температуре равны соответственно 14619, 15425 и 19012 Па.

15. При 323 К давление пара этанола равно 47023 Па, а давление пара метанола 83327 Па. Смесь этих спиртов (идеальный раствор) содержит 50 вес.% каждого компонента. Каков состав пара над раствором при этой температуре?

16. При смешении 10 г бензола, 10 г толуола и 10 г нафталина образуется идеальный раствор. Какое количество толуола и бензола испарится при пропускании через раствор 1 л воздуха при 303 К, если рассматривать нафталин нелетучим веществом. Нормальная температура кипения чистого бензола 353,2 К, толуола - 383 К.

17. К 100 г бензола добавлено 2 г вещества с неизвестной молекулярной массой. Давление пара бензола над раствором уменьшилось на 130 Па. Чему равна молекулярная масса растворенного вещества, если при температуре опыта давление пара над чистым бензолом равно 10200 Па?

18. Давление пара над чистой водой при 25°C равно 3166 Па. При растворении в 100 г воды 10 г нелетучего вещества давление пара воды над раствором равно 3100 Па. Рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества при условии, что оно диссоциирует в растворе на 50%. Число ионов, образовавшихся при диссоциации одной молекулы, равно 2.

19. Жидкие изомеры А и В образуют идеальный раствор. Общее давление пара над исходным раствором с мольной долей X_A равно 650 гПа, ... при 50°C. Этот раствор подвергается перегонке до тех пор, пока его количество не уменьшится в два раза. Мольная доля компонента А в конденсате и в оставшемся растворе равна соответственно 0,60 и 0,40. Определите состав исходного раствора, а также давление пара над чистыми компонентами $P_{сА}$ и $P_{сВ}$.

20. Жидкости А и В образуют реальный раствор. Установлено, что для компонента А характерны отрицательные отклонения от закона Рауля. Поясните, что в этом случае и для компонента В также будут характерны отрицательные отклонения.

21. Жидкости А и В образуют идеальный раствор. Раствор с мольной долей $X_A = 0,25$ находится в равновесии с паром состава $Y_A = 0,5$. Энтальпии испарения чистых компонентов А и В равны соответственно 20,92 и 29,29 кДж/моль. а) Рассчитайте при температуре 25°C отношение давлений пара над чистыми компонентами А и В; б) Чему равно это отношение при температуре 100°C при условии, что энтальпии испарения компонентов А и В не зависят от температуры?

22. При температуре 60°C давление насыщенного пара над чистыми хлороформом $CHCl_3$ и диизопропиловым эфиром $C_3H_7OCS_2H_7$ равны соответственно 93,33 и 106,66 кПа. В результате дополнительного взаимодействия за счет образования водородной связи между молекулами $CHCl_3$ и $C_3H_7OCS_2H_7$ хлороформ и эфир образуют азеотропный раствор. Изобразите схематически зависимость парциальных давлений компонентов и общего давления пара от состава раствора.

23. Для определения молекулярной массы нелетучего органического вещества был выполнен следующий опыт. В предварительно вакуумированный эксикатор помещают рядом два стакана А и В. В стакане А находится раствор 0,1 моль нафталина в 100 г бензола. В стакане В находится раствор 10 г органического вещества с неизвестной молекулярной массой и 100 г бензола. После установления равновесия извлекают стакан А и взвешивают его. Установлено, что его масса уменьшилась на 8 г. Рассчитайте молекулярную массу органического вещества при условии, что его раствор в бензоле является идеальным; Перечислите гипотезы, которые необходимо сделать для выполнения расчетов. Указанная процедура позволяет определить молекулярную массу с относительной погрешностью порядка 1% при условии, что растворы идеальные.

24. Газированную воду можно получить в скифоне в домашних условиях. Из баллончика выделяется диоксид углерода при давлении $5 \cdot 10^5$ Па. Опените состав газированной воды, которая при этом получается.

25. Какова концентрация азота и кислорода в воде, оставленной в открытом сосуде на атмосферном воздухе при 298 К?

26. Водлаз имеет 5 л крови и на глубине 50 м дышит смесью из 20 % объема O_2 и 80 % объема N_2 . На при давлении 5 атм. Вычислите общий объем газа, который выделится из крови при внезапном подъеме на поверхность воды при температуре $25^\circ C$ и давлении 1 атм. Для кислорода и гелия при $25^\circ C$ константа Генри соответственно равна 44000 и 124520 при условии, что давление P выражено в атмосферах, а растворимость газа выражена через молярную долю газа в растворе.

27. Рассчитать молекулярный вес нитробензола из следующих данных: когда смесь нитробензола и воды перегоняется под давлением 97529 Па, температура перегонки равна $371,8 K$, а весовое отношение нитробензола и воды в дистилляте составляет 0,188. (Теплота испарения воды 2256 Дж/г).

28. Полностью несмешивающаяся система, состоящая из воды и органического соединения кипит при $363 K$ и 97859 Па . Дистиллят содержит 0,73 массовой доли органического соединения. Каков молекулярный вес и давление пара органического соединения при этой температуре? (Теплота испарения воды 2256 Дж/г).

29. Тетралин $C_{10}H_{12}$ кипит при $480,3 K$. Подсчитайте, каков приблизительно количество (в г) тетралина перегреться со 100 г водяного пара при нормальном давлении.

30. Смесь несмешивающихся жидкостей: воды и хлорбензола перегонят при внешнем давлении 98685 Па . Смесь кипит при температуре $90,3^\circ C$. При этой температуре давление пара над чистой водой равно 70674 Па . Определите процентное массовое содержание хлорбензола в дистилляте.

31. Жидкости H_2O и CCl_4 не смешиваются. На рис. 18 показана температурная зависимость давления насыщенного пара над чистыми компонентами. Смесь паров H_2O и CCl_4 , начальная температура которой равна $100^\circ C$, начинают охлаждать при $P=1 \text{ атм}$. При $80^\circ C$ наблюдается конденсация первой капли чистой воды. Рассчитайте графически молярную долю воды в исходной паровой смеси, а также температуру, при которой из паровой смеси начнет конденсироваться CCl_4 .

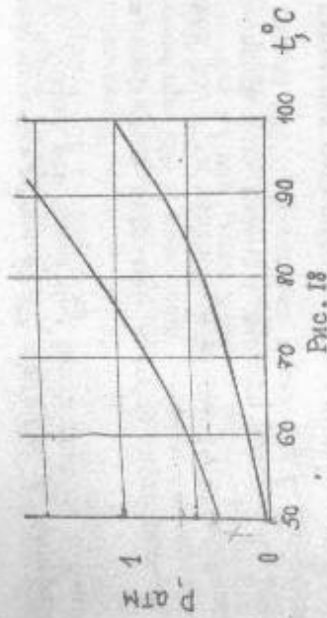


Рис. 18

32. Давление пара над чистыми жидкостями А и В равны соответственно 0,4 и 1,2 атм при $T=300 K$. Жидкости А и В образуют идеальный раствор. Смесь их паров с мольной долей $y_A=0,4$ подвергается изотермическому сжатию при $T=300 K$. При каком давлении образуется первая капля жидкости в результате конденсации пара? Каков состав этой капли? Укажите состав раствора, нормальная температура кипения которого равна $300 K$.

33. На рис. 19 изображена диаграмма состояния "температура кипения-состав". а) Эквимоллярный раствор подвергает перегонке при давлении 1 атм. Каков состав первой капли конденсата? б) Каков состав раствора после того как половина его будет перегонана? Чему будет равной в этом случае температура кипения? в) Каков состав раствора в конце перегонки?

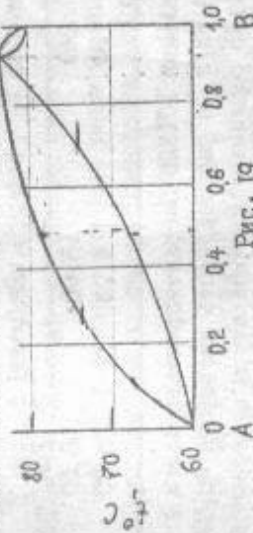


Рис. 19

34. Жидкости А и В образует раствор с отрицательными отклонениями от закона Рауля при температуре $50^\circ C$. а) Нарисуйте при этой температуре зависимость парциальных давлений компонентов А и В от состава раствора, а также зависимость общего давления пара от состава раствора и состава пара; б) Нарисуйте диаграмму состояния "температура кипения-состав", т.е. кривые жидкости и пара. Точка кипения чистого компонента А ниже, чем В. Каковы характерные особенности этой диаграммы?

35. Энтальпия плавления антрацена 28,87 кДж/моль, а температура плавления 490 К. Какова его идеальная растворимость в бензоле при 298 К?

36. Рассчитать растворимость нафталина в любом растворителе, образующем с нафталином при 298 К идеальный раствор. Температура плавления нафталина 353 К, а теплота плавления 19,27 кДж/моль.

37. Рассчитать растворимость камина в вискуте при 523 К. Температура плавления камина 596 К, а теплота плавления 6,06 кДж/моль.

38. Температуры плавления о-динитробензола и м-динитробензола равны соответственно 389,5 К и 362,9 К. Координаты эвектической точки: T=337 К, мольная доля м-динитробензола 0,65. Определить теплоты плавления обоих компонентов.

39. О-дихлорбензол и м-дихлорбензол плавятся при 290,5 К и 297,5 К. Их теплоты плавления 8745 и 8535 Дж/моль. Вычислить температуру и состав эвектики, приняв, что эти вещества образуют идеальный раствор в жидком состоянии.

40. Рассчитать растворимость бензойной кислоты в этаноле при 80°C и давление пара над насыщенным раствором. Используйте следующие предположения: раствор идеальный; бензойная кислота нелетуча и не склонна к диссоциации и ассоциации в этанольном растворе. Кроме того, известны следующие данные:

Соединение	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{н.т.к.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{пл} H, \text{кДж/моль}$	$\Delta_{исп} H, \text{кДж/моль}$
Бензойная к-та	122	249	18,00	50,20
Этанол	-114	80	4,93	38,70

41. При парциальном давлении 101325 Па растворимость азота в воде при 273 К равна 23,54 мл/л, а растворимость кислорода 48,89 мл/л. Подсчитайте, на сколько различаются температуры замерзания воды, насыщенной воздухом, и чистой воды.

42. Почему для чистых веществ употребляется термин температура плавления, а для раствора "температура начала кристаллизации" или "температура появления первых кристаллов"?

43. Оценить чистоту (в мол.%) бензола, если известно, что он плавится при 278,45 К (Т пл. чистого бензола 278,53 К, а теплота плавления 9827,2 Дж/моль).

44. Чему равна величина понижения точки плавления, вызванная растворением 0,160 г кислорода в 108 г серебра? Т пл серебра 1233,8 К, $\Delta_{пл} H = 11244 \text{ Дж/моль}$. Примечание: молекула кислорода при растворении в серебре диссоциирует на атомы.

45. Раствор 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола затвердевает на 0,350 К ниже, чем чистый бензол. Определите, имеет ли место диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензоле?

46. Водный раствор сахарозы замерзает при температуре $-0,200^\circ\text{C}$. Рассчитайте давление пара над раствором сахарозы при температуре 25°C с учетом того, что сахара практически не испаряется при этих условиях. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86 $^\circ\text{C} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Давление пара над чистой водой при 25°C равно 3166 Па.

47. Температура плавления меди равна 1083°C . Расплав, содержащий 10 г серебра и 90 г меди начинает кристаллизоваться при 1007°C . Предполагая, что кристаллы состоят только из меди, рассчитайте энтальпию и энтропию плавления меди при 1083°C .

48. Два водных раствора массой 106 г каждый подвергается медленному охлаждению. В первом растворе содержится 6 г мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, а во втором - 6 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. При каких температурах начнут замерзать растворы? Сколько г льда выделится во втором растворе к моменту начала замерзания первого раствора? Криоскопическая постоянная воды $1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

49. В растворе уксусной кислоты молекула этанола частично димеризуется за счет образования водородных связей

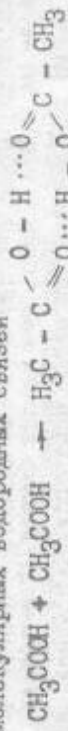


Раствор, содержащий 5,75 г этанола в 94,25 г уксусной кислоты, начинает замерзать при температуре на $4,17$ градусов ниже по сравнению с температурой замерзания чистой уксусной кислоты $16,53^\circ\text{C}$. Энтальпия плавления уксусной кислоты $11720 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Плотность раствора $1,034 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. На основании этих данных рассчитайте молярную и молярную концентрации мономеров и димеров этанола, а также определите константу равновесия димеризации.

50. Рассчитать, при какой температуре можно оставлять зимой автомобиль, если для охлаждения радиатора использовать антифриз 25 % водный раствор этиленгликоля $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$. Криоскопическая

постоянная воды равна 1,86 градус·кг·моль⁻¹.

51. Температура замерзания раствора уксусной кислоты в бензоле с мольной долей $X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,02$ равна 4,4°C. Молекулы уксусной кислоты в растворе частично ассоциируют за счет образования межмолекулярных водородных связей



Рассчитайте константу равновесия для процесса димеризации. Температура плавления бензола 5,4°C, молярная энтальпия плавления бензола 7480 Дж/моль. Раствор мономерных и димерных молекул уксусной кислоты в бензоле можно считать идеальным.

52. На основании расчетов укажите состав первых кристаллов, образующихся при охлаждении водного раствора этанола с массовой концентрацией спирта 90%. При какой температуре начинает замерзать такой раствор? Перечислите гипотезы и приближения, которые необходимо сделать для расчета температуры замерзания раствора. Изобразите схематически диаграмму плавления системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и укажите фазы, соответствующие отдельным участкам этой диаграммы. Энтальпия плавления льда и этанола равна соответственно 6012 и 4931 Дж/моль. Температура плавления этанола равна -114°C.

53. Раствор, содержащий 0,171 г серной кислоты в 1000 г воды замерзает при 272,9946 К. Кривоскопическая постоянная воды 1,86. Определите изотонический коэффициент.

54. Сколько г вещества в 100 г бензола понижает точку замерзания на 1,28 К. То же количество вещества в 100 г воды понижает точку замерзания на 1,395 К. Вещество имеет в бензоле нормальный молекулярный вес, а в воде полностью диссоциировано. Какое число ионов оно образует в воде при диссоциации?

55. Определите степень диссоциации дихлоруксусной кислоты, если она диссоциирует в растворе на два иона. Температура начала кристаллизации 0,1 М водного раствора дихлоруксусной кислоты 272,872 К.

56. Хлороформ кипит при 333,2 К под давлением 1040 гПа.

Определите давление пара и температуру кипения раствора, содержащего 0,2 моля нелетучего растворенного вещества в 1 кг хлороформа. $\Delta_{\text{исп}} H = 31,64$ кДж/моль - теплота испарения хлороформа.

57. Температура кипения чистого сероуглерода равна 319,2 К. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г сероуглерода кипит при 319,304 К. Эбулиоскопическая постоянная сероуглерода равна 2,37. Сколько атомов содержится в молекуле растворенной серы?

58. Нормальная температура кипения этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна 78,3°C. В 100 г этанола растворили 4 г ангидрида $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgH}_2$ и 3 г нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Рассчитайте температуру кипения раствора при давлении 101325 Па предпологая, что ангидрин и нитробензол при этих условиях нелетучи. Эбулиоскопическая постоянная этанола 1,04 К кг моль⁻¹.

59. 10 г глицерин, растворенной в 400 г этанола, повышает температуру кипения этанола на 0,143 градуса. 2 г органического вещества, растворенного в 100 г этанола, повышает температуру кипения этанола на 0,125 градуса. Определите молекулярную массу органического вещества предпологая, что оно нелетуче при указанных условиях.

60. Волный 7,5%-ный раствор хлорида кальция кипит при 101°C и давлении 101325 Па. Давление насыщенного пара над чистой водой при указанной температуре равно 104984 Па. Рассчитайте изотонический коэффициент и степень диссоциации раствора CaCl_2 .

61. Нормальная температура кипения насыщенного раствора бензанилида в этаноле равна 82,00°C. Температура плавления бензанилида 161°C. Нормальная температура плавления и кипения этанола равна соответственно -117 и 80,00°C. Эбулиоскопическая константа этанола равна 1,22 К·кг/моль. Предполагая, что раствор является идеальным, а) определите состав насыщенного раствора бензанилида; б) определите молярную энтальпию плавления бензанилида.

62. Давление пара амальгамы олова, содержащей 1,142 г олова в 100 г ртути, равно 100533,4 Па. Вычислите активность и коэффициент активности ртути, если давление пара над чистой ртутью 10238 Па.

63. В системе этанол-вода с содержанием 44,6% об. этанола при 323 К парциальное давление этанола 141 гПа и воды 106,6 гПа. Рассчитайте активности и коэффициенты активности спирта и воды. Необходимые данные взять из справочника.

64. Давления насыщенных паров над чистым свинцом, серебром и над раствором Ag - Pb, содержащим 95 мол.% серебра при 1558 К равны:

$$R_{Ag}^0 = 8,67 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$$

$$R_{Fe}^0 = 5,59 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

$$R_{Ag}^1 = 8,40 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$$

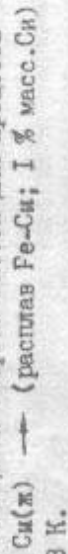
$$R_{Fe}^1 = 9,6 \cdot 10^1 \text{ Па}$$

Определите изменение энергии Гиббса при образовании раствора этого состава.

65. Температура плавления кобальта 1753 К. Рассчитайте изменение ΔG для переноса одного моля кобальта из чистой жидкости в расплав Fe-Co с содержанием кобальта 1 % мас. при T=1773 К. Предположите, что расплав Fe-Co обладает свойствами идеальных растворов.

66. Температура плавления ванадия 1993 К. Коэффициент активности ванадия в разбавленных расплавах Fe-V при 1993 К равен 0,068. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса при переносе одного моля твердого ванадия в расплав Fe-V с содержанием ванадия 1 % мас. при 1893 К. Энтальпия плавления ванадия 18828 Дж/моль.

67. Коэффициент активности меди в разбавленных расплавах Fe-Si при T=1873 К равен 8,5, при условии, что в качестве стандартного состояния меди выбрана чистая жидкая медь. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса для процесса



при T=1873 К.

68. Давление пара воды над раствором сахара в зависимости от молярности изменяется следующим образом:

m , моль/кг	0	0,2	0,5	1,0	2,0
P_{H_2O} , Па	3167	3155	3136	3104	3033

Найдите активность воды в указанных растворах, а также активность сахара в растворе с молярностью $m = 2$ моль/кг. Примечание: для расчета активности сахара используйте уравнение Гиббса-Дюгема.

