

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

Т.С. Минакова, Л.В. Цыро, О.В. Магаев

**СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Химическая термодинамика

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2013

УДК 544.3 (075.8)

ББК Г 24.5я73

М61

Минакова Т.С., Цыро Л.В., Магаев О.В.

М61 Сборник примеров и задач по физической химии :
учеб. пособие. – Томск : Издательский Дом
Томского государственного университета, 2013. – 152 с.

Пособие содержит примеры и задачи для решения по разделам химической термодинамики классического курса физической химии (нулевой, первый, второй законы термодинамики). Каждый раздел начинается с краткого теоретического введения, которое содержит математическое обоснование изучаемого вопроса. В пособие включены вопросы систематического и промежуточного контроля знаний студентов, индивидуальные задания, планы коллоквиумов. В приложении приведены подробные таблицы термодинамических данных для неорганических и органических соединений; планы коллоквиумов и примеры тестовых заданий.

Для студентов химических, биологических и медицинских вузов, аспирантов и преподавателей.

УДК 544.3 (075.8)

ББК Г 24.5я73

Рецензент Н.А. Колпакова, д-р хим. наук, проф.

© Минакова Т.С., Цыро Л.В., Магаев О.В., 2013

© Томский государственный университет, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. Основные понятия и определения термодинамики	6
1.1. Общие определения термодинамики.....	6
1.2. Определения функций перехода и функций состояния термодинамических систем.....	8
1.3. Определения термодинамических процессов.....	10
1.4. Определения тепловых эффектов.....	12
1.5. Определения химической термодинамики.....	13
2. Нулевой закон термодинамики	14
Примеры решения типовых задач.....	18
Задачи.....	19
3. Первый закон термодинамики	21
3.1. Формулировки первого закона термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия.....	21
Примеры решения типовых задач.....	30
Задачи.....	33
3.2. Термохимия. Тепловой эффект процесса. Закон Гесса....	36
Примеры решения типовых задач.....	42
Задачи.....	43
3.3. Теплоемкость.....	49
Примеры решения типовых задач.....	52
Задачи.....	54
3.4. Уравнения Кирхгофа.....	59
Примеры решения типовых задач.....	61
Задачи.....	64
3.5. Контрольные вопросы по первому закону термодинамики.....	70

4. Второй закон термодинамики	72
4.1. Энтропия. Методы расчета	73
Примеры решения типовых задач	82
Задачи	86
4.2. Термодинамические потенциалы	91
Примеры решения типовых задач	99
Задачи	102
4.3. Контрольные вопросы по 2-ому закону термодинамики	106
5. Индивидуальные задания	107
ПРИЛОЖЕНИЯ	135
Приложение 1. Основные обозначения	135
Приложение 2. Справочные данные	136
Приложение 3. Планы коллоквиумов	144
Приложение 4. Примеры тестовых заданий	146
Литература	150

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое вашему вниманию издание состоит из 5 глав, включающих теоретическое введение, основные определения и формулы термодинамики, вопросы для самоконтроля и подготовки к семинарским занятиям, примеры решения задач, касающихся рассматриваемого раздела, и задачи для аудиторного и самостоятельного решения различной степени сложности. Ко всем задачам приведены ответы или указания к решению. В конце каждой главы помещены вопросы для подготовки к сдаче коллоквиумов при использовании лекционного материала и соответствующих разделов учебников по физической химии. Пособие содержит многовариантные задачи, предназначенные для индивидуальных домашних заданий. При решении задач рекомендуется использовать справочники физико-химических величин (под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, К.П. Мищенко и А.А. Равделя и др.).

При составлении сборника были использованы известные учебники, учебные пособия и сборники задач. Некоторые примеры и задачи переработаны и дополнены авторами.

Авторы выражают благодарность Колпаковой Н.А., проф. каф. физической и коллоидной химии Томского политехнического университета, за внимательный просмотр рукописи и полезные замечания.

Авторы будут признательны за любые замечания, пожелания и предложения, направленные на улучшение издания.

Электронные адреса:
tminakova@mail.tomsknet.ru
mov_26@mail.ru
tsyro@xf.tsu.ru

Почтовый адрес:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
ТГУ, химфак

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает законы превращения энергии из одной формы в другую в различных процессах. Химическая термодинамика является одним из основных разделов физической химии – науки о применении теоретических и экспериментальных методов физики для решения химических проблем.

Химическая термодинамика изучает взаимные переходы различных форм энергии в ходе химической реакции, при фазовых превращениях, рассматривает способность химических систем выполнять полезную работу.

Термодинамика, как и другие разделы физики, химии, физической химии, имеет определенную терминологию. Кратко рассмотрим основные понятия и определения термодинамики.

1.1. Общие определения термодинамики

Основным объектом исследования термодинамики является **система**.

Термодинамическая система – тело (совокупность тел), способное (способных) обмениваться с другими телами (между собой) энергией и (или) веществом.

Открытая термодинамическая система – термодинамическая система, которая может обмениваться с другими системами или окружающей средой веществом и энергией.

Закрытая термодинамическая система – термодинамическая система, которая не может обмениваться веществом с другими системами или с окружающей средой, но обменивается энергией.

Изолированная термодинамическая система – термодинамическая система, которая не может обмениваться ни энергией, ни веществом с другими системами.

Адиабатическая термодинамическая система – термодинамическая система, которая не может обмениваться теплотой с другими системами или окружающей средой.

Всякая система характеризуется **термодинамическими переменными** и **параметрами**.