69. Растворимость ромбической серы в CCl_4 составляет 0,84 г в 100 г CCl_4 при 25°C. Рассчитайте растворимость моноклинической серы в CCl_4 при указанной температуре. В обоих растворах сера существует в виде молекул S_8 . Стандартная энтальпия образования ромбической и моноклинической серы равна 0 и 300 Дж/моль, соответственно. Стандартная энтропия ромбической и моноклинической серы равна соответственно 31,86 и 32,55 Дж/моль·К.

70. Рассчитайте парциальную молярную энтальпию смешения цинка в твердом сплаве Cd-Zn с содержанием 20 % атом. Zn при T=803К на основании зависимости парциальной молярной энтальпии смешения кадмия от состава:

$$H_{Cd}^{\text{парц}} = 1,0 - 0,9 X_{Cd} - 0,8 X_{Cd}^2 - 0,7 X_{Cd}^3 - 0,6 X_{Cd}^4 - 0,5 X_{Cd}^5 - 0,4 X_{Cd}^6 - 0,3 X_{Cd}^7 - 0,2 X_{Cd}^8 - 0,1 X_{Cd}^9$$

71. При T=1623 К получены следующие данные растворов Cu-Ti: $H_{Cu}^{\text{парц}} = 0,09 - 0,19 X_{Cu} - 0,27 X_{Cu}^2 - 0,37 X_{Cu}^3 - 0,47 X_{Cu}^4 - 0,57 X_{Cu}^5 - 0,67 X_{Cu}^6 - 0,78 X_{Cu}^7 - 0,89 X_{Cu}^8 - 0,96 X_{Cu}^9$

Рассчитайте активность титана в растворе, содержащем 60% атом. Ti

72. Парциальная молярная энтропия смешения золота в твердых сплавах Au-Si, найденная в широком интервале составов при T=773 К равна:

$$S_{Au}^{\text{парц}} = 0,1 - 0,2 X_{Au} - 0,3 X_{Au}^2 - 0,4 X_{Au}^3 - 0,5 X_{Au}^4 - 0,6 X_{Au}^5 - 0,7 X_{Au}^6 - 0,8 X_{Au}^7 - 0,9 X_{Au}^8 - 1,0 X_{Au}^9$$

Рассчитайте парциальную молярную энтропию смешения и интегральную молярную энтропию смешения сплава, содержащего 40% атом. Si.

73. Избыточная парциальная молярная свободная энергия железа в растворах Fe-Ni при T=1873 К в зависимости от состава приведена ниже:

$$G_{Fe}^{\text{изб}} = 0,1 - 0,2 X_{Fe} - 0,3 X_{Fe}^2 - 0,4 X_{Fe}^3 - 0,5 X_{Fe}^4 - 0,6 X_{Fe}^5 - 0,7 X_{Fe}^6 - 0,8 X_{Fe}^7 - 0,9 X_{Fe}^8 - 1,0 X_{Fe}^9$$

Рассчитайте избыточную парциальную молярную свободную энергию никеля в эквивалентном растворе.

74. Рассчитайте активность олова в сплаве Al-Sn с содержанием 40 % атом. Sn при T=1000 К на основании следующих данных:

$$G_{Al}^{\text{изб}} = 0,9 - 0,8 X_{Al} - 0,7 X_{Al}^2 - 0,6 X_{Al}^3 - 0,5 X_{Al}^4 - 0,4 X_{Al}^5 - 0,3 X_{Al}^6 - 0,2 X_{Al}^7 - 0,1 X_{Al}^8 - 0,01 X_{Al}^9$$

75. Избыточная парциальная молярная свободная энергия цинка в сплавах Cu-Zn при T=1300 К равна

$$G_{Zn}^{\text{изб}}(\text{Дж/моль}) = -21550 (1 - X_{Zn})^2$$

Рассчитайте активность меди в эквивалентном растворе при T=1300 К.

6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

Основными задачами химической термодинамики является установление возможности протекания реакции в заданных условиях, а также расчет состава реакционной системы при установлении равновесия. Для практики наибольшее значение имеют процессы в изотермических условиях при постоянном объеме (закрытый сосуд), либо при постоянном давлении, например, при постоянном атмосферном давлении (открытый сосуд).

В системе при постоянных T и P самопроизвольно могут протекать лишь те процессы, в результате которых свободная энергия Гиббса уменьшается, т.е. $\Delta G < 0$. При достижении равновесия свободная энергия Гиббса системы минимальна и не изменяется $\Delta G = 0$.

Если реакционная система из состояния I переходит в состояние 2 и при этом совершается χ пробегов реакции, то изменение свободной энергии Гиббса системы равно

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} = RT \sum n_{i1} \ln \frac{a_{i2}}{a_{i1}} + \chi [\Delta_2 G^\circ + RT \sum (\nu_i \ln a_{i2})] \quad (108)$$

где a_{i1} и a_{i2} - активность i -го компонента в состоянии I и 2, соответственно; n_{i1} - число моль i -го компонента в состоянии I; $\Delta_2 G^\circ$ - стандартная свободная энергия Гиббса реакции; ν_i - стехиометрический коэффициент i -го компонента, причем ν_i положительно для продуктов реакции и отрицательно для исходных веществ.

Если система содержит большое число моль компонентов, то в результате одного пробега реакции активность (концентрация) компонентов практически не изменяется, т.е. $a_{i2} = a_{i1} = a_i$. В результате уравнение (108) примет вид

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} = \Delta_2 G^\circ + RT \sum (\nu_i \ln a_i) \quad (109)$$

Уравнение (109) известно, как уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа и широко применяется для установления направления реакции в системе, т.е. служит для определения знака ΔG .

При достижении равновесия левая часть уравнения (109) обращается в 0 и тогда

$$\Delta_2 G^\circ = -RT \sum (\nu_i \ln a_{i \text{ равн}}) = -RT \ln \prod a_{i \text{ равн}}^{\nu_i} = -RT \ln K_a \quad (110)$$

где $K_a = \prod a_{i \text{ равн}}^{\nu_i}$ (111)

Здесь a_i (равн) - активность i -го компонента в равновесной смеси; K_a - термодинамическая константа равновесия, выраженная через равновесные активности компонентов. При этом активность чистых (индивидуальных) твердых и жидких веществ равна 1, активность газообразного i -го компонента определяется как отношение его парциального давления P_i к стандартному давлению 1 атм ($a_{i \text{ газ}} = \frac{P_i}{1 \text{ атм}}$), активность растворенного вещества в разбавленном растворе равна отношению его молярной концентрации C_i к стандартной концентрации ($a_i = C_i / C_i^\circ$) (моль/л) и, наконец, активность растворителя в разбавленном растворе равна его молярной доле X_i . Если система переходит из исходного состояния I в равновесное, то уравнение (108) сводится к виду

$$\Delta G_{\text{исх} \rightarrow \text{равн}} = RT \sum [n_{i \text{ исх}} \ln \frac{a_{i \text{ равн}}}{a_{i \text{ исх}}}] \quad (112)$$

В качестве примера на рис. 20 показаны некоторые изменения ΔG для реакции $\text{CO}(г) + 2\text{H}_2(г) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(г)$ при $T=298,15 \text{ К}$ и $P=1 \text{ атм}$. При этом реакционная система в исходном состоянии содержит 1 моль CO и 2 моль H_2 . Из схемы видно, что свободная энергия равновесной системы всегда ниже чем для исходных веществ или продуктов реакции в стандартном состоянии. Отсюда следует принципиальная невозможность получения абсолютно чистых веществ в результате реакции.

Если реакция протекает в газообразной фазе, то для выражения состава равновесной смеси наряду с активностью компонентов применим их парциальные давления P_i , молярные концентрации C_i , а также молярные доли X_i . Соответствующие константы равновесия равны:

$$K_p = \prod P_i^{\nu_i} \text{ равн.}; \quad K_C = \prod C_i^{\nu_i} \text{ равн.}; \quad K_X = \prod X_i^{\nu_i} \text{ равн.} \quad (113)$$

Различные константы равновесия связаны между собой:

$$K_a = K_p (1 \text{ атм})^{-\Delta n} \quad (114)$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (115)$$

$$K_p = K_X P_{\text{общ}}^{\Delta n} \quad (116)$$

причем величины K_a и K_p численно равны, хотя K_a - безразмерная величина, а K_p имеет размерность $(\text{атм})^{\Delta n}$, где Δn - изменение числа моль газов в результате реакции.

Расчет константы равновесия K_0 проводят на основании термодинамических таблиц по уравнению $\Delta_z G^0 = -RT \ln K_0$. При этом стандартную свободную энергию Гиббса реакции при $T=298,15\text{K}$ находят непосредственно из уравнений

$$\Delta_z G^0_{298,15\text{K}} = \Delta_z H^0_{298,15} - 298,15 \cdot \Delta_z S^0_{298,15\text{K}} \quad (117)$$

либо $\Delta_z G^0_{298,15\text{K}} = \sum \nu_j \Delta_f G^0_j$ (продукты реакции) $- \sum \nu_i \Delta_f G^0_i$ (исходн. в-ва)

При других температурах для расчета $\Delta_z G^0_T$ используют уравнение $\Delta_z G^0_T = \Delta_z H^0_T - T \Delta_z S^0_T$ с учетом температурной зависимости энтальпии и энтропии реакции

$$\Delta_z H^0_T = \Delta_z H^0_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta_z C_p dT \quad (119)$$

$$\Delta_z S^0_T = \Delta_z S^0_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta_z C_p}{T} dT \quad (120)$$

С целью экономии времени при интегрировании выражений (119) и (120) Темкин и Шварцман предложили более рациональный метод:

$$\Delta_z G^0_T = \Delta_z H^0_{298,15} - T \Delta_z S^0_{298,15} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M^2) \quad (121)$$

где Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ коэффициенты в выражениях для теплоемкости реакции

$$\Delta_z C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \quad (122)$$

$$\Delta_z C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \quad (123)$$

Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M^2 в зависимости от температуры приведены в термодинамических справочниках.

В ряде случаев расчет константы равновесия при любой температуре T удобно проводить, используя справочные значения приведенной энергии Гиббса участников реакции $\Phi_i = - \left(\frac{G_i^0 - H_i^0}{T} \right) / R$

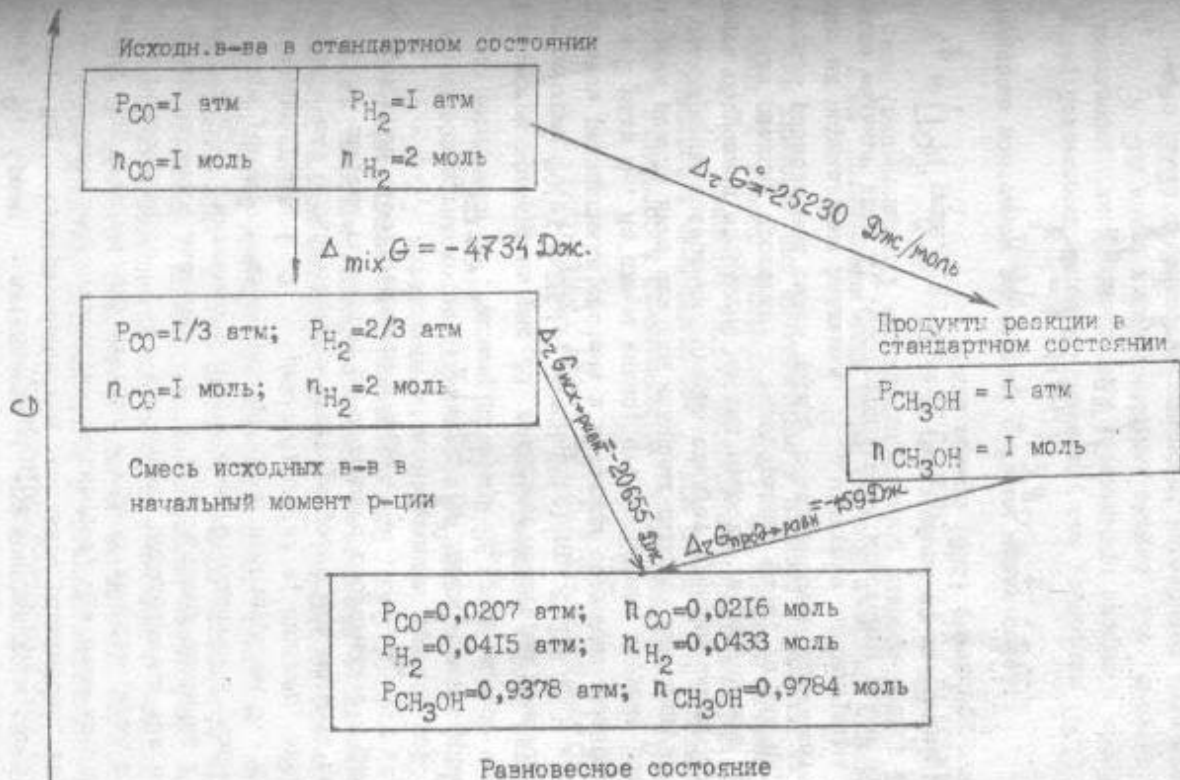


Рис. 20. Изменения ΔG для газовой р-ции $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$ при постоянных температуре ($T=298,15 \text{ K}$) и давлении ($P = 1 \text{ атм}$).

$$\ln K_a = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta z H^0}{T} + \sum \nu_i \cdot \Phi_i(\text{исх. в-ва}) - \sum \nu_j \Phi_j(\text{прод. р-ии}) \right] \quad (124)$$

где $\Delta z H^0$ - энтальпия реакции при абсолютном нуле.

Наряду с указанными уравнениями для расчета K_a при любых температурах применяется также уравнение изобары химической реакции Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta z H^0}{RT^2} \quad (125)$$

В узком температурном интервале энтальпия реакции почти постоянная величина, поэтому при интегрировании уравнения (125) получим

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta z H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (126)$$

где K_2 и K_1 - константа равновесия при температуре T_2 и T_1 , соответственно.

Константы равновесия K_p и K_c не зависят от давления, если исходные вещества и продукты реакции представляют собой идеальные газы. В отличие от них константа равновесия K_x , зависит от этого давления. На основании уравнения (116) получим

$$\left(\frac{\partial K_x}{\partial p} \right)_T = (-\Delta n) \cdot \frac{K_p}{p \Delta n + 1} \quad (127)$$

Знак производной $(\partial K_x / \partial p)_T$ зависит от величины Δn . Если реакция не сопровождается изменением числа моль газов, т.е.

$\Delta n = 0$, то K_x не зависит от давления. Если $\Delta n > 0$, то K_x уменьшается при повышении давления. Наконец, при $\Delta n < 0$ константа равновесия K_x увеличивается при повышении давления. Величина K_x характеризует глубину протекания реакции и увеличение K_x означает, что равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции. Уравнения (125) и (127) являются количественными характеристиками принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в ней протекают процессы, ослабляющие роль внешнего воздействия.

Пример 30. Стандартная свободная энергия Гиббса реакции при $T=1200$ К равна 3370 Дж/моль



Частичные давления газов в исходной смеси равны:
 $P_{\text{CO}_2} = 150$ кПа; $P_{\text{H}_2} = 50$ кПа; $P_{\text{CO}} = 100$ кПа; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200$ кПа.

Определить, в каком направлении будет протекать реакция.

Рассчитать также состав реакционной смеси при достижении равновесия.

Решение.

Для определения направления реакции в исходной смеси газов воспользуемся уравнением изотермы реакции (109)

$$\Delta G = \Delta z G^0 + RT \sum (\nu_i \ln a_i)$$

Рассчитаем активности газов с учетом, что $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{150000}{101325} = 1,4804; \quad a_{\text{H}_2} = \frac{50000}{101325} = 0,4935;$$

$$a_{\text{CO}} = \frac{100000}{101325} = 0,9869; \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{200000}{101325} = 1,9738.$$

Подставляя значения активностей газов и $\Delta z G^0$ в уравнение изотермы реакции, находим

$$\Delta G = 3370 + 8,314 \cdot 1200 \cdot \ln \frac{1,4804 \cdot 0,4935}{0,9869 \cdot 1,9738} = -6414 \text{ Дж/моль.}$$

Отрицательный знак величины ΔG показывает, что процесс в реакционной смеси должен протекать в сторону образования $\text{CO}_2(г)$ и $\text{H}_2(г)$.

Обозначим через X увеличение парциального давления CO_2 при достижении равновесия по сравнению с исходной величиной. С учетом стехиометрии реакции парциальные равновесные давления газов, выраженные в кПа, будут равны:

$$P_{\text{CO}_2} = 150 + X; \quad P_{\text{H}_2} = 50 + X; \quad P_{\text{CO}} = 100 - X; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 200 - X.$$

Равновесные активности газов соответственно равны

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{(150 + X) 1000}{101325}; \quad a_{\text{H}_2} = \frac{(50 + X) 1000}{101325}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(200 - X) 1000}{101325}; \quad a_{\text{CO}} = \frac{(100 - X) 1000}{101325}$$

Находим численное значение константы равновесия реакции из соотношения (110)

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$3370 = -8,314 \cdot 1200 \cdot \ln K_a$$

$$K_a = 0,713.$$

Равновесные активности газов подставляем в выражение для константы равновесия

$$\frac{a_{CO_2} \cdot a_{H_2}}{a_{CO} \cdot a_{H_2O}} = \frac{(150 + X) \cdot 1000}{101325} \cdot \frac{(50 + X) \cdot 1000}{101325} = \frac{(200 - X) \cdot 1000}{101325}$$

или
$$0,713 = \frac{(150 + X) \cdot (50 + X)}{(100 - X) \cdot (200 - X)}$$

Отсюда $X = 16,19$ кПа.

Таким образом, равновесный состав смеси следующий:

$$P_{CO_2} = 166,19 \text{ кПа}; P_{H_2} = 66,19 \text{ кПа}; P_{CO} = 83,81 \text{ кПа};$$

$$P_{H_2O} = 183,81 \text{ кПа}.$$

Пример 31. Рассчитайте константу равновесия реакции



при $T = 1023$ К на основании следующих данных:

$$2. Ni(кр) + 1/2 O_2(г) \rightarrow NiO(кр); \Delta_r G^\circ = -244500 + 98,53T, \text{ Дж/моль}.$$

$$3. H_2(г) + 1/2 O_2(г) \rightarrow H_2O(г); \Delta_r G^\circ = -246400 + 54,81T, \text{ Дж/моль}.$$

Можно ли, не опасаясь окисления, отжигать никель при $T = 1023$ К в атмосфере, состоящей из 95% объема H_2O и 5% объема H_2 ?

Решение.

Уравнение реакции I может быть получено при вычитании уравнения (2) из уравнения (3). Таким образом, стандартная свободная энергия Гиббса первой реакции равна

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_2^\circ = (-246400 + 54,81T) - (-244500 + 98,53T) = -1900 - 43,72T, \text{ Дж/моль}.$$

При $T = 1023$ К

$$\Delta_r G_1^\circ = -1900 - 43,72 \cdot 1023 = -46626 \text{ Дж/моль}.$$

Для определения направления реакции (I) используем уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа

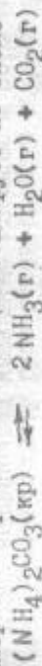
$$\Delta G = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}}$$

Отношение a_{H_2O} / a_{H_2} в исходной смеси можно заменить отношением парциальных давлений P_{H_2O} / P_{H_2} или же отношением мольных долей $X_{H_2O} / X_{H_2} = 0,95/0,05 = 19$. В результате

$$\Delta G = -46626 + 8,314 \cdot 1023 \ln 19 = -21583 \text{ Дж/моль}.$$

Таким образом, реакция (I) должна протекать слева направо, т.е. никель можно отжигать в атмосфере указанного состава.

Пример 32. Карбонат аммония диссоциирует по схеме



Равновесное общее давление газов над твердым карбонатом аммония при 150°C равно 1 атм. Рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса этой реакции, а также константы равновесия K_p и K_c при указанной температуре.

Решение.

В соответствии с законом Дальтона общее давление равно сумме парциальных давлений компонентов

$$P_{\text{общ}} = P_{NH_3} + P_{H_2O} + P_{CO_2}$$

С учетом стехиометрии реакции видим, что $P_{H_2O} = P_{CO_2}$ и $P_{NH_3} = 2P_{CO_2}$

В результате $I = 4 P_{CO_2}$

Отсюда равновесные парциальные давления газов равны

$$P_{CO_2} = P_{H_2O} = 0,25 \text{ атм}; P_{NH_3} = 0,5 \text{ атм}$$

Активности газов соответственно равны

$$a_{CO_2} = a_{H_2O} = \frac{0,25 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 0,25; a_{NH_3} = \frac{0,5 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 0,5 \text{ атм}.$$

Активность кристаллического карбоната аммония согласно определению равна 1. В результате

$$K_a = \frac{a_{NH_3}^2 \cdot a_{H_2O} \cdot a_{CO_2}}{a_{(NH_4)_2CO_3}} = \frac{0,5^2 \cdot 0,25 \cdot 0,25}{1} = 0,0156$$

$$\text{Далее } \Delta_z \dot{C}^0 = -RT \ln K_Q = 8,314 \cdot 423,15 \ln 0,0156 = -14630 \text{ Дж/моль.}$$

Константа равновесия K_p численно равна K_Q , хотя имеет размерность: $K_p = K_Q (1 \text{ атм})^{\Delta n}$,

где Δn — изменение числа моль газов в результате реакции. В данном случае $\Delta n = 4$, поэтому

$$K_p = 0,0156 \text{ атм}^4.$$

В соответствии с уравнением (115) имеем $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$. С учетом, что $R = 0,082 \text{ (л·атм)/моль·К}$ находим

$$K_c = 0,0156 (0,082 \cdot 423,15)^{-4} = 1,076 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}^4.$$

Пример 33. Равновесное давление CO_2 над $\text{CaCO}_3(\text{кр})$ при 500°C равно $1,45 \cdot 10^{-4}$ атм. Чему равна самая низкая температура, при которой CaCO_3 будет полностью разлагаться на воздухе, где содержание CO_2 составляет 0,03 % объема? Энтальпия диссоциации CaCO_3 равна 173 кДж/моль.

Решение.

Парциальное давление CO_2 в воздухе на основании закона Дальтона равно $P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{общ}} = 0,0003 \cdot 1 = 3 \cdot 10^{-4}$ атм

Очевидно, разложение CaCO_3 на воздухе будет происходить при условии, что равновесное давление CO_2 над CaCO_3 станет равным или больше $3 \cdot 10^{-4}$ атм.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары реакции (126) при условии, что энтальпия реакции не зависит от температуры:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta_z H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Поскольку для реакции $\text{CaCO}_3(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$ константы равновесия K_{p2} и K_{p1} равны соответствующим парциальным равновесным давлениям CO_2 , то

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_z H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Введем обозначения: $T_1 = 500 + 273,15 = 773,15 \text{ К}$; $P_1 = 1,45 \cdot 10^{-4}$ атм; $P_2 = 3 \cdot 10^{-4}$ атм. С учетом энтальпии реакции $\Delta_z H_T^0 = 173000 \text{ Дж/моль}$ получим

$$\ln \frac{3 \cdot 10^{-4}}{1,45 \cdot 10^{-4}} = \frac{173000}{8,314} \left(\frac{1}{773,15} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Отсюда, искомая температура $T_2 = 795 \text{ К}$.

Пример 34. Рассчитайте степень диссоциации $\text{CO}_2(\text{г})$ по схеме $\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{г})$ при $T = 2000 \text{ К}$ и $P = 0,1 \text{ атм}$. Для расчетов воспользуйтесь справочными данными по приведенной энергии Гиббса при $T = 2000 \text{ К}$:

$$\Phi_{\text{CO}_2} = 258,76 \text{ Дж/моль К}; \quad \Phi_{\text{CO}} = 225,91 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Phi_{\text{O}_2} = 234,32 \text{ Дж/моль К. Стандартная энтальпия образования } \text{CO}(\text{г}) \text{ и } \text{CO}_2(\text{г}) \text{ при абсолютном нуле равна } -113,81 \text{ и } -393,15 \text{ кДж/моль соответственно.}$$

Решение.

Рассчитаем константу равновесия реакции K_Q по уравнению

$$\ln K_Q = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_z H_0^0}{T} + \Phi_{\text{CO}_2} - \left(\Phi_{\text{CO}} + \frac{1}{2} \Phi_{\text{O}_2} \right) \right]$$

Энтальпия реакции при абсолютном нуле

$$\Delta_z H^0 = -113,81 - (-393,15) = 279,34 \text{ кДж/моль.}$$

В результате

$$\ln K_Q = -\frac{1}{8,314} \left[\frac{279340}{2000} + 258,76 - \left(225,91 + \frac{1}{2} \cdot 234,32 \right) \right] = -6,6886;$$

$$K_Q = 1,283 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом,

$$K_p = 1,283 \cdot 10^{-3} (\text{атм})^{1/2}$$

Пусть исходное число моль CO_2 равно 1. Если степень диссоциации CO_2 обозначить через α , то очевидно равновесная смесь состоит $(1 - \alpha)$ моль CO_2 , α моль CO и $\alpha/2$ моль O_2 . Общее число моль в равновесной смеси равно

$$(1 - \alpha) + \alpha + \alpha/2 = 1 + \alpha/2$$

Равновесные мольные доли компонентов в смеси равны:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha/2}; \quad X_{\text{O}_2} = \frac{\alpha/2}{1 + \alpha/2}; \quad X_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2}$$

В результате константа равновесия K_x равна

$$K_X = \frac{X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2}}{X_{CO_2}} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} \cdot \left(\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} \right)^{1/2} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}}$$

Так как

$$K_p = K_X \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n}$$

то, после подстановки численных значений получим

$$1,283 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \sqrt{\frac{\alpha}{2+\alpha}} \cdot \sqrt{0,1}$$

В первом приближении примем, что $\alpha \ll 1$. Тогда

$$1,283 \cdot 10^{-3} = \alpha \sqrt{\frac{0,1\alpha}{2}}$$

$$\text{или } \alpha = 0,032 = 3,2\%$$

Пример 35. Определить, какой из двух возможных восстановителей - углерод или кремний может обеспечить лучшее восстановление V_2O_5 при температурах 1000 и 2000 К. При расчетах $\Delta_z G^\circ$ примените метод Темкина-Шварцмана.

Решение.

Задача сводится к тому, что мы должны сравнить величины $\Delta_z G^\circ$ всех возможных реакций окисления углерода и кремния в расчете на 1 моль кислорода.

1. $C(\text{гр}) + O_2(\text{г}) \rightarrow CO_2(\text{г}) \quad \Delta_z G_1^\circ$
2. $2C(\text{гр}) + O_2(\text{г}) \rightarrow 2CO(\text{г}) \quad \Delta_z G_2^\circ$
3. $Si(\text{кр}) + O_2(\text{г}) \rightarrow SiO_2(\text{кр}) \quad \Delta_z G_3^\circ$

Реакцию $2Si(\text{кр}) + O_2 \rightarrow 2SiO(\text{г})$ не рассматриваем из-за неустойчивости соединения SiO.

В соответствии с методом Темкина-Шварцмана

$$\Delta_z G^\circ = \Delta_z H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_z S_{298}^\circ - T(\Delta\alpha \cdot M_0 + \Delta\beta \cdot M_1 + \Delta\gamma \cdot M_2 + \Delta\delta \cdot M_3)$$

Для 1-ой реакции

$$\Delta_z H_{298}^\circ = \Delta_f H_{CO_2}^\circ = -393,51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_z S_{298}^\circ = S_{CO_2}^\circ - (S_C^\circ + S_{O_2}^\circ) = 213,66 - (5,74 + 205,04) = 2,88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Зависимость теплотности участников 1-ой реакции от температуры выражается уравнениями типа

$$C_p CO_2 = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p C_{\text{гр}} = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p O_2 = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^{-5} T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Изменение теплотности в результате реакции

$$\Delta_z C_p = C_p CO_2 - (C_p C_{\text{гр}} + C_p CO) = -4,18 + 0,88 \cdot 10^{-3} T + 3,77 \cdot 10^{-5} T^2$$

Темным образом для данной реакции:

$$\Delta\alpha = -4,18; \Delta\beta = 0,88 \cdot 10^{-3}; \Delta\delta = 3,77 \cdot 10^{-5}; \Delta\gamma = 0$$

Справочные значения коэффициентов M_i в уравнении Темкина-Шварцмана при $T=1000$ К равны

$$M_0 = 0,5038; M_1 = 0,2463 \cdot 10^3; M_2 = 0,2783 \cdot 10^{-5}$$

После подстановки численных значений величин, входящих в уравнение Темкина-Шварцмана, получим при $T=1000$ К:

$$\Delta_z G_1^\circ = -393510 - 1000 \cdot 2,88 - 1000(-4,18 \cdot 0,5088 + 0,88 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + 3,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}) = -395530 \text{ Дж/моль}$$

При $T=2000$ К коэффициенты M_i равны:

$$M_0 = 1,0525; M_1 = 0,7240 \cdot 10^3; M_2 = 0,4072 \cdot 10^{-5}$$

В результате при $T=2000$ К

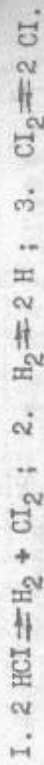
$$\Delta_z G_1^\circ = -393510 - 2000 \cdot 2,88 - 2000(-4,18 \cdot 1,0525 + 0,88 \cdot 10^{-3} \cdot 0,7240 \cdot 10^3 + 3,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4072 \cdot 10^{-5}) = -394816 \text{ Дж/моль}$$

Значения $\Delta_z G^\circ$ для 2-ой и 3-ей реакций, полученные на основании аналогичных расчетов, приведены в таблице:

	$T = 1000$ К	$T = 2000$ К
$\Delta_z G_1^\circ$, кДж/моль	-395,5	-394,8
$\Delta_z G_2^\circ$, кДж/моль	-399,5	-570,0
$\Delta_z G_3^\circ$, кДж/моль	-679,3	-518,9

Из таблицы следует, что при $T=1000$ К лучшим восстановителем является кремний, а при $T=2000$ К - углерод.

Пример 36. При нагревании хлористого водорода до $T=2000$ К протекают реакции



Константы равновесия реакций соответственно равны:

$$K_{P1} = 2,834 \cdot 10^{-6}; \quad K_{P2} = 2,630 \cdot 10^{-6} \text{ атм}; \quad K_{P3} = 0,527 \text{ атм}.$$

Найдите состав равновесной смеси при $T=2000$ К и общем давлении 1 атм.

Решение.

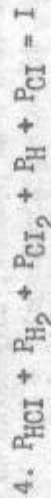
Задача является типичной при расчетах комбинированных химических равновесий. При составлении системы уравнений для расчета состава равновесной смеси следует учитывать: а) выражения для констант равновесия независимых реакций; протекающих в системе; б) общее давление в системе; в) стехиометрию реакций, которая налагает дополнительные соотношения между количествами компонентов в смеси.

В данном случае равновесная смесь состоит из пяти компонентов: HCl , H_2 , Cl_2 , H и Cl . Следовательно, необходимо составить систему пяти независимых уравнений. Первые три уравнения представляют собой выражения для констант равновесия:

$$1. K_{P1} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} = 2,834 \cdot 10^{-6}; \quad 2. K_{P2} = \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}} = 2,630 \cdot 10^{-6}$$

$$3. K_{P3} = \frac{P_{\text{Cl}}}{P_{\text{Cl}_2}} = 0,527$$

Четвертое уравнение получим из условия, что $P_{\text{общ}} = 1$ атм, т.е. сумма парциальных давлений газов равна 1 атм.



Наконец, исходя из стехиометрических соотношений, получим

$$5. P_{\text{H}_2} + \frac{P_{\text{H}}}{2} = P_{\text{Cl}_2} + \frac{P_{\text{Cl}}}{2}$$

Решая систему уравнений, находим:

$$P_{\text{HCl}} = 0,9901 \text{ атм}; \quad P_{\text{H}_2} = 7,36 \cdot 10^{-3} \text{ атм}; \quad P_{\text{Cl}_2} = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ атм};$$

$$P_{\text{H}} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ атм}; \quad P_{\text{Cl}} = 0,0141 \text{ атм}.$$

З а д а ч и.

1. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ K_p равна 50 при 717 К. Определить направление процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $c_{\text{H}_2} = 2$ моль/л; $c_{\text{I}_2} = 5$ моль/л; $c_{\text{HI}} = 10$ моль/л.

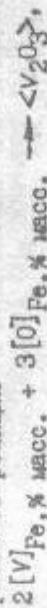
2. В вакуум сторону сместится равновесие реакции $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ при добавлении к равновесной смеси инертного газа: а) при постоянном объеме реактора; б) при постоянном общем давлении?

3. Константа равновесия газовой реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ при $T=500$ К равна $K_p = 0,333$ (атм)⁻¹. Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3 , Cl_2 , PCl_5 , если парциальные давления реагирующих веществ имеют следующие значения: $P_{\text{PCl}_3} = 0,1$ атм; $P_{\text{PCl}_5} = 0,5$ атм; $P_{\text{Cl}_2} = 2$ атм.

4. Одним из процессов в химической технологии является высушивание влажного карбоната серебра при 110°C в потоке воздуха. Какое минимальное парциальное давление CO_2 должно быть в используемом воздухе, чтобы избежать разложения карбоната в соответствии с реакцией



5. Содержание кислорода в расплавленной стали составляет 0,00% масс. В расплав при $T = 1830$ К добавлят ванадий с тем расчетом, чтобы его содержание в расплаве достигло 1% масс. Будет ли в расплаве протекать реакция



если для этой реакции $\Delta G^\circ = -780400 + 267,8 T$ (Дж/моль). При этом в качестве стандартных состояний ванадия и кислорода в расплаве выбрано их состояние в соответствующих 1% масс. растворах при условии, что эти растворы обладают свойствами предельно разбавленных.

До какого уровня следует понизить содержание кислорода в расплаве, чтобы исключить окисление ванадия при получении его 1% масс. раствора в стали?

6. Хромовые пластинки отжигают при 1000 К в атмосфере влажного водорода при давлении 1 атм. Рассчитайте допустимое содержание воды в водороде, чтобы избежать окисления хрома при указанной температуре. Можно ли нагревать хромовые пластинки при $T = 800$ К в атмосфере влажного водорода при содержании воды 1,07%

• 10⁻³ % объема. ? Растворением водорода в хrome можно пренебречь. Для расчетов воспользуйтесь следующими данными:



$$\Delta_r G^\circ = -380953 + 95,4 T, \text{ Дж/моль}$$

7. Парообразный этанол при нагревании может превращаться в диэтиловый эфир или дегидратироваться с образованием этилена



На основании следующих данных при стандартных условиях:

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \text{г}) = -234,80 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \text{г}) = 281,38 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}; \text{г}) = -252,21 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}; \text{г}) = 342,67 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}; \text{ж}) = -285,83 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ(\text{H}_2\text{O}; \text{ж}) = 69,95 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4; \text{г}) = 52,30 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4; \text{г}) = 219,45 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Рассчитайте величину $\Delta_r G^\circ$ для реакций (1) и (2) и установите, какая из них является наиболее вероятной при 25°C.

8. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам



Какой процесс более вероятен и как он зависит от условий?

9. При нагревании воздуха при P=I атм до температуры 4000 К образуется 10 % объема N₂O. Рассчитайте константу равновесия реакции и величину $\Delta_r G^\circ$

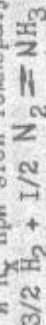


если при обычных условиях воздух состоит из 60 % объема N₂ и 20 % объема O₂.

10. Литровый реакционный сосуд, содержащий 0,233 моль N₂ и 0,341 моль PCl₅, нагревают до 250°C. Равновесное общее давление равно 29 атм. Предполагая, что все газы идеальные, рассчитать константы равновесия K_p и K_c газовой реакции PCl₅ ⇌ PCl₃ + Cl₂.

11. Смесь азота и водорода (1:3) пропускают над катализатором при 723 К. Установлено, что если общее давление постоянно и равно 10 атм., то образуется 2,04 % объема аммиака.

а) Рассчитайте K_p и K_c при этой температуре для реакции



б) Определить выход NH₃, K_p и K_c, если P_{общее} = 50 атм.

12. При пропускании газообразного оксидиформда углерода COF₂ над катализатором при 1000°C устанавливается равновесие



Давление в ходе реакции поддерживается постоянным и равным 10 атм. Из газовой смеси берут пробу, быстро охлаждают ее, чтобы не успел измениться равновесный состав при температуре опыта, и анализируют пробу. В результате анализа найдено, что при нормальных условиях в 500 см³ пробы общее содержание COF₂ и CO₂ составляет 300 см³. (Этот результат получен при пропускании пробы через раствор Ba(OH)₂, который поглощает COF₂ и CO₂, но не поглощает CF₄). Рассчитайте константу равновесия K_p при 1000°C.

13. При изучении равновесия $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ при T = 1000 К и P=101325 Па были получены следующие равновесные молярные доли газов в реакционной смеси: X_{SO₂} = 0,309; X_{SO₃} = 0,338; X_{O₂} = 0,353. Рассчитайте константы равновесия K_p, K_c и K_x.

14. При 55°C и 1 атм средняя молекулярная масса частично диссоциированного тетраоксида азота N₂O₄ равен 61,2 г/моль. Рассчитайте: а) степень диссоциации α; б) константу равновесия K_c реакции N₂O₄(г) ⇌ 2 NO₂(г); в) степень диссоциации при 55°C и общем давлении 0,1 атм.

15. Для реакции C(кр) + 2 H₂(г) ⇌ CH₄ при 1000°C K_p = 0,253 атм⁻¹. Рассчитайте общее давление после достижения равновесия, если 0,100 моль CH₄ помещают в сосуд объемом 2 л при 1000°C.