Термодинамический параметр представляет собой одну из совокупностей термодинамических величин, характеризующих состо-

яние термодинамической системы. Различают внешние и внутренние параметры. *Внешние параметры* – макроскопические величины, определяемые взаимоотношением внешних тел по отношению к данной системе (объем V , напряженность электрического или магнитного поля). *Внутренние параметры* определяются взаимодействием и состоянием частей, составляющих данную систему. К ним относятся плотность, давление, внутренняя энергия. Естественно, что величины внутренних параметров зависят от внешних параметров.

Экстенсивный термодинамический параметр – термодинамический параметр, пропорциональный количеству вещества или массе данной термодинамической системы. Такими параметрами являются, например, объем, энтропия, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

Интенсивный термодинамический параметр – термодинамический параметр, не зависящий от количества вещества или массы термодинамической системы. Интенсивными термодинамическими параметрами являются, например, давление, термодинамическая температура, концентрация, молярные и удельные термодинамические величины.

Среди термодинамических переменных выделяют *обобщенные силы* (P_k) и *обобщенные координаты* (X_k). Обобщенные силы характеризуют состояние равновесия. К ним относят давление p , химический потенциал μ , электрический потенциал ϕ , поверхностное натяжение σ . Обобщенные силы – интенсивные свойства.

Обобщенные координаты – это величины, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил. К ним относят объем V , количество вещества n , заряд e , площадь S . Все обобщенные координаты – экстенсивные параметры.

Уравнение, связывающее любой термодинамический параметр (любое термодинамическое свойство) системы с параметрами, принятыми в качестве независимых переменных, называется **уравнением состояния**.

Различают следующие состояния термодинамических систем:

Равновесное состояние – состояние термодинамической системы, характеризующееся при постоянных внешних условиях неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе потоков. Состояние термодинамической системы, не удовлетворяющее данному определению, называется *неравновесным состоянием*. Равновесное состояние может быть *устойчивым*, *неустойчивым*, *метастабильным*. Если независимые переменные постоянны в каж-

дой точке, но в системе есть потоки (массы или энергии) такое состояние называется *стационарным*.

Термическое равновесное состояние – состояние термодинамической системы, при котором во всех ее частях температура одинакова (системы находятся в термическом равновесии, если между ними в отсутствие теплоизоляции не происходит теплообмена).

Стандартное состояние – состояние термодинамической системы, при котором значения некоторых термодинамических функций принимаются за начало отсчета для этих функций.

Для индивидуальных жидких или кристаллических веществ при некоторой температуре в качестве стандартного состояния принимается их реальное состояние при данной температуре и давлении, соответствующим нормальным термодинамическим условиям ($T = 273,15 \text{ К}$, $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$); в качестве стандартного состояния для газа принято гипотетическое (воображаемое) состояние, при котором газ, находясь при давлении $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, подчиняется законам идеальных газов. Стандартное состояние может относиться к любой температуре, в том числе и к абсолютному нулю. Однако чаще всего оно относится к температуре 25°C ($298,15 \text{ К}$), так как именно при этой температуре определены многие важнейшие характеристики процессов и проводятся калориметрические измерения*.

Для каждого из компонентов раствора стандартным состоянием является обычно состояние соответствующего индивидуального вещества при тех же температуре и давлении и в том же фазовом состоянии, что и раствор (симметричный способ нормировки стандартного состояния), либо состояние компонента в бесконечно разбавленном растворе (несимметрический способ нормировки).

Применяются и другие способы выбора стандартных состояний.

1.2. Определения функций перехода и функций состояния термодинамических систем

Теплота (Q) – это энергия, которую получает или теряет тело в процессе теплообмена с окружающей средой; энергия передается посредством столкновений молекул, т.е. на микроскопическом уровне, на границе контакта более нагретого тела с менее нагретым.

* В таблицах для краткости записи температур $273,15$ и $298,15 \text{ К}$ часто используются 273 и 298 К .

Работа (A) – это энергия, передаваемая одним телом другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Работа в обобщенном термодинамическом понимании – это любая макрофизическая форма передачи энергии. При совершении работы в термодинамике меняется состояние макроскопических тел: их объем и температура.

Теплота и работа являются *функциями перехода (процесса)*, их значения зависят от пути, по которому происходит изменение системы.

Функции состояния зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено. К ним относятся:

Энтропия – функция состояния термодинамической системы, определяемая тем, что ее дифференциал (dS) при элементарном равновесном (обратимом) процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты (δQ), сообщенной системе, к термодинамической температуре (T) системы

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.1)$$

Внутренняя энергия – функция состояния закрытой термодинамической системы, определяемая тем, что ее приращение в любом процессе, происходящем в этой системе, равно сумме теплоты, сообщаемой системе, и работы, совершаемой над ней:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.2)$$

Внутренняя энергия является функцией характеристической, если энтропия и объем являются независимыми параметрами.

Характеристическая функция – функция состояния термодинамической системы, характеризующаяся тем, что посредством этой функции и ее производных по соответствующим независимым переменным могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы.

Энтальпия – функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление:

$$H = U + PV. \quad (1.3)$$

Энтальпия является характеристической функцией, если энтропия и давление являются независимыми параметрами.

Энергия Гельмгольца – функция состояния термодинамической системы, равная разности между внутренней энергией и произведением термодинамической температуры на энтропию:

$$F \equiv U - TS . \quad (1.4)$$

Энергия