16. Рассчитать общее давление, которое нужно приложить к смеси 3 частей водорода и 1 части азота при 400°C, чтобы получилась смесь, содержащая 10 % объема аммиака. При этой температуре для реакции N₂(г) + 3 H₂(г) ⇌ 2 NH₃(г) K_p = 1,64 · 10⁻⁴ атм⁻².

17. Для получения равновесного количества аммиака смесь N₂ и H₂ пропускают над катализатором при 400°C. При этой температуре для реакции N₂(г) + 3 H₂(г) ⇌ 2 NH₃(г) K_p = 1,64 · 10⁻⁴ атм⁻². а) Рассчитайте общее давление, необходимое для получения 5,26 % моль NH₃, если над катализатором пропускается эквимолярная смесь. б) Чему должно быть равно общее давление, что-

бы равновесная смесь содержала 5,26 % мол. NH_3 , если над катализатором пропускается смесь из 2 молей N_2 и 1 моля H_2 ?

18. Стандартная свободная энергия Гиббса реакции $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ при $T=900$ К равна 22,39 кДж. Энтропии H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 при этой температуре и давлении 101325 Па равны соответственно: 163,0; 291,7 и 319,7 Дж/моль·К. Рассчитайте: а) молярную долю H_2 в равновесной смеси, если этан пропускать над катализатором дегидрирования при $T=900$ К и давлении 101325 Па; б) энтропию гидрирования этилена при указанной температуре.

19. Для газовой реакции $A + B \rightleftharpoons AB$ $\Delta_r G^\circ = 8370$ Дж/моль при 27°C . Какое общее давление нужно оказывать на эквимолярную газую смесь А и В, чтобы 40 % смеси превратилось в АВ?

20. Какое давление нужно приложить, чтобы из равновесной смеси 1 моль CO_2 и 2 моль NH_3 при 298 К получить 0,5 моля карбамида, если H_2O остается в газовой фазе? Свободная энергия Гиббса образования кристаллического карбамида равна -197,15 кДж/моль. Соответствующие справочные значения для других участников реакции равны: $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}; \text{г}) = -228,61$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2; \text{г}) = -394,37$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3; \text{г}) = -16,48$ кДж/моль.

21. При $T=300$ К и давлении 1 атм степень диссоциации N_2O_4 в газовой фазе равно 20 %. Рассчитайте константу равновесия и стандартную свободную энергию Гиббса реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{г})$ при данной температуре.

22. При $T=620$ К и $P=1$ атм в присутствии катализатора н-пентан изомеризуется в изопентан и 2,2-диметилпропан (неопентан)



Свободная энергия Гиббса образования н-пентана, изопентана и 2,2-диметилпропана при $T=620$ К и $P=1$ атм соответственно равна: 141,5; 136,5 и 146,6 кДж/моль. Рассчитайте состав смеси изомеров при достижении равновесия.

23. Смесь, содержащую 49 % объема HCl и 51 % объема O_2 нагреват. при постоянном давлении 96400 Па до температуры 763 К. При достижении равновесия 76 % HCl вступает в реакцию



Определите для данной реакции значение K_p , выраженное в атмосфе-

рах и K_c , выраженное в моль/л.

24. Рассчитайте равновесное давление CO_2 над кристаллами CaCO_3 при $T=298,15$ К. $\text{CaCO}_3(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$ При стандартных условиях свободная энергия Гиббса образования $\text{CaCO}_3(\text{кр})$, $\text{CaO}(\text{кр})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$ соответственно равна -1130,3; -593,6 и 394,1 кДж/моль.

25. Энтропия реакции $\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{г})$ при 25°C равна -98,32 кДж/моль. Энтропия $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{SO}_3(\text{г})$ и $\text{O}_2(\text{г})$ равна соответственно 248,5; 256,0 и 205,0 Дж/моль·К. Рассчитайте константу равновесия K_p и K_c реакции при 25°C . В какую сторону будет протекать реакция, если парциальное давление газов в исходной смеси равно: $P_{\text{SO}_3} = 1$ атм; $P_{\text{O}_2} = 0,2$ атм и $P_{\text{SO}_2} = 0,1$ атм?

26. Когда платина нагревается в присутствии газообразного хлора, протекает следующая реакция



При 1000 К $\Delta_r G^\circ = 58,52$ кДж. Каким будет равновесное парциальное давление PtCl_2 , если общее давление смеси равно 1 атм?

27. Константа равновесия для газовой реакции $A \rightleftharpoons B$ равна 0,1 при 300 К. Рассчитайте: а) $\Delta_r G^\circ$, б) $\Delta_r G$ для превращения 1 моля А при 20 атм в 1 моль В при 1 атм. Является ли реакция в случае б) самопроизвольной?

28. Рассчитать выход NO по реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$, если константа равновесия при 2873 К равна 0,0035, а азот и кислород взяты в эквимолярных соотношениях.

29. Для реакции $2 \text{NaHCO}_3(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $K_p = 0,23$ (атм)² при 100°C . При барометрическом давлении 740 мм. рт. ст., температуре 27°C и относительной влажности 0,70 в 5-литровую колбу поместили 20 г. твердого NaHCO_3 и запали ее вместе с воздухом, находившимся при указанных выше условиях. Затем колба была нагрета до 100°C . а) Чему равно парциальное давление CO_2 в колбе при установлении равновесия? (Влиянием CO_2 из воздуха можно пренебречь). Давления насыщенного пара воды при 27°C равно 26,73 мм. рт. ст. б) Чему равно давление в колбе?

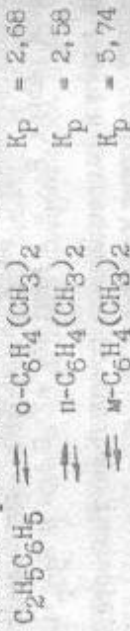
30. Что является мерой стандартного сродства химической реакции при постоянных температуре и давлении?

31. Для реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ при 717 К $K_p = 50$. 1 моль HI нагревается до 717 К . Сколько молей HI при этом разложится? Чему будет равна степень диссоциации?

32. Определить равновесный состав смеси для реакции $CO + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$,

если известно, что при $530,5 \text{ К}$ $K_p = 1$, а до начала реакции были смешаны 3 моля CO и 4 моля H_2O .

33. Определить состав равновесной газовой смеси для реакции изомеризации этилбензола в ксилолы при 700 К и 1 атм , если известны константы равновесия следующих реакций



Для реакции взят 1 моль этилбензола.

34. Константа равновесия реакции $Fe_3O_4(тв) + CO \rightleftharpoons 3FeO(тв) + CO_2$ при 673 К равна 1,15. Смесь 1 моль Fe_3O_4 , 2 моля CO , 0,5 моля FeO , 0,3 моля CO_2 нагреты до 673 К при общем давлении 5 атм. Определить количество каждого вещества при равновесии.

35. Если N_2O_4 диссоциирует с образованием NO_2 при $25^\circ C$ и общем давлении 1 атм, то равновесие достигается, когда продиссоциирует 18,5 % N_2O_4 и, таким образом, $K_p = 0,141 \text{ атм}$. а) Сдвинется ли равновесие, если в реактор при постоянном объеме добавить N_2 ? б) Если система может расширяться по мере добавления азота при постоянном давлении (общем) 1 атм, то какой будет равновесная степень диссоциации, когда парциальное давление N_2 станет равным 0,5 атм?

36. Константа равновесия реакции $2 HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ при $T = 700 \text{ К}$ равна $1,85 \cdot 10^{-2}$. Сколько г HI образуется при нагревании до указанной температуры 10 г. иода и 0,2 г. водорода в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2 , I_2 и HI при достижении равновесия?

37. При $2000^\circ C$ и общем давлении 1 атм 2 % воды диссоциирует на водород и кислород. а) Рассчитайте K_p реакции; б) Как изменится степень диссоциации при понижении давления? в) Увеличится или уменьшится степень диссоциации, если добавить газообразный аргон.

так, чтобы общее давление сохранилось равным 1 атм? г) Изменяется ли степень диссоциации, если давление в замкнутой системе, содержащей частично диссоциированный пар, увеличить за счет добавления аргона? д) Увеличится или уменьшится степень диссоциации, если в систему добавить газообразный водород так, чтобы общее давление сохранилось равным 1 атм.?

38. Константа равновесия газовой реакции K_p

$$4 HI + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O + 2 OI_2$$

при $T = 700 \text{ К}$ равна $40,8 \text{ атм}^{-1}$. Газовую смесь, состоящую из 4 моля HI , 1 моль O_2 , 2 моля H_2O и 2 моля OI_2 при давлении 1 атм нагревают до 700 К . Определите направление реакции и рассчитайте состав равновесной смеси.

39. При $T = 900 \text{ К}$ стандартная свободная энергия Гиббса реакции $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$

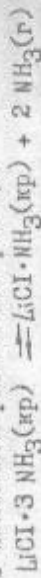
равна $22,39 \text{ кДж/моль}$. Энтропия водорода, этилена и этана при $T = 900 \text{ К}$ соответственно равна $163,3$; $291,7$ и $319,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Рассчитайте энтальпию реакции при $T = 900 \text{ К}$. Чему равно парциальное давление водорода при достижении равновесия, если исходная смесь содержит лишь этан при давлении 1 атм? В какую сторону будет смещаться равновесие а) при понижении давления; б) при повышении температуры?

40. Баллон емкостью 3,4 л., содержащий 5 г. газообразного фосгена нагрели до $400^\circ C$. При нагревании происходит частичная диссоциация фосгена $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ и при $400^\circ C$ давление в баллоне становится равным 1 атм. Рассчитайте степень диссоциации фосгена, константы равновесия K_p и K_c , а также стандартную свободную энергию Гиббса реакции диссоциации при указанной температуре.

41. Эвакуированная трубка объемом 1 л., содержащая $5,96 \cdot 10^{23}$ моля твердого иода, нагревается до 973 К . Экспериментально определено давление равно $0,490 \text{ атм}$. Предполагая, что газы идеальные, рассчитайте K_p для реакции $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$.

42. Реакционный сосуд объемом 1 л., содержащий $0,233 \text{ моль } N_2$ и $0,341 \text{ моль } PCl_5$ нагревается до $250^\circ C$. Общее равновесное давление равно $28,95 \text{ атм}$. Предполагая, что газы идеальные, рассчитать K_p для единственной происходящей в системе реакции $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$.

43. При 40°C константа равновесия реакции



$K_p = 9 \text{ (атм)}^2$. В сосуд объемом 5 л, помещают 0,1 моль $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3(\text{кр})$. Сколько молей аммиака необходимо ввести в сосуд при 40°C , чтобы превратить весь моноаммиакат $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3(\text{кр})$ в $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3(\text{кр})$?

44. При нагревании происходит термическое разложение $\text{FeSO}_4(\text{кр})$



При $T=929 \text{ K}$ общее давление равновесной газовой смеси равно 0,9 атм. Рассчитайте константу равновесия K_p при $T=529 \text{ K}$. В реактор вводят избыточное количество $\text{FeSO}_4(\text{кр})$ и заполняют реактор газобразным SO_2 при $T=929 \text{ K}$ и давлении 0,6 атм. Чему будет равно общее давление газовой смеси при установлении равновесия ?

45. При температуре 2000 K для реакции $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ константа равновесия $K_p = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ (атм)}^{1/2}$. Рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса реакции, а также степень диссоциации CO_2 , если общее давление равновесной газовой смеси равно 2 атм.

46. В реактор вместимостью 2,4 л, при 20°C помещают 0,06 моль $\text{NH}_4\text{HS}(\text{кр})$. Константа равновесия реакции $\text{NH}_4\text{HS}(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$ при этой температуре равна 0,05 (атм)². а) Рассчитайте состав равновесной смеси, выраженный в молях. б) Найдите число молей аммиака, которое необходимо ввести в реактор, чтобы уменьшить степень разложения NH_4HS на 1 %. Предположим, что установилось равновесие, указанное в условии (б). Как изменится давление аммиака, если в реактор ввести дополнительное количество $\text{NH}_4\text{HS}(\text{кр})$?

47. При $T=900 \text{ K}$ величина K_p реакции $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ равна 0,05 атм. Газовую смесь, состоящую из 20 моль этана и 80 моль азота (инертный газ) пропускают над катализатором дегидрогенизации при $P=1 \text{ атм}$. Определите состав смеси при достижении равновесия.

48. При пропускании газовой смеси состава 46,4 % объема CO , 50,6 % объема CO_2 и 3 % объема N_2 над оксидом цинка при $T=1380 \text{ K}$ образуется паробразный цинк в соответствии с эндотермической реакцией $\text{ZnO}(\text{кр}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$. При стационарных условиях объемная скорость газа, отнесенная к нормальным условиям, составляла 0,182 л/мин, скорость уменьшения

количества оксида цинка равнялась $7,28 \cdot 10^{-4}$ моль/мин, а давление газа на выходе составляло 100 кПа. Предполагая установление равновесия между газом и твердой фазой, рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса данной реакции при $T=1380 \text{ K}$.

49. В реактор объемом 2 л, содержащий 0,1 моль CO и катализатор при температуре 700 K вводит водород. При этом протекает реакция



После установления равновесия общее давление газовой смеси равно 7 атм, а содержание метанола в смеси составляет 0,001 моль.

а) Рассчитайте константу равновесия реакции K_p ; б) Чему было бы равным конечное давление в смеси, если бы отсутствовал катализатор и реакция не протекала ?

50. Реактор объемом 1 л содержит 4,4 г CO_2 и избыточное количество графита. При нагревании реактора до 1000°C устанавливается равновесие $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{гр}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{г})$

Средняя молекулярная масса равновесной газовой смеси, найденная из плотности смеси по отношению к воздуху, составляет 36. а) Рассчитайте равновесное давление смеси, а также константы равновесия реакции K_p и K_x . б) Как изменится содержание CO в смеси, если в реактор добавить инертный газ гелий и при этом давление в реакторе увеличится в два раза ? в) Каков результат будет наблюдаться, если при добавлении гелия давление в смеси останется постоянным, но при этом увеличится вдвое объем реактора ? Чему равна K_x в этом случае ? г) Предположим, что в реакторе ($V=1$ л) находится 1,2 г графита. Какое количество моль CO_2 следует добавить в реактор, чтобы при достижении равновесия остались лишь практически следы графита ?

51. Хлорид аммония диссоциирует по схеме



В газовой фазе практически нет молекул NH_4Cl . В одном из опытов было установлено, что упругость диссоциации (т.е. общее давление HCl и NH_3 над $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$) при $T=520 \text{ K}$ равна 0,05 атм. Во втором опыте в реактор объемом 42,7 л при температуре 520 K ввели 0,02 моль $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр})$ и 0,02 моль NH_3 . Рассчитайте число молей каждого компонента при установлении равновесия, а также парциальное давление NH_3 и HCl в смеси.

52. При установлении равновесия $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ при $T=700 \text{ K}$ парциальные давления CH_3OH , CO и H_2 равны соответственно 2; 1 и 0,1 атм. Чему будут равны парциальные давления компонентов при установлении нового равновесия, если объем реакционной смеси удвоить по сравнению с первоначальным, а температура останется неизменной?

53. Реактор заполнен SO при давлении 2 атм и термостатируется при температуре T . При добавлении избыточного количества кристаллической серы устанавливается равновесие



и в результате давление в реакторе становится равным 1,03 атм. Определите константу равновесия реакции K_p при температуре T .

54. Стандартная свободная энергия Гиббса реакции



равна 1255 Дж/моль при 40°C .

а) Рассчитать константу равновесия K_p при данной температуре;

б) Плотность равновесной газовой смеси равна 5,85 г/л при 40°C и некотором давлении P . С учетом предельно рассчитанной константы равновесия K_p найти: степень диссоциации N_2O_4 ; среднюю молекулярную массу смеси; общее давление равновесной газовой смеси.

55. Рассчитайте при $T=2000 \text{ K}$ константу равновесия и равновесное парциальное давление кислорода над диоксидом циркония, если для реакции $\text{ZrO}_2(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{г})$ стандартная свободная энергия Гиббса равна $\Delta_r G^\circ = 1087590 + 18,12 T \lg T - 247,36 T$, Дж/моль. Будет ли устойчивым тигель из диоксида циркония при указанной температуре в вакууме при $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$?

56. Для реакции $\text{ZnO}(\text{кр}) + \text{C}(\text{гр}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$ стандартная свободная энергия Гиббса равна

$$\Delta_r G^\circ = -371204 + 43,30 T \lg T - 432,33 T, \text{ Дж/моль.}$$

Предположим, что реакцию проводят при $T=1473 \text{ K}$ в запаянной реторте, не содержащей воздуха. Рассчитайте равновесное парциальное давление CO и паров цинка в реторте при указанной температуре.

57. Полагают, что заключительной стадией, протекающей в конвертере для получения меди, является следующий процесс $\text{Cu}_2\text{S}(\text{ж}) + 2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons 6 \text{Cu}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{г})$; $\Delta_r G^\circ = -364 - 21,46 T$ Дж/моль

Предполагая, что сульфид и оксид меди (I) не смешиваются в жидком состоянии, рассчитайте равновесное парциальное давление SO_2

при температуре 1250°C .

58. Можно ли использовать тигель из оксида магния при 1000°C в вакууме при давлении 0,01 атм? Для расчетов воспользуйтесь следующими данными: $\text{MgO}(\text{кр}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г})$;

$$\Delta_r G^\circ = 608144 + 1,0 T \lg T - 112,75 T, \text{ Дж/моль.}$$

59. Экспериментальное значение степени диссоциации HI на водород и иод при $T=721 \text{ K}$ и давлении 101325 Па равно 22%. На основании этого значения найдите константу равновесия реакции диссоциации $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$. Рассчитайте также константу равновесия реакции, если энтальпия реакции $\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) = -9,71$ кДж/моль и известны следующие термодинамические функции, найденные на основании спектроскопических данных:

$$\text{H}_2^{298} - \text{H}_2^0, \text{ Дж/моль} \quad -(\text{C}_V^\circ - \text{H}_2^0)/T, \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}; T=721 \text{ K}$$

H_2	8470	127,48
I_2	10119	257,59
HI	8659	203,06

Сравните полученные значения констант равновесия и поясните, какое общее значение имеет такое сравнение.

60. При $T=300 \text{ K}$ и давлении 1 атм N_2O_4 диссоциирует на 20% на NO_2 . Рассчитайте константу диссоциации N_2O_4 и стандартную свободную энергию Гиббса реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{г})$ при данной температуре.

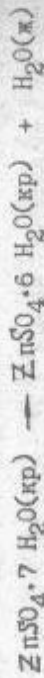
61. В состоянии равновесия при $T=500 \text{ K}$ и общем давлении 1 атм газобразный хлористый нитрозил диссоциирует на 27% по схеме $2 \text{NOCl} \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$

Рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса реакции при указанной температуре. Покажите, что при незначительной диссоциации процент протдиссоциированного NOCl обратно пропорционален корню кубическому из равновесного давления. Какие данные необходимы для расчета степени диссоциации NOCl при другой температуре?

62. Определить константу равновесия реакции $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Ag} + \text{CO}_2$, если известны константы равновесия следующих реакций



63. Стандартная свободная энергия Гиббса реакции



при 18°C равна 1480 Дж. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре составляет 2063 Па. Чему равно давление пара воды в системе при установлении равновесия между гента- и гексакристаллогидратом цинка?

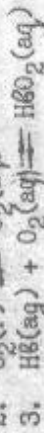
64. Упругость диссоциации водяного пара над дигидратом бромидов натрия при 20°C равно 729 Па. Давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2339 Па. Рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса реакции образования кристаллогидрата при 20°C $NaBr(kp) + 2H_2O(ж) \rightarrow NaBr \cdot 2H_2O(kp)$

65. Константа равновесия K_a реакции окисления водного раствора гемоглобина $Hb(aq)$ равна 85,5 при T=292 K:



Рассчитайте величину ΔG° для этого процесса.

При установлении равновесия на воздухе, в котором парциальное давление кислорода равно 0,2 атм, растворимость кислорода в воде составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. На основании этих данных рассчитайте ΔG° для реакций (2) и (3)



Примечание: символ аq, означает разбавленный водный раствор соответствующего компонента.

66. При T=1000 K известны константы равновесия следующих реакций:



Рассчитайте константу равновесия реакции



при указанной температуре.

67. При температуре 450°C в предважительно эвакуированный сосуд вводят 0,1 моль H_2 и 0,2 моль CO_2 . В результате реакции



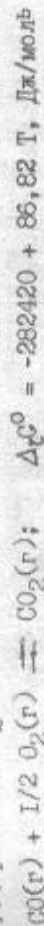
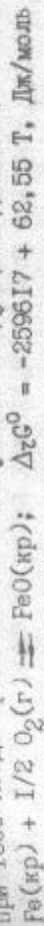
устанавливается равновесие и давление газовой смеси становится равным 0,5 атм. На основании анализа установлено, что в смеси содержится 10% мольн. H_2O . Затем в сосуд добавляют смесь $CoO(kp)$

и $Co(kp)$ и в результате устанавливаются новые равновесия:



При установлении комбинированного равновесия содержание воды в газовой смеси равно 30% мольн. Рассчитайте константы равновесия K_p для трех указанных реакций.

68. Будет ли восстанавливаться востит $FeO(kp)$ в атмосфере, состоящей из 28% объемн. CO , 13% объемн. CO_2 и 59% объема. N_2 при 1000 K. Для расчетов воспользуйтесь следующими данными:



69. При какой температуре оксид магния начнет разлагаться на воздухе?

70. Оценить температуру, при которой оксид серебра начнет диссоциировать а) на воздухе, б) в атмосфере чистого кислорода при P = 1 атм.

71. Средние молекулярные массы $M_{ср}$ для равновесных смесей

N_2 и N_2O_4 при общем давлении 1 атм равны:

$t, ^\circ C$	25	45	55
$M_{ср}$	77,64	66,80	56,51

а) Рассчитайте степень диссоциации N_2O_4 и константу равновесия K_p для каждой из указанных температур; б) На основании графика $\ln K_p \rightarrow 1/T$ определите энтальпию реакции диссоциации N_2O_4 :

в) Вычислите константу равновесия при 35°C; г) Найдите степень диссоциации N_2O_4 при 35°C, если общее давление равно 0,5 атм.

72. Определить теоретически возможный выход ацетальдегида при 773 K и 10 атм. Исходная смесь взята в стехиометрическом соотношении $C_2H_6(g) + 1,5 O_2 \rightleftharpoons CH_3CHO(g) + H_2O(g)$.

73. В эвакуированный сосуд объемом 5 л поместили 10 г $CaCO_3$ и нагрели до 1000 K. Сколько г $CaCO_3$ останется в сосуде?

74. Температурная зависимость стандартной свободной энергии Гиббса образованной водного пара в широком интервале температуры выражается уравнением

$$\Delta_f G^\circ = -240000 + 6,95 T + 12,9 T \lg T, \text{ Дж/моль}$$

Рассчитайте: а) стандартную энтальпию и стандартную энтропию

образования пара при T=2000 К; б) степень диссоциации пара при T=2000 К и 0,1 атм.

75. Плотность равновесия смеси N_2O_4 и NO_2 при $15^\circ C$ и 1 атм равна 3,48 г/л, а при $75^\circ C$ и 1 атм составляет 1,84 г/л. Чему равна энтальпия реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ (г)?

76. Энтальпия реакции в газовой фазе $2MOCl \rightleftharpoons 2 NO + Cl_2$ в первом приближении не зависит от температуры и равна 75,33 кДж. Стандартные энтропии при $25^\circ C$ для $NOCl$, NO и Cl_2 равны соответственно 263,7; 210,7 и 223,1 Дж/моль·К. Рассчитайте константу равновесия K_p при $T = 500$ К.

77. Фосген диссоциирует по схеме $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. При $100^\circ C$ константа равновесия $K_p = 8 \cdot 10^{-29}$ атм, изменение энтропии в результате реакции $\Delta_r S^\circ = 125,5$ Дж/моль·К.

а) Рассчитайте степень диссоциации $COCl_2$ при $100^\circ C$ и общем равновесном давлении 2 атм; б) Рассчитайте энтальпию реакции при $1000^\circ C$; в) Предполагая, что $\Delta_r C_p^\circ = 0$, определите, при какой температуре степень диссоциации фосгена станет равной 0,1%, если общее давление равно 2 атм?

78. При температуре $-55^\circ C$ 1,1 г $NOBr$ вводит в предварительно эвакуированный сосуд объемом 1 л. Затем сосуд нагревают до $0^\circ C$ и при этом происходит реакция $2 NOBr(g) \rightleftharpoons 2 NO(g) + Br_2(g)$. Общее давление газовой смеси при установлении равновесия равно 0,3 атм. При нагревании смеси до $25^\circ C$ и установлении нового равновесия общее давление смеси достигает 0,35 атм. Рассчитайте константу равновесия K_p при $0^\circ C$, а также энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ$.

79. Для реакции $2MnO_2 \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 1/2 O_2$ при 836 К $P_{O_2} = 75,90$ кПа; при 792 К $P_{O_2} = 23,80$ кПа. Определить тепловой эффект реакции, проверить ответ по таблицам.

80. Равновесное давление диссоциации PbO при 1200 К равно $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па, а при 1700 К 110 Па. Определить температуру, при которой PbO начнет диссоциировать на воздухе.

81. Для реакций $N_2O(гв) + CO \rightleftharpoons N_2(гв) + CO_2$ определены следующие равновесные данные:

T, К	933	989	1027	1066	1125
K_p	454	332	255	204	158

а) Определить $\Delta_r H^\circ$, K_p и $\Delta_r G^\circ$ при 1000 К графическим методом;

б) Будет ли атмосфера, состоящая из 15% CO_2 , 5% CO и 80% N_2 окислять никель при 1000 К?

82. При термическом разложении карбамата аммония устанавливается равновесие $NH_4COONH_2(кр) \rightleftharpoons CO_2(г) + 2NH_3(г)$. Температурная зависимость давления разложения карбамата аммония в интервале 290-360 К описывается уравнением $\ln(P/атм) = -6398/T + 19,27$

а) Рассчитайте при T=298 К константу равновесия K_p , а также стандартные термодинамические функции реакции $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. б) Чему равна энтропия кристаллического карбамата аммония, если при T=298,15 К стандартная энтропия диоксида углерода и аммиака равны соответственно 213,66 и 192,66 Дж/моль·К? в) Будет ли разлагаться карбамат аммония на воздухе при комнатной температуре, если содержание CO_2 в воздухе составляет 0,03% объема?

83. При температурах 25 и $50^\circ C$ значения констант равновесия реакции $CaSO_4 \cdot 3 H_2O(кр) \rightleftharpoons CaSO_4(кр) + 3 H_2O(г)$ равны соответственно 6,93 $\cdot 10^{-10}$ (атм)³ и 2,43 $\cdot 10^{-10}$ (атм)³. а) Какое наименьшее число моль водяного пара необходимо ввести при $50^\circ C$ в десятилитровый реактор, содержащий 0,01 моль безводной $CaSO_4(кр)$, чтобы полностью превратить ее в кристаллогидрат $CaSO_4 \cdot 3 H_2O(кр)$. б) Рассчитать энтальпию этой реакции $\Delta_r H^\circ$.

84. Степень диссоциации углекислого газа $CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2 O_2$ при температурах 1000 и 1400 К равна соответственно $1,94 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-4}$ при давлении 1 атм. Рассчитайте стандартную свободную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ и стандартную энтропию $\Delta_r S^\circ$ реакции диссоциации при T=1000 К, если предположить, что энтальпия реакции не зависит от температуры. Какое влияние на степень диссоциации CO_2 оказывает изменение давления?

85. При $2000^\circ C$ и P=1атм водород диссоциирует на 1,75%. Покажите, что при $5000^\circ C$ диссоциация будет почти полной, если энтальпия диссоциации равна 432,2 кДж/моль.

86. Энтальпия нейтрализации раствора сильной кислоты сильным основанием при бесконечном разведении при $20^\circ C$ равна -55,81 кДж/моль. Ионное произведение воды при этой температуре равно $6,81 \cdot 10^{-15}$. Рассчитайте ионное произведение воды, а также pH воды при $160^\circ C$.

87. Температурная зависимость стандартной свободной энергии Гиббса реакции $2 \text{H}_2(\text{г}) + \text{S}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{S}(\text{г})$ выражается уравнением

$$\Delta_r G^\circ = -162400 + 64,48T \text{ Дж/моль} - 8,64 \cdot 10^{-3} T^2 - 104,6 T, \text{ Дж/моль}$$

Рассчитайте стандартную энтальпию и энтропию реакции при $T=1000\text{К}$.

88. Оксид ртути диссоциирует по уравнению $2\text{HgO}(\text{кр}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$. При температурах 693 и 723 К давление диссоциации равно соответственно 0,51 и 1,07 атм. Определите: а) константу равновесия при каждой температуре; б) энтальпию диссоциации одного моля оксида ртути.

89. На основании следующих термодинамических данных:

вещество	$\Delta_f G^\circ (298,15 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f H^\circ (298,15 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$
$\text{NO}(\text{г})$	86,79	90,39
$\text{NO}_2(\text{г})$	51,85	33,86
$\text{SO}_2(\text{г})$	-300,4	-297,0
$\text{SO}_3(\text{г})$	-370,5	-395,3

а) найдите температурную зависимость свободной энергии Гиббса реакции $\text{NO}_2(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г})$,

предполагая, что теплоты образования не зависят от температуры; б) рассчитайте константу равновесия при 100°С . Чему равна молярная доля SO_2 в равновесной смеси, если исходная смесь содержит эквимолярное количество NO_2 и SO_2 .

90. При $T=700 \text{ К}$ константа равновесия реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_p = 5,55 \text{ атм}^{-1}$; изменение энтропии в результате реакции $\Delta_r S^\circ = -152,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; изменение теплоемкости $\Delta_r C_p^\circ = -6,90 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. а) При $T=700 \text{ К}$ в тридцатилитровый реактор вводят NO_2 до тех пор, пока в реакторе не установится равновесное давление 2 атм. Чему равна степень диссоциации NO_2 в этих условиях?

б) Определите среднюю молекулярную массу газовой смеси при условиях, указанных в а); в) Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ при температуре 250°С ; г) Рассчитайте температурный коэффициент константы равновесия $d \ln K_p / dT$ при $T=700 \text{ К}$, т.е. изменение K_p при повышении температуры на один градус, выраженное в процентах. Можно предположить, что NO_2 не димеризуется по схеме $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, т.е. в газовой смеси нет молекул N_2O_4 .

91. Для удаления примесей цинка из расплавленного свинца при $T=653 \text{ К}$ пропускают хлор. При этом на поверхности расплава образуется хлорид свинца PbCl_2 , который реагирует с цинком $[\text{Zn}]_{\text{Pb-Zn}} + \text{PbCl}_2(\text{шлак}) \rightarrow [\text{Pb}]_{\text{Pb-Zn}} + \text{ZnCl}_2(\text{шлак})$

Изменение $\Delta_r G^\circ$ для этой реакции при указанной температуре равно -63137 Дж/моль ; а при достижении равновесия мольная доля ZnCl_2 в шлаке $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ составляет 0,983. В разбавленных растворах цинка в свинце активность цинка $a_{\text{Zn}} = 29 X_{\text{Zn}}$. Чему равен равным содержание цинка в свинце после очистки, если предположить, что система $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ является идеальной? Ответ выразить в % масс. цинка?

92. Жидкое железо при $T=1893 \text{ К}$ содержит 0,2 % масс. алюминия и 0,05 % масс. азота. Определите возможность образования нитрида алюминия AlN в жидком железе, если известно, что для реакции $\text{AlN} \rightarrow [\text{Al}]_{\text{Fe}}, \% \text{ масс} + [\text{N}]_{\text{Fe}}, \% \text{ масс}; K_{1893\text{К}} = 6 \cdot 10^{-3}$

93. Расплавы $\text{MnO} - \text{FeO}$ и $\text{Mn} - \text{Fe}$ являются почти идеальными при $T=1873 \text{ К}$. Рассчитать концентрацию марганца (% масс.) в железе, которое находится в равновесии со шлаком, состоящим из 40 % MnO и 60 % FeO при указанной температуре. Для реакции $(\text{FeO})_{\text{шлак}} + [\text{Mn}]_{\text{Fe-Mn}} \rightarrow (\text{MnO})_{\text{шлак}} + [\text{Fe}]_{\text{Fe-Mn}}$

$$\Delta_r G^\circ = -121671 + 15,35 T, \text{ Дж/моль}$$

94. Для реакции $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ известны следующие данные

$T \text{ К}$	589	648	673	773
$K_p, (\text{атм})^{-2}$	0,0401	0,018	0,013	0,0038

Какие термодинамические параметры можно получить из этих данных?

95. Изменены стандартной свободной энергии Гиббса восстановления оксида хрома водородом приближенно выражается уравнением

$$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{Cr}(\text{г}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$$

$$\Delta_r G^\circ = 406570 - 120 T, \text{ Дж/моль}$$

Определите максимальное парциальное давление водяного пара при общем давлении 1 атм, при котором хром может быть нагрет без окисления до 1500 К

96. При термическом разложении сульфата марганца устанавливается равновесия

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp, \quad (128)$$

где объемная поправка α равна разности между объемом, который занимал бы газ при данной температуре, если бы он был идеальным, и объемом реального газа в расчете на 1 моль

$$\alpha = V_{ид} - V_{реалн.} = \frac{RT}{p} - V_{реалн.} \quad (129)$$

Для газов H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , NH_3 и др., представляющих особый интерес для химической технологии, значения $V_{реалн.}$ определены экспериментально и приведены в справочниках. Это позволяет на основании уравнений (129) и (128) рассчитать летучесть этих газов. В остальных случаях приходится использовать приближенные методы расчета. В области небольших давлений можно считать $\alpha = \text{const}$, поэтому

$$\ln f \approx \ln p - \frac{\alpha p}{RT} \quad (130)$$

$$\gamma = \frac{f}{p} = e^{-\alpha p/RT} \quad (131)$$

Разлагая в ряд правую часть уравнения и ограничиваясь лишь первыми двумя членами ряда, находим

$$\gamma \approx 1 - \frac{\alpha p}{RT} = 1 - \left(\frac{RT}{p} - V_{реалн.} \right) \frac{p}{RT} = \frac{p V_{реалн.}}{RT} \quad (132)$$

Так как $p_{ид} = \frac{RT}{V}$, то $\gamma = \frac{f}{p} = p/p_{ид}$.

$$\text{или } f = \frac{p^2}{p_{ид}} \quad (133)$$

Если газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, то летучесть газа равна

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \quad (134)$$

В соответствии с принципом соответственных состояний при одинаковом приведенном давлении $\bar{p} = p/p_{крит}$ и одинаковой приведенной температуре $\bar{T} = T/T_{крит}$ коэффициенты активности различных газов γ одинаковы ($T_{крит}$ и $p_{крит}$ — критические температура и давление данного газа). Это утверждение позволяет составить единицы для всех газов таблицы и графики зависимости $\gamma = f(\bar{T}, \bar{p})$. Приближенная при-

1. $3 MnSO_4(кр) \rightleftharpoons Mn_3O_4(кр) + 2 SO_3(г) + SO_2(г)$
2. $SO_3(г) \rightleftharpoons SO_2(г) + 1/2 O_2(г)$

Общее давление газовой смеси над $Mn_3O_4(кр)$ при 1300 К равно 103,72 нПа. Рассчитайте состав газовой смеси, а также K_p реакции (1) при 1300 К, если для второй реакции $K_p = 7,81$ (атм)^{1/2}.

97. Рассчитайте состав сплава Cu - Ni, который может находиться в равновесии с O_2 и NO при 1000 К, используя следующие данные: при 1000 К $\Delta_f G^\circ(O_2O) = -77$ кДж/моль, а $\Delta_f G^\circ(NiO) = -125$ кДж/моль. Чему равно равновесное давление кислорода над системой?

98. Является ли преобладающим при сублимации $NiCl_2$ процесс $NiCl_2(г) \rightleftharpoons Ni(кр) + Cl_2(г)$, если равновесное давление газа над $NiCl_2(кр)$ при 934 К равно 10^{-3} атм. Для расчета имеются следующие данные: $-(G_f^\circ - H_{298}^\circ)/T$, Дж/моль·К $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль

	T = 298,15 К	T = 500 К	T = 1000 К
Ni (кр)	29,92	33,02	45,25
Cl ₂ (г)	222,96	226,90	241,09
NiCl ₂ (кр)	107,11	113,39	144,36
NiCl ₂ (г)	334,30	340,16	362,16

9. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В НЕИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ.

Реальные газы в общем случае подчиняются уравнению состояния $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, справедливому для идеальных газов. Отклонения реального газа от свойств идеального газа становятся весьма существенными: при увеличении давления и понижении температуры. Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния используют коэффициент активности или коэффициент летучести γ , причем

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (128)$$

где f — летучесть газа. При подстановке летучести f вместо давления p в различные термодинамические уравнения, введенные для идеального газа, они сохраняют свою простую математическую форму и становятся применимыми к реальным газам.

Наиболее строгий метод расчета летучести чистого (индивидуального) газа основан на уравнении

менность метода установлена для многих газов, однако выяснилось, что H_2 , He и Ne отклоняются от общей схемы. Для них приведенные давление и температуру вычисляют по псевдокритическим параметрам:

$$\bar{T} = \frac{P}{P_{кр} + 8}$$

Для смеси реальных газов по аналогии с понятием "парциальное давление i -го компонента P_i " вводят понятие "парциальная летучесть i -го компонента f_i ". Величину f_i можно определить по уравнению

$$\ln f_i = \ln P_i - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha_i dP \quad (135)$$

где P - общее давление смеси, а объемная поправка α_i равна

$$\alpha_i = V \cdot 0i \text{ ил. } - \bar{V}_i \quad (136)$$

Здесь $V \cdot 0i$ ил. - молярный объем чистого i -го компонента при условии, что он подчиняется закону идеальных газов; \bar{V}_i - парциальный молярный объем i -го компонента в смеси.

Однако точное определение f_i часто затруднено из-за отсутствия сведений о зависимости \bar{V}_i от давления и состава. Решение вопроса о парциальной летучести f_i существенно упрощается, если предположить, что общий объем смеси реальных газов равен сумме объемов смешиваемых газов. В этом случае

$$f_i = \int_0^P 0i \cdot X_i \quad (137)$$

где $\int_0^P 0i$ - летучесть чистого i -го компонента при давлении, равном общему давлению смеси; X_i - молярная доля i -го компонента. Уравнение (137) известно в термодинамике как правило Льюиса-Рендалла и является аналогом закона Рауля применительно к идеальным газовым растворам. Из уравнений (137) и (128) следует

$$f_i = X_i \cdot X_i \cdot P \cdot 0i \quad (138)$$

Расчет коэффициента летучести f_i проводят, как правило, на основании метода соответственных состояний.

Активность i -го компонента в смеси реальных газов

$$a_i = f_i / P \text{ атм.} \quad (139)$$

Константа равновесия K_a для реакций с участием реальных газов равна

$$K_a = \prod_i \alpha_{i, \text{равн.}}^{v_i} = \prod_i \left(\frac{f_{i, \text{равн.}}}{P_{\text{атм}}} \right)^{v_i} = \frac{K_f}{(P_{\text{атм}})^{\Delta n}} \quad (140)$$

Если в качестве стандартного давления выбрать 1 атм, то величина K_a и K_f численно равны между собой, и, кроме того, они не зависят от давления.

С учетом уравнения (138) выражение для константы равновесия K_f , выражено через равновесные парциальные летучести компонентов, запишется

$$K_f = \prod_i f_{i, \text{равн.}}^{v_i} = \prod_i (X_i \cdot X_i \cdot P \cdot 0i)^{v_i} = K_X \cdot K_P \cdot \gamma \cdot \text{обл} \quad (141)$$

Выражение (141) широко применяется для расчета равновесного состава газовой смеси при высоких давлениях. Следует отметить, что при понижении давления свойства реальных газов приближаются к свойствам идеальных газов и величины K_f и K_P совпадают при низких давлениях.

Пример 37. Зависимость молярного объема аммиака от давления при $T=410$ К приведена ниже. Критические параметры аммиака: $T_{кр} = 405,4$ К; $P_{кр} = 111,8$ атм. Рассчитайте различными способами летучесть аммиака при $P=120$ атм и $T=410$ К.

P , атм	5	10	20	30	40	50
V , л/моль	6,622	3,256	1,572	1,010	0,730	0,556
P , атм	60	70	80	90	100	110
V , л/моль	0,440	0,355	0,290	0,236	0,190	0,150
					0,150	0,090

Решение.

Наиболее точное значение летучести может быть найдено из уравнения (128)

$$\ln f_i = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP$$

Рассчитаем объемную поправку α согласно определению

$$\alpha = V_{\text{ил.}} - V = \frac{RT}{P} - V$$

Результаты представим в виде таблицы:

P, атм	V, л/моль	V _{ид} , л/моль	α = V _{ид} / V, л/моль	∫ α dP, л·атм/моль
5	6,622	6,729	0,107	0,535
10	3,256	3,364	0,108	1,073
20	1,572	1,682	0,110	2,163
30	1,010	1,121	0,111	3,258
40	0,730	0,841	0,111	4,378
50	0,556	0,673	0,117	5,518
60	0,440	0,561	0,121	6,708
70	0,355	0,481	0,126	7,943
80	0,290	0,420	0,130	9,223
90	0,236	0,374	0,138	10,563
100	0,190	0,336	0,146	11,963
110	0,150	0,306	0,156	13,493
120	0,090	0,280	0,190	15,223

Методом численного интегрирования по правилу трапеций находим

$$\int_0^{120} \alpha dP = 15,223 \text{ л·атм/моль} = 1542,5 \text{ Дж/моль.}$$

В результате $\ln f = 120 - \frac{1542,5}{8,314 \cdot 410}$

$$f = 76,3 \text{ атм}$$

Существенное отличие легучести от давления при сравнительно невысоком давлении 120 атм обусловлено заметным взаимодействием между молекулами молекулами NH₃

Приближенное значение f найдем из уравнения (130), используя величину α = 0,190 л/моль при P=120 атм и полагая, что α не зависит от давления

$$\ln f = \ln 120 - \frac{0,190 \cdot 10^{-3} \cdot 120 \cdot 101325}{8,314 \cdot 410}$$

$$f = 60,9 \text{ атм}$$

Согласно уравнению (133) получим

$$f = \frac{P}{P_{ид}} = \frac{P^2}{P_{ид} P} = \frac{120^2 \cdot 0,090}{0,082 \cdot 410} = 38,5 \text{ атм}$$

Используя критические параметры T_{кр} и P_{кр}, находим приведенные температуру и давление

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{410}{405,4} = 1,011; \quad \rho = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{120}{111,8} = 1,073$$

На основании зависимости $\gamma = f(\tau, \rho)$, приведенной в справочниках (см., например "Краткий справочник физико-химических величин" под ред. А.А. Рауделя и А.М. Пономаревой, 1963г., стр. 69-71) находим, что при $\tau = 1,011$ и $\rho = 0,894$ значение $\gamma = 0,665$. В результате $f = P \cdot \gamma = 120 \cdot 0,665 = 79,8 \text{ атм.}$

Таким образом, из всех приближенных методов наиболее достоверные результаты дает метод, основанный на принципе соответственных состояний.

Пример 38. Рассчитайте равновесный выход аммиака 1/2 N₂ + 3/2 H₂ ⇌ NH₃ при T=700 К и P=600 атм, если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении. Критические параметры для газов: для N₂ T_{кр} = 126,2 К и P_{кр} = 33,5 атм; для H₂ T_{кр} = 33,2 К и P_{кр} = 13 атм; для NH₃ T_{кр} = 405,4 К и P_{кр} = 111,8 атм.

Решение.

Для расчета состава равновесной смеси используем уравнение (141)

$$K_f = K_x \cdot K_y \cdot P_{общ}^{\Delta n}$$

Величина K_f не зависит от давления, поэтому ее значение можно найти, приравняв K_a = K_f при P=1 атм. Рассчитать K_a можно любым методом, указанным в гл.8. Однако в данном случае удобнее воспользоваться уравнением (124)

$$K_a = -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_z H^0}{T} + \left(\frac{1}{2} \Phi_{H_2} + \frac{3}{2} \Phi_{H_2} \right) - \Phi_{NH_3} \right]$$

Из справочника (стр.102) находим энтальпию реакции при абсолютном нуле Δ_zH⁰ = -39220 Дж/моль, а также приведенные энергии Гиббса компонентов при T=700 К:

$$\Phi_{N_2} = 187,34 \text{ Дж/моль·К}; \quad \Phi_{H_2} = 125,52 \text{ Дж/моль·К};$$

$$\Phi_{NH_3} = 189,30 \text{ Дж/моль·К. Таким образом}$$

$$\ln K_a = \frac{1}{8,314} \left[-\frac{39220}{700} + \left(\frac{1}{2} \cdot 187,34 + \frac{3}{2} \cdot 126,52 \right) - 189,30 \right]$$

$$K_a = 0,0102$$

Теперь рассчитаем коэффициенты летучести газов на основании зависимости $\gamma = f(\tau, \delta)$; (см. справочник, стр. 69)

$$N_2 \quad \tau = \frac{700}{405,4} = 1,727; \quad \delta = \frac{600}{111,8} = 5,367; \quad \gamma = 0,846$$

$$N_2 \quad \tau = \frac{700}{126,2} = 5,547; \quad \delta = \frac{600}{33,5} = 17,910; \quad \gamma = 1,324$$

$$H_2 \quad \tau = \frac{700}{33,248} = 16,990; \quad \delta = \frac{600}{1348} = 28,571; \quad \gamma = 1,199$$

В результате
$$K = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2} \cdot \gamma_{H_2}^{3/2}} = \frac{0,846}{1,324^{1/2} \cdot 1,199^{3/2}} = 0,560$$

Пусть в исходной смеси было 0,5 моль N_2 и 1,5 моль H_2 . Соответственно равновесная смесь содержит y моль NH_3 ; $(0,5 - y/2)$ моль N_2 и $(1,5 - 3/2 y)$ моль H_2 . Общее число моль газов в равновесной смеси равно $y + (0,5 - y/2) + (1,5 - 3/2 y) = 2 - y$. Тогда равновесные молярные доли газов равны:

$$X_{NH_3} = \frac{y}{2 - y}; \quad X_{N_2} = \frac{0,5(1-y)}{2 - y}; \quad X_{H_2} = \frac{1,5(1-y)}{2 - y}$$

Константа равновесия K_x равна

$$K_x = \frac{2 - y}{\left[\frac{0,5(1-y)}{2-y} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{1,5(1-y)}{2-y} \right]^{3/2}} = \frac{y(2-y)}{1,2990(1-y)^2}$$

Подставляем значения K_x, K_γ и $P_{общ}$ в уравнение для K_a

$$\text{Получим} \quad 0,0102 = \frac{y(2-y)}{1,2990(1-y)^2} \cdot 0,560 \cdot 600^{-1}$$

$$\text{Отсюда} \quad y = 0,743$$

Таким образом теоретический выход аммиака составит 74,3%.
Отличие этой величины от экспериментального выхода 60% обусловлено приближенным характером расчета парциальных летучестей ком-

пунктов.

З а д а ч и

1. 1 моль CO_2 при $40^\circ C$ и давлении 5,07 МПа занимает объем 290 cm^3 . Рассчитайте летучесть газа, принимая, что CO_2 подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса ($a = 0,364 m^4 \cdot n \cdot \text{моль}^{-2}$; $b = 42,67 \cdot 10^{-6} m^3/\text{моль}$).

2. 1 моль H_2 при $0^\circ C$ и давлении 10,13 МПа занимает объем 240 cm^3 . Рассчитайте летучесть водорода, принимая, что H_2 подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса ($a = 0,0248 m^4 \cdot n \cdot \text{моль}^{-2}$; $b = 26,6 \cdot 10^{-6} m^3/\text{моль}$).

3. Рассчитайте летучесть водорода при $0^\circ C$ и давлении 500 атм на основании вирального уравнения.

$$P \cdot V / RT = 1,000 + 6,6 \cdot 10^{-4} P + 6 \cdot 10^{-8} P^2,$$

где P выражено в атмосферах.

4. При высоких температурах уравнение состояния газа может принять вид $P \cdot V = R \cdot T + \epsilon \cdot P$, где ϵ - постоянная. Рассчитайте летучесть азота при $T = 1000 K$ и $P = 100 \text{ МПа}$, если $\epsilon = 39 \text{ см}^3/\text{моль}$.

5. Для водорода при $0^\circ C$ молярный объем V изменяется в зависимости от давления следующим образом:

$P, \text{ атм}$	50	100	200	300	400	600
$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	452,6	238,6	127,1	90,0	71,6	53,15

Рассчитайте летучесть и коэффициент летучести водорода при $0^\circ C$ и давлении 500 атм.

6. Для аммиака при 440 К молярный объем V изменяется в зависимости от давления следующим образом:

$P, \text{ атм}$	5	10	20	30	40	50	60	70	80
$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	7133	3521	1716	1113	811	629	507	420	353

Рассчитайте летучесть и коэффициент летучести аммиака при 440 К и давлении 80 атм.

7. Зависимость коэффициента сжимаемости $Z = P \cdot V / R \cdot T$ кислорода от давления при $T = 273 K$ выражается следующим образом:

$P, \text{ атм}$	40	100	200	300	400	500	600
Z	0,966	0,926	0,914	0,962	1,051	1,156	1,323

Определите летучесть кислорода при $T = 273 K$ и $P = 800 \text{ атм}$.

8. По известным коэффициентам сжимаемости $Z = P \cdot V / R \cdot T$ определите

лить летучесть водяного пара при $T = 700$ К и $P = 200$ атм

P , атм	10	20	50	75	100	130	150	180	200
Z	0,988	0,974	0,953	0,907	0,877	0,807	0,794	0,745	0,707

9. При давлении 40 атм и температуре 423 К 1 моль аммиака занимает объем 0,7696 л. Найдите летучесть и коэффициент летучести аммиака при этих условиях.

10. Определите летучесть этанола при 473 К и давлении 6 МПа, если при этих условиях его молярный объем равен 610 см³.

11. Определите летучесть ацетона при 420 К и 8 МПа, если для ацетона $T_{кр} = 508,7$ К; $P_{кр} = 47,217$ МПа.

12. Вычислите летучесть трифторхлорметана (фреон) при 323,2 К и 5 МПа. Критические параметры фреона: $T_{кр} = 304$ К; $P_{кр} = 3,9$ МПа.

13. Вычислите летучесть ацетилена при 320 К и 10 МПа, если при этом давлении его плотность 0,3860 г/см³, $T_{кр} = 306,7$ К; $P_{кр} = 6,16$ МПа. Сравните значения летучести, найденные по приближенному методу и на основании критических параметров.

14. При $T = 193$ К и давлении 25 атм летучесть водорода равна 25,4 атм, а при давлении 100 атм летучесть равна 107,8 атм. Определите изменение ΔP при переходе 1 моля водорода от 25 атм к 100 атм при указанной температуре.

15. Для реакции гидрирования толуола зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_f = \frac{10970}{T} - 20,357, \quad (P \text{ в атм})$$

Критические параметры реагирующих веществ:

	$C_6H_5CH_3$	H_2	$C_6H_{11}CH_3$
$T_{кр}$, К	593	33	572
$P_{кр}$, атм	41,6	12,8	34,3

Вычислите состав равновесной смеси при $T = 650$ К и $P = 15$ МПа, если для реакции взята стехиометрическая смесь толуола и водорода.

16. Выход этана для реакции $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ при $T = 1000$ К и $P = 1$ атм составляет 17,6% мол., если для реакции берут стехиометрическую смесь этилена и водорода. Рассчитайте равновесный выход этана при $T = 1000$ К и $P = 100$ атм, используя сведения о критических параметрах

	C_2H_4	H_2	C_2H_6
$T_{кр}$, К	282,5	33	305,3
$P_{кр}$, атм	50,5	12,8	48,8

17. Рассчитать равновесный выход n -гептана при дегидратации толуола $C_6H_5CH_3 + 4 H_2 \rightleftharpoons C_7H_{16}$

при $T = 800$ К и $P = 50$ атм на основании следующих данных:

$\Delta f G^\circ (800 \text{ К})$	$C_6H_5CH_3$	H_2	C_7H_{16}
кДж/моль	257,46	0	361,14
$T_{кр}$, К	593	33	540
$P_{кр}$, атм	41,6	12,8	27,0

В исходной смеси толуол и водород взяты в стехиометрическом соотношении.

18. Рассчитайте равновесный выход этанола при гидратации этилена $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$

при 350°C и под давлением 10 МПа, используя следующие данные:

	C_2H_4	H_2O	C_2H_5OH
$T_{кр}$, К	282,5	647	516,2
$P_{кр}$, МПа	5,13	22,0	6,4

Константа равновесия этой реакции в газовой фазе при атмосферном давлении и указанной температуре $K_f = 1,35 \cdot 10^{-8}$ Па⁻¹. Отношение числа моль водяного пара к этилену в исходной смеси равно 2:1.

19. Чему равен равновесный выход метанола при проведении реакции $CO_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$

в условиях высокого давления $P = 400$ атм при 300 °С? Расчет провести при условии, что исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении. Известны следующие значения критических параметров:

	CO_2	H_2	CH_3OH	H_2O
$T_{кр}$, К	304	33	513	647
$P_{кр}$, МПа	2,75	1,29	7,97	22,0

1. 0,44 Дж/моль.
2. а) 0; б) 1539,4 Дж.
3. $A = 9587,8$ Дж/моль; $\Delta ZU = 150,31$ кДж/моль.
4. $A = 2923$ Дж/моль; $\Delta U = 35775$ Дж/моль; $\Delta H = 38698$ Дж/моль.
5. $T_2 = 1450$ К; $Q_U = \Delta U = 25370$ Дж; $\Delta H = 35098$ Дж.
6. $Q_p = 3326$ Дж; $\Delta H = 0,6 \cdot Q_p$; $A = 0,4 Q_p$.
7. 5229 Дж.
8. 2495 г.
9. а) $A = Q = 26526$ Дж; б) $A = Q = 11150$ Дж.
10. $T_2 = 393,2$ К; $A = -\Delta u = -939$ Дж; $\Delta H = 1385$ Дж.
11. 17,3 раз.
12. $A = -\Delta u = -1520$ Дж; $T_2 = 444,2$ К; $\Delta H = 2127$ Дж.
13. $A = 2805$ Дж; $P_2 = 0,51$ атм; $T_2 = 140,6$ К.
14. $\gamma = 1,4$ (азот).
15. $\gamma = 1,45$.
16. 674 281 Дж.
17. $T_2 = 74,5$ К; $\Delta u = -2789$ Дж; $A = 1858$ Дж; $Q = -931$ Дж.
18. Процессы 1-2 ($A = 0$; $\Delta u = Q = 3405$ Дж; $\Delta H = 5675$ Дж); процесс 2-3 ($A = Q = 3147$ Дж; $\Delta u = \Delta H = 0$); процесс 3-1 ($Q = \Delta H = -5675$ Дж; $\Delta u = -3405$ Дж; $A = -2270$ Дж); для цикла ($\Delta u = \Delta H = 0$; $A = Q = 877$ Дж).
19. Процесс 1-2 ($A = 0$; $\Delta u = Q = 3407$ Дж; $\Delta H = 5676$ Дж); процесс 2-3 ($Q = 0$; $A = -\Delta u = 1650$ Дж; $\Delta H = -2750$ Дж); процесс 3-1 ($A = -1171$ Дж; $\Delta u = -1737$ Дж; $Q_p = \Delta H = -2928$ Дж); для цикла ($\Delta u = \Delta H = 0$; $A = Q = 479$ Дж).
20. Процесс А ($Q = A = -4666$ Дж; $\Delta u = \Delta H = 0$); процесс В ($A = 18239$ Дж; $\Delta u = 2735$ Дж; $Q_p = \Delta H = 45596$ Дж); процесс С ($A = 0$; $Q = \Delta u = -27357$ Дж; $\Delta H = -45596$ Дж); для цикла ($\Delta u = \Delta H = 0$; $A = Q = 13572$ Дж).
21. $P_3 = 2,46$ атм; $T_3 = 201,0$ К; процесс А ($Q = A = 3496$ Дж); для суммы процессов В + С ($Q = A = 2881$ Дж).
22. Процессы 1-2 ($A = 0$; $Q = \Delta u = 3405$ Дж; $\Delta H = 5675$ Дж); процесс 2-3 ($A = Q = 3147$ Дж; $\Delta u = \Delta H = 0$); процесс 3-1 ($A = -2270$ Дж; $\Delta u = -3405$ Дж; $Q_p = \Delta H = -5675$ Дж); для цикла ($\Delta u = \Delta H = 0$; $A = Q = 879$ Дж).
23. 2562 Дж;
24. а) -13358 Дж; б) -13975 Дж.
25. 5,43 Вт.

1. $Q_p = -3263,9$ кДж/моль;
3. $\Delta C_u^0 = -251,20$ кДж/моль; $\Delta C_H^0 = -247,48$ кДж/моль; $\Delta_f H^0 = -825,37$ кДж/моль; $\Delta_f H^0 = -817,93$ кДж/моль.
4. $\Delta C_H^0 = -5156,04$ кДж/моль; $\Delta_f H^0 = 77,62$ кДж/моль;
5. $\Delta C_H^0 = -2091,96$ кДж/моль; $\Delta C_u^0 = -2088,24$ кДж/моль; $\Delta_f H^0 = 53,94$ кДж/моль.
6. 1) -126,9 кДж/моль; 2) -902,1 кДж/моль; 3) 512,98 кДж/моль; 4) 150,65 кДж/моль.
7. 83,83 кДж/моль и 79,67 кДж/моль.
8. а) -14,6 кДж/моль; б) -13,9 кДж/моль; в) 0,7 кДж/моль.
9. -0,4 кДж/моль.
10. $\Delta_f H^0(C_2H_6, г) = 49,78$ кДж/моль; $\Delta_{LS} H^0 = -29,37$ кДж/моль.
11. $\Delta C_H^0 = -55,7$ кДж/моль; $\Delta C_H^0 = -45,74$ кДж/моль (на основании данных по энтальпиям образования).
12. $\Delta C_H = 77,3$ кДж/моль (расчет по энергиям связей); $\Delta C_H = 66,04$ кДж/моль (расчет произведен по энтальпиям сгорания).
13. $\Delta C_H = 327$ кДж/моль; $\xi_{O-H} = 463,5$ кДж/моль.
14. $\Delta_f H^0(OH, г) = 39,1$ кДж/моль.
15. 249 кДж/моль.
16. -445,7 кДж/моль.
17. 13,3 кДж/моль.
18. -126,78 кДж/моль.
19. 88,7 кДж/моль.
20. -206,63 кДж/моль.
21. 25,69 кДж/моль.
22. 4,6 кДж/моль.
23. 1) -29,21 кДж/моль; 2) -100,75 кДж/моль; 3) -71,54 кДж/моль.
24. 46,86 кДж/моль.
25. 44,02 кДж/моль.
26. 286,4 кДж/моль.
27. 114,4 кДж/моль (C_2H_6); 24,8 кДж/моль (C_2H_4).
28. 116 225 Дж/моль (Al_2O_3); 31 354 Дж/моль (H_2).
29. $H(T_2) - H(T_1) = 782,1(T_2 - T_1) + 0,2856(T_2^2 - T_1^2) + (1/T_2 - 1/T_1)$ Дж/кг; $C_p = 65,47$ Дж/моль·К.
30. 0,7376 Дж/г·К.
31. $\Delta C_H(T) = -391038 - 4,18T - 0,44 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,77 \cdot 10^5 T^{-1}$ Дж/моль; $\Delta C_H(1000 К) = -395,04$ кДж/моль.
32. $\Delta C_H(T) = -585683 + 41,67T - 39,917 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,215 \cdot 10^5 T^{-1} +$

- + 10,347 · 10⁻⁶ Дж/моль; $\Delta_2 H(1000 \text{ К}) = -673,56 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta_2 H(0 \text{ К}) = -680,72 \text{ кДж/моль}$;
 33. $\Delta_2 H(500 \text{ К}) = 84,35 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_2 H(0 \text{ К}) = 87,08 \text{ кДж/моль}$;
 34. $\Delta_2 H(1000 \text{ К}) = 135,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_2 H(0 \text{ К}) = 125,1 \text{ кДж/моль}$;
 35. $A_{\text{исп}} = 38,31 \text{ кДж/моль}$; $T_{\text{кр}} = 1063 \text{ К}$;
 36. 2631,9 кДж; 37. 4928 К;
 38. 10140 К;
 39. а) 2450 К; б) 4600 К; в) 2250 К; г) 6240 К; д) 7170 К.

ГЛАВА 3.

- $Q_1 = 298,52 \text{ кДж}$; $Q_2 = 218,52 \text{ кДж}$; $\eta = 0,3680$.
- 0,1657
- $A_{\text{эл}} = 35,82 \text{ кДж}$; $Q_1 = 369,98 \text{ кДж}$.
- 14,701 кг.
- $A = 793,99 \text{ Дж}$; $Q_1 = 3177,16 \text{ Дж}$; $Q_2 = 2383,17 \text{ Дж}$.
- $T_2 = 303,5 \text{ К}$; $Q_2 = 9000 \text{ Дж}$
- $Q_1 = 150 \text{ кДж}$; $Q_2 = 50 \text{ кДж}$; $A = 100 \text{ кДж}$.
- $A_{\text{реальн}} = 6822,8 \text{ кДж}$; $A_{\text{идеальн}} = 3054,8 \text{ кДж}$.
- $Q_2 = 3672,4 \text{ кДж}$; $P = 661,6 \text{ Вт}$; $Q_1 = 4763,2 \text{ кДж}$.
- $A_{\text{идеальн}} = 28 \text{ Дж}$; $A_{\text{реальн}} = 56 \text{ Дж}$.
- 79 313 Дж.
- $\Delta_{\text{цл}} S = 22,01 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $S^{\circ}(\text{мед}) 273,15 \text{ К}) = 41,33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
- 301,64 Дж/моль·К.
- 7,31 Дж/моль·К.
- 135,99 Дж/моль·К.
- а) 44,64 Дж/моль·К; б) 32,57 Дж/моль·К.
- 44,76 Дж/моль·К.
- 119,57 Дж/моль·К.
- $\Delta H = 51924 \text{ Дж/моль}$; $\Delta U = 47574 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = 138,92 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
- 207,08 Дж/моль·К.
- 215,61 Дж/моль·К.
- 3194 л.
- 8,53 Дж/моль·К.
- $Q_p = \Delta H = 12394,1 \text{ Дж/моль}$; $A = 4957,6 \text{ Дж/моль}$; $\Delta U = 7436,5 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = 23,63 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
- $\Delta U = -1197,3 \text{ Дж}$; $\Delta S = 5,37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
- Для первого процесса: $Q = 0$; $A = -\Delta U = 0$; $\Delta S = 19,14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;
 для второго процесса: $Q = 0$; $A = -\Delta U = 12405,5 \text{ Дж}$; $\Delta S = 0$.
- $T_1 = 350 \text{ К}$; $Q_1 = 35 \text{ кДж}$; $Q_2 = 30 \text{ кДж}$.
- $\Delta S(\text{сл}) = -9,45 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $\Delta S(\text{средн}) = 10,91 \text{ Дж/К}$; $\Delta S_{\text{общ}} = 1,46 \text{ Дж/К}$.

- $\Delta S(\text{Ag}) = -9,20 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $\Delta S_{\text{средн}} = 9,94 \text{ Дж/К}$;
 $\Delta S_{\text{общ}} = 0,74 \text{ Дж/К}$.
- 10,20 Дж/моль·К.
- $\Delta H = -5632 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = -20,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.
- $\Delta S = 0,17 \text{ Дж/К}$; $A = 50,94 \text{ Дж}$.
- 0,32 Дж/К.
- 2,34 Дж/К.
- 0,82 Дж/К.
- 113,57 Дж/моль·К.
- а) $P_{\text{общ}} = 0,5 \text{ атм}$; б) $Q = A - \Delta U = \Delta H = 0$; $\Delta S = 5,76 \text{ Дж/К}$;
 $\Delta G = -1718,3 \text{ Дж}$; в) $Q = A = 1718,3 \text{ Дж}$.
- $A_{\text{изотерм}} = 1780 \text{ Дж}$; $A_{\text{алмабат}} = 1548 \text{ Дж}$.
- 12,73 Дж/К.
- 0,50 Дж/К.
- 1,68 Дж/К.

ГЛАВА 4.

№ 1 - П 6. Ответы к этим задачам см. в "Кратком справочнике физико-химических величин" под ред. А.А. Гавдела и А.М. Пономаревой, Л. "Химия", 1963, с. 72 - 89.

- $\Delta_2 S^{\circ}(298,15 \text{ К}) = -218,83 \text{ Дж/К}$; $\Delta_2 S^{\circ}(1000 \text{ К}) = -248,78 \text{ Дж/К}$.
- $\Delta_2 S^{\circ}(298,15 \text{ К}) = 160,02 \text{ Дж/К}$; $\Delta_2 S^{\circ}(1200 \text{ К}) = 143,01 \text{ Дж/К}$.
- $\Delta_2 S^{\circ}(298,15 \text{ К}) = 336,98 \text{ Дж/К}$; $\Delta_2 S^{\circ}(500 \text{ К}) = 335,70 \text{ Дж/К}$.

ГЛАВА 5

- $A = Q = 5743,4 \text{ Дж}$; $\Delta U = \Delta H = 0$; $\Delta S = 19,14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;
 $\Delta F = \Delta G = -5743,4 \text{ Дж/моль}$.
- $l = 0,4462$; $A = -3829,8 \text{ Дж}$; $Q = 0$; $\Delta U = 3829,8 \text{ Дж}$;
 $\Delta H = 5361,7 \text{ Дж}$; $\Delta F = -49030 \text{ Дж}$; $\Delta G = -47498 \text{ Дж}$.
- $V_1 = 2,24 \text{ л}$; $V_2 = 22,41 \text{ л}$; $Q = A = 2044 \text{ Дж}$; $\Delta U = \Delta H = 0$;
 $\Delta S = 19,14 \text{ Дж/К}$; $\Delta F = \Delta G = -5229 \text{ Дж}$.
- $\Delta U = 4989 \text{ Дж}$; $\Delta H = 8314 \text{ Дж}$; $\Delta S = 14,66 \text{ Дж/К}$; $\Delta F = -68999 \text{ Дж}$;
 $\Delta G = -68674 \text{ Дж}$.
- $T_2 = 299,66 \text{ К}$; $P_2 = 5,01 \text{ атм}$; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 22 \text{ Дж}$;
 $\Delta S = 23,76 \text{ Дж/К}$.
- $\Delta H = 40662 \text{ Дж/моль}$; $\Delta U = 37559 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = 108,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;
 $\Delta G = 0$; $\Delta F = -3103 \text{ Дж/моль}$.
- $\Delta H = 26506 \text{ Дж/моль}$; $\Delta U = 23949 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = 86,17 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;
 $\Delta G = 0$; $\Delta F = -2557 \text{ Дж/моль}$.
- $\Delta H = 1204 \text{ Дж/моль}$; $\Delta U = -588 \text{ Дж/моль}$; $\Delta S = -1,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

- $\Delta F = 0$; $\Delta G = 1792$ Дж/моль;
 9. $\Delta H = 710$ Дж/моль; $\Delta U = -10,6$ Дж/моль; $\Delta S = -0,04$ Дж/моль·К;
 $\Delta F = 0,2$ Дж/моль; $\Delta G = 721$ Дж/моль.
 10. $-108,5$ Дж/моль.
 11. $192,2$ Дж/моль.
 12. 2816 атм.
 13. $\Delta H = 44020$ Дж/моль; $\Delta U = 41541$ Дж/моль; $\Delta S = 118,94$ Дж/моль·К;
 $\Delta G = 8558$ Дж/моль; $\Delta F = 6079$ Дж/моль.
 14. $Q = 1153,7$ Дж; $A = 0$; $\Delta U = 1153,7$ Дж; $\Delta H = 1222,5$ Дж; $\Delta S = 4,10$ Дж/К; $\Delta G = 0$.
 15. Раствор = $0,253$ атм; для азота: $\Delta H = 0$; $\Delta S = 0$; $\Delta G = 0$; для эфира: $\Delta H = 2500$ Дж; $\Delta S = 9,26$ Дж/К; $\Delta G = -352$ Дж.
 16. а) реакция невозможна; б) реакция возможна; г) реакция возможна.
 17. а) реакция возможна; б) реакция невозможна.
 18. Реакция возможна.
 20. а) реакция возможна; б) реакция невозможна; в) реакция невозможна; г) реакция возможна.

ГЛАВА 6

1. $232,6^\circ\text{C}$.
 2. $2,174 \cdot 10^{-3}$ К/атм.
 4. $T_{пл}(1000 \text{ атм}) = 34,3^\circ\text{C}$; $T_{пл}(10000 \text{ атм}) = 473^\circ\text{C}$.
 5. 18006 Дж/моль.
 6. $\Delta_{превр}H = 2332$ Дж/моль.
 7. $273,16$ К.
 8. $T_{тр} = 336,8$ К; $P_{тр} = 853$ атм.
 9. а) $\Delta G = 0$; $\Delta S = 90,91$ Дж/моль·К; б) $\Delta G = 817,3$ Дж/моль; $\Delta S = 88,35$ Дж/моль·К.
 10. $\Delta_{исп}H = 28463$ Дж/моль; $T_{нтк} = 309,0$ К.
 11. $\Delta_{исп}H = 32411$ Дж/моль; $T_{нтк} = 333,2$ К.
 12. $59,38$ ккал.
 13. $93,5^\circ\text{C}$.
 14. 97707 Дж/моль.
 15. $-0,06^\circ\text{C}$.
 16. $121,2^\circ\text{C}$.
 17. $\Delta_{исп}H = 93417$ Дж/моль; $T_{нтк} = 950,33$ К; $\Delta_{исп}S^\circ = 100,43$ Дж/моль·К.
 18. $\Delta_{субл}H = 31397$ Дж/моль; $\Delta_{исп}H = 22184$ Дж/моль; $\Delta_{пл}H = 9213$ Дж/моль; $T_{тр} = 170,0$ К; $P_{тр} = 1194,4$ Па.
 19. $\Delta_{субл}H = 45001$ Дж/моль; $\Delta_{исп}H = 23933$ Дж/моль; $\Delta_{пл}H = 20068$ Дж/моль; $T_{тр} = 337,26$ К; $P_{тр} = 152,71$ кПа.
 20. $\Delta_{пл}H = 13018$ Дж/моль; $T_{пл} = 1247,7$ К; $P(T_{пл}) = 452,3$ Па.
 21. $\Delta_{исп}H = 41,63$ кДж/моль. 22. $\Delta_{исп}H = 45,93$ кДж/моль; $T_{нтк} = 370,47$ К; $\Delta_{исп}S^\circ = 124$ Дж/моль·К.

23. $\Delta_{субл}H = 44009$ Дж/моль; $\Delta_{исп}H = 34174$ Дж/моль; $\Delta_{пл}H = 9835$ Дж/моль; $T_{тр} = 278,77$ К; $P_{тр} = 4827$ Па.
 24. $T_{нтк} = 238,8$ К; $\Delta_{исп}H^\circ = 21340$ Дж/моль; $\Delta_{исп}S^\circ = 89,36$ Дж/моль·К.
 25. $\Delta_{исп}H = 42501$ Дж/моль; $T_{нтк} = 400,41$ К; $\Delta_{исп}S^\circ = 106,14$ Дж/моль·К.
 26. $P = 41657$ Па; $\Delta_{исп}H = 29406$ Дж/моль; $\Delta_{исп}S = 96,63$ Дж/моль·К;
 $\Delta_{исп}G = 0$; $\Delta C_p = -34,75$ Дж/моль·К.
 27. $T = 420$ К.
 28. $T_{нтк} = 450,55$ К; $\Delta_{исп}H^\circ = 48853$ Дж/моль; $\Delta_{исп}S^\circ = 97,33$ Дж/моль·К.
 29. $353,71$ Дж/моль·К.
 30. $237,42$ Дж/моль·К.
 31. 421 Па.
 32. $M = 94,85$ г/моль; $\alpha = 73,5\%$.
 33. $\Delta_{исп}H(A) = 33258$ Дж/моль; $\Delta_{исп}H(B) = 29100$ Дж/моль; более ассоциированы жидкость А.
 34. $\Delta_{исп}H = 31642$ Дж/моль; $T_{нтк} = 354,8$ К.
 35. $V_{мон} - V_{гомб} = 4,849 \cdot 10^{-7}$ м³/моль.
 36. $T_{нтк} = 548,4$ К; $\Delta_{исп}H = 49,36$ кДж/моль.
 37. $T_{нтк}(A) = 359,5$ К; для воды.
 38. $\Delta_{исп}H = 49170$ Дж/моль; $T_{нтк} = 484,3$ К; $\Delta_{субл}H = 68835$ Дж/моль; $T_{пл}(100 \text{ атм}) = 347,2$ К; $\tau = 2$ час.
 39. $530,5$ К.
 40. $8,5^\circ\text{C}$.
 41. 30737 Дж/моль.
 43. $T_{пл}(10000 \text{ атм}) = 283,9$ К; обе кривые смещаются вверх, причем кривая Р = f(T) для жидкой фазы смещается более значительно.

44. а) $P(25^\circ\text{C}) = 3144$ Па; $P(60^\circ\text{C}) = 19716$ Па; б) $P(25^\circ\text{C}) = 3211$ Па; $P(60^\circ\text{C}) = 20132$ Па.

ГЛАВА 7. РАСТВОРЫ.

1. % ат Са = $70,594$; % ат Zn = $29,406$; $X_{Са} = 0,70594$; $X_{Zn} = 0,29406$.
 2. $\omega_{кон} = 0,25$; $C = 5,347$ моль/л; $m = 5,941$ моль/кг; $X_{кон} = 0,09668$.
 3. $728,64$ Дж/К.
 4. $\Delta_{mix}H = 0$; $\Delta_{mix}S = 2,264$ Дж/К;
 $\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}F = -675$ Дж.
 5. $\Delta_{mix}H = 0$; $\Delta_{mix}S = 15,88$ Дж/К;
 $\Delta_{mix}G = -4781$ Дж.
 6. $H_L = H_{0L}$; $\bar{S}_L = S_{0L} - R \ln X_L$;
 $\bar{V}_L = V_{0L}$; $\bar{C}_L = C_{0L} + RT \ln X_L$;
 $\bar{V}_L = V_{0L} + X_{A,м} V_{A,м} + X_{B,м} V_{B,м}$ / $\rho = X_{A,м} M_A / \rho_A + X_{B,м} M_B / \rho_B$, где M_A и M_B молярные массы А и В; X_A и X_B - молярные доли А и В; ρ_A и ρ_B - плотности А и В; ρ - плотность раствора.
 7. $30,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.
 8. $-493,0$ Дж/моль.
 9. $30,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль.
 10. $\sqrt{(CH_3COOC_2H_5)} = 1070$ см³/моль; $\sqrt{(C_2H_5)_2} = 71,3$ см³/моль;
 $\Delta_{mix}V = 10$ см³.
 11. $\Delta_f H_{Ca}^\circ = -29706$ кДж/моль; $\Delta_f H_{Zn}^\circ = -29706(1 - X_{Zn}^2)$;
 12. $\Delta_{mix}H_{Ca}^\circ = 1600$ Дж/моль;
 $\Delta_{mix}H_{Zn}^\circ = 5175$ Дж/моль. 13. $\Delta_f G_{Ca}^\circ = -6020$ Дж/моль;

14. $P = 17037$ Па; U_0 -кислород = 0,1704; U_m -кислород = 0,2716; U_p -кислород = 0,5580.
16. $m(C_6H_6) = 0,2214$ г.; $m(C_3H_7) = 0,1148$ г.
17. 121,02 г/моль.
18. 126,93 г/моль.
19. $X_A = X_B = 0,5$; $P_{0A} = 900$ гПа и $P_{0B} = 400$ гПа.
21. а) 3; б) 1,5219.
24. $X(O_2) = 3,614 \cdot 10^{-3}$
25. $C(N_2) = 4,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
26. 0,340 л.
28. $m = 123,9$ г/моль; $P = 27612$ Па.
29. 30,3 г.
31. $X(H_2O) = 0,467$; $6^\circ C$.
32. $P = 0,667$ атм; $X_A = 0,667$; $X_A = 0,25$.
33. а) $X_B = 0,1$; б) $X_B = 0,76$; $t = 76^\circ C$; в) $X_B = 0,95$.
34. Особенности: 1) при $50^\circ C$ $P_{0A} > P_{0B}$; 2) для парциального давления i-го компонента выполняется закон Рауля при $X_i \rightarrow 1$ и закон Генри при $X_i \rightarrow 0$; 3) диаграммы Т кип - X_B и $P_{0общ} - X_B$ симметричны относительно составов; 4) наличие максимума на диаграмме Т кип - X_B необязательно, ...
35. $X(C_{14}H_{10}) = 0,0704$.
36. $X(C_{10}H_{14}) = 0,2977$.
37. $X_{C_4} = 0,8431$.
38. $\Delta_{пл} H_{орто} = 21,81$ кДж/моль;
39. $X_{орто} = 0,517$; $T = 245,8$ К.
40. $X(C_{15}COOH) = 0,436$; $P(C_2H_5OH) = 41,33$ кПа.
41. 0,0024 К.
44. 11,23 К.
46. 3160 Па.
- $\Delta_{пл} S = 9,71$ Дж/моль·К.
- 82,456 г. льда.
- $m_{длм} = 0,1578$ кг/моль; $C_{мон} = 0,9831$ моль/л; $C_{длм} = 0,1538$ моль/л; $K = 0,159$ л/моль;
51. $K = 1,443$ л/моль.
52. лед; $T = 174$ К.
53. $i = 3$.
55. $\alpha = 0,5$.
57. 8.
59. 164,74 г/моль.
61. $X = 0,705$; $\Delta_{пл} H = 41,09$ кДж/моль.
62. $C_{пл} = 0,981$, $X_{H_2O} = 1,000$.
63. $C_{H_2O} = 0,871$; $X_{H_2O} = 1,060$ при выборе симметричной системы стабильных состояний
- $C_{C_2H_5OH} = 0,493$; $X_{C_2H_5OH} = 2,517$.
64. -1334 Дж/моль.
65. -67,89 кДж/моль.

66. -119,36 кДж/моль.
67. -40,53 кДж/моль;
68. при $m = 2,0$ моль/кг $\Delta(H_2O) = 0,958$; $\Delta(C_{12}H_{22}O_{11}) = 3,336$ (молярная шкала) или $\Delta(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0,652$ (рациональная шкала).
69. 0,675 г. моноклинной серы в 100 г. CSi_4 .
70. 4990 Дж/моль.
71. 0,725.
72. $\Delta_{mix} S_{0i} = 6,85$ Дж/моль·К; $\Delta_{mix} S = 5,36$ Дж/моль·К.
73. $S_{ex} Ni = -4450$ Дж/моль.
74. 0,544.
75. 0,304.

ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

1. В сторону образования NI .
2. а) не смешается; б) в сторону образования CSi_4 .
3. нет.
4. $9,94 \cdot 10^{-3}$ атм.
5. да; $1,73 \cdot 10^{-3}$ % масс. кислорода.
6. $P(H_2O) = 2,636 \cdot 10^{-4}$ атм; нельзяс, так как хром будет окисляться.
7. $\Delta_2 G_1^\circ = -23,68$ кДж/моль; $\Delta_2 G_2^\circ = -1,13$ кДж/моль.
8. вторая реакция.
9. $K_a = 0,089$; $\Delta_2 G^\circ = 80,49$ кДж/моль.
10. $K_p = 1,850$ атм; $K_{c3} = 0,043$ моль/л.
11. а) $K_p = 6,546 \cdot 10^{-3}$ атм; $K_x = 6,546 \cdot 10^{-2}$; б) 8,83 %; $K_p = 6,546 \cdot 10^{-3}$ атм; $K_x = 0,3273$.
12. $K_p = 4$.
13. $K_p = 0,295$ атм; $K_c = 3,595 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_x = 0,295$.
14. а) $\alpha = 0,503$; б) $K_p = 1,358$ атм; в) $\alpha = 0,879$.
15. $P = 7,026$ атм. 16. $P = 29,68$ атм.
17. а) $P = 14,09$ атм; б) $P = 35,24$ атм.
18. а) $X(H_2) = 0,179$; б) $\Delta_2 H^\circ = 143,89$ кДж/моль.
19. $P = 0,0622$ атм. 20. $P = 1,457$ атм.
21. $K_a = 0,1667$; $\Delta_2 G^\circ = 4,47$ кДж/моль.
22. н-пентан (24,91 %), изопентан (65,79 %), неопентан (9,27 %).
23. $K_p = 14,37$ атм⁻¹; $K_c = 887,9$ (моль/л)⁻¹.
24. $1,04 \cdot 10^{-25}$ атм.
25. $K_p = 1,83 \cdot 10^{12}$ (атм)^{-1/2}; $K_c = 9,07 \cdot 10^{12}$ (моль/л)^{-1/2}; в сторону образования SO_3 .
26. 66,8 Па.
27. а) $\Delta_2 G^\circ = 5,74$ кДж/моль; б) $\Delta_2 G = -1,73$ кДж/моль.
28. 2,67 %.

29. а) $P(\text{CO}_2) = 0,465$ атм; б) $P_{\text{общ}} = 2,128$ атм.
 31. $0,220$ моль.
 32. $X(\text{H}_2) = X(\text{CO}_2) = 0,2449$; $X(\text{CO}) = 0,1837$; $X(\text{H}_2\text{O}) = 0,3855$.
 33. $X_{\text{орто}} = 0,223$; $X_{\text{мега}} = 0,476$; $X_{\text{пара}} = 0,215$; $X_{\text{этилбензол}} = 0,083$.
 34. $n(\text{CO}_2) = 1,23$ моль; $n(\text{CO}) = 1,07$ моль; $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,07$ моль; $n(\text{FeO}) = 3,29$ моль.
 35. а) не сдвинется; б) $\alpha = 0,2846$.
 36. $9,642$ г H_2 ; $P(\text{HCl}) = 146,24$ кПа; $P(\text{H}_2) = 119,35$ кПа; $P(\text{I}_2) = 3,32$ кПа.
 37. а) $K_p = 2,03 \cdot 10^{-3}$ атм^{1/2}; б) увеличится; в) увеличится; г) не изменится; д) уменьшится.
 38. $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{Cl}_2) = 0,3186$ атм; $P(\text{O}_2) = 0,0629$ атм; $P(\text{HCl}) = 0,2516$ атм.
 39. $\Delta_z H^\circ = 143,89$ кДж/моль; $P(\text{H}_2) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,1794$ атм; $P(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,6413$ атм.
 40. $\alpha = 21,78$ %; $K_p = 0,0498$ атм; $K_c = 9,015 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\Delta_z G^\circ = 16,79$ кДж/моль.
 41. $K_p = 1,733 \cdot 10^{-3}$ атм.
 42. $K_p = 1,80$ атм.
 43. $0,7838$ моль.
 44. $K_p = 0,2025$ атм²; $P_{\text{общ}} = 1,082$ атм.
 45. $\Delta_z G^\circ = 109,75$ кДж/моль; $\alpha = 1,22$ %.
 46. а) $n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{S}) = 0,0223$ моль; $n(\text{NH}_4\text{HS}) = 0,0377$ моль; б) $1,2168 \cdot 10^{-3}$ моль NH_3 не изменится.
 47. $n(\text{C}_2\text{H}_6) = 11,9616$ моль; $n(\text{H}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_4) = 8,0384$ моль.
 48. $\Delta_z G^\circ = 23,49$ кДж/моль.
 49. а) $K_p = 5,93 \cdot 10^{-4}$ (атм)⁻²; б) $P = 7,057$ атм.
 50. а) $P = 13,932$ атм; $K_p = 6,987$ атм; $K_x = 0,5015$; б) не изменится; в) содержание CO увеличится; $K_x = 0,9324$; г) $n(\text{CO}_2) = 0,597$ моль.
 51. $n(\text{NH}_3) = 3,594 \cdot 10^{-2}$ моль; $n(\text{HCl}) = 1,694 \cdot 10^{-2}$ моль; $P(\text{NH}_3) = 0,0369$ атм; $P(\text{HCl}) = 0,0169$ атм.
 52. $P(\text{CO}) = 0,5233$ атм; $P(\text{H}_2) = 0,0966$ атм; $P(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,9767$ атм.
 53. $K_p = 269,4$ атм⁻¹.
 54. $K_p = 0,6175$ атм⁻¹; $\alpha = 36,92$ %; $M_{\text{ср}} = 66,23$ г/моль; $P_{\text{общ}} = 2,267$ атм.
 55. $K_p = P(\text{O}_2) = 2,46 \cdot 10^{-19}$ атм; да.
 56. $P(\text{CO}) = P(\text{H}_2) = 13,39$ атм.
 58. да.

59. $K_p = 0,0194$; $K_p = 0,0195$.
 60. $K_p = 0,1667$ атм; $\Delta_z G^\circ = 4,47$ кДж/моль.
 61. $\Delta_z G^\circ = 17,12$ кДж/моль; если α мало, то $\alpha \approx (2K_p/P_{\text{общ}})^{1/3}$.
 62. $K_p = K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3}$.
 64. $\Delta_z G^\circ = -5,56$ кДж/моль.
 65. $\Delta_z G^\circ = -10,80$ кДж/моль; $\Delta_z G^\circ = -16,43$ кДж/моль; $\Delta_z G^\circ = -27,23$ кДж/моль.
 66. $K_{p1} = 0,593$.
 67. $K_{p1} = 0,0756$; $K_{p2} = 9$; $K_{p3} = 119$.
 68. да.
 70. а) 387 К; б) 453 К.
 71. а) $\alpha(298,15 \text{ К}) = 0,1851$; $\alpha(318,15 \text{ К}) = 0,3774$; $\alpha(338,15 \text{ К}) = 0,6282$; $K_p(298,15 \text{ К}) = 0,1419$ атм; $K_p(318,15 \text{ К}) = 0,5480$; $K_p(338,15 \text{ К}) = 0,7717$ атм; б) $\Delta_z H^\circ = 61,01$ кДж/моль; в) $K(338,15 \text{ К}) = 0,3154$ атм; г) $\alpha = 36,91$ %.
 72. практически 100 %.
 73. $9,609$ г.
 74. а) $\Delta_z H^\circ(2000 \text{ К}) = -251,20$ кДж/моль; $\Delta_z S^\circ(2000 \text{ К}) = -55,14$ кДж/моль·К; б) $\alpha = 0,95$ %.
 75. $\Delta_z H^\circ = 62,70$ кДж/моль.
 76. $K_p = 0,0177$ атм.
 77. а) $\alpha = 6,32 \cdot 10^{-5}$; б) $\Delta_z H^\circ = 104,57$ кДж/моль; в) $T = 446,2$ К.
 78. $K_p = 0,326$ атм; $\Delta_z H^\circ = 57,24$ кДж/моль.
 79. $\Delta_z H^\circ(814 \text{ К}) = 67,50$ кДж/моль; $\Delta_z H^\circ(814 \text{ К})_{\text{табл.}} = 83,00$ кДж/моль.
 80. 2045 К.
 81. а) $\Delta_z H^\circ = -49,01$ кДж/моль; $K_p = 300,7$; $\Delta_z G^\circ = -47,44$ кДж/моль; б) нет.
 82. а) $K_p = 2,033 \cdot 10^{-4}$ атм³; $\Delta_z G^\circ = 21,01$ кДж/моль; $\Delta_z H^\circ = 159,58$ кДж/моль; $\Delta_z S^\circ = 464,76$ Дж/моль·К.
 б) $134,22$ Дж/моль·К. в) да.
 83. а) $0,0324$ моль. б) $187,75$ кДж/моль.
 84. $\Delta_z G^\circ = 192,74$ кДж/моль; $\Delta_z S^\circ = 79,50$ Дж/моль·К.
 85. $\alpha = 99,64$ %.
 86. $K_w = 92,3 \cdot 10^{-14}$; $\text{pH} = 6,02$.
 87. $\Delta_z H^\circ = -181,76$ кДж/моль; $\Delta_z S^\circ = -99,56$ Дж/моль·К.
 88. а) $K_p(693 \text{ К}) = 0,0197$ атм³; $K_p(723 \text{ К}) = 0,181$ атм³. б) $154,34$ кДж/моль.
 89. а) $\Delta_z G^\circ = -41770 + 22,17T$, Дж/моль. б) $K_p = 48889$; $X(\text{SO}_2) = 2,251 \cdot 10^{-3}$.
 90. а) $\alpha = 0,419$; б) $M_{\text{ср}} = 38,04$ г/моль; в) $\Delta_z G^\circ = -70,08$ кДж/моль; г) $d \ln K_p / dT = -2,86$ %.
 91. $6,67 \cdot 10^{-4}$ % масс. Zn .
 92. образование AlN возможно.
 93. $0,17$ % масс. Mn .
 94. $\Delta_z G^\circ = -46552 + 106,87T$, Дж/моль; $\Delta_z H^\circ(681 \text{ К}) = -46,65$ кДж/моль; $\Delta_z S^\circ(681 \text{ К}) = -106,87$ Дж/моль·К.

95. 225 Па.
 96. $P(SO_2) = 0,7391$ атм; $P(SO_3) = 0,0462$ атм; $P(O_2) = 0,2387$ атм; $K_{D1} = 1,580 \cdot 10^{-3}$ атм³.
 97. $X(O_2) = 99,69$ % ат.; $P(O_2) = 9,14 \cdot 10^{-9}$ атм.
 98. нет, газовая фаза представлена, главным образом, молекулами $NiCl_2$.

ГЛАВА 9.

1. 4,20 МПа.
2. 11,01 МПа.
3. 700,7 атм.
4. 159,9 МПа.
5. $f = 688,7$ атм; $\chi = f/P = 1,3774$.
6. $f = 65,55$ атм; $\chi = f/P = 0,8194$.
7. 813,9 атм.
8. 155,7 атм.
9. $f = 35,7$ атм; $\chi = f/P = 0,698$.
10. $f = 5,60$ атм; $\chi = f/P = 0,938$.
11. 2,5 МПа.
12. 2,48 МПа.
13. а) 4,74 МПа. б) 5,27 МПа. 14. 2380 Дж.
15. 72 % мол. $C_6H_5CH_3$; 7 % мол. $C_6H_5CH_3$ и 21 % мол. H_2 .
16. 82,3 % мол.
17. 24,3 % мол. (гептана в равновесной смеси).
18. 3,0 % мол.
19. 27,05 % мол. в равновесной смеси.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Плетенев С.А., Скляренко С.И. Сборник примеров и задач по физической химии, ОНТИ-Госхимтехиздат, 1934.
2. Пономарева К.С. Сборник задач по физической химии, Изд. "Металлургия", М., 1962.
3. Лавовиц Л., Арэнс Дж. Задачи по физической химии с решениями, Изд. "Мир", М., 1972.
4. Avery H.E., Shaw D.J. Swiszenia rachunkowe z chemii fizycznej, Państwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa, 1974.
5. Даниэльс Ф., Олберги Р. Физическая химия, 4-ое издание. Изд. "Мир", 1978.

6. Schwebe K. Physikalische Chemie. Band 3. Aufgabensammlung. Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
7. Ниселена Б.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. 3-ье издание. Изд. "Высшая школа", М., 1970.
8. Hawes F.W.V., Davies M.H. Aufgabensammlung Physikalische Chemie in SI-Einheiten, Verlag Chemie-Physik Verlag, Weinheim, 1975.
9. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Каргулинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. Изд. "Высшая школа", М., 1985.
10. Эткинс П. Физическая химия. Том I. Изд. "Мир", М., 1980.
11. Pradhyaya G.S., Dube H.K. Problems in metallurgical thermo-dynamics and kinetics. Pergamon Press, Oxford. New York. Toronto. Sydney. Paris. Frankfurt, 1977.
12. Adelman A.W. Problemes de chimie physique. Tome 1. Ediscience. Paris, 1970.
13. Bemichowicz-Pigoniowa J. Obliczenia fizykochemiczne, Państwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa, 1984.
14. Bitttrich H.J., Lempe D. Beispiele und Berechnungen zur chemischen Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975.
15. Мазанская А.С., Скоблю В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. Изд. "Высшая школа", М., 1974.
16. Каранетълци М.Х. Примери и задачи по химической термодинамике. Издание 4, исправленное. Изд. "Химия", М., 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

7. Растворы	3
8. Химическое равновесие	26
9. Термодинамика реальных газов. Химическое равновесие в неидеальных газовых системах.	56
Ответы	56
Литература	77

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Основные физические постоянные: $N_A = 6,0220 \cdot 10^{23}$ частиц/моль.
 Число Авогадро: $N_A = 6,0220 \cdot 10^{23}$ частиц/моль.
 Универсальная газовая постоянная: $R = 8,31441$ Дж/К·моль =
 = $1,98717$ ккал/К·моль = $8,2057 \cdot 10^{-2}$ л·атм/К·моль.
 Постоянная Больцмана: $k = R/N_A = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.
 Ускорение свободного падения: $g = 9,8066$ м/с².
 Молярный объем идеального газа (0°C, 1 атм): $2,241 \cdot 10^{-2}$ м³/моль.
 Соотношения между единицами измерения и значения часто встречающихся величин:

1 атм = 750 мм.рт.ст. = 101325 Па;

1 мм.рт.ст. = 133,32 Па;

1 кал = 4,184 Дж;

0°C = 273,15 К;

$e = 2,71828$;

$h_{10} = 2,3026$;

$\bar{R} = 3,14159$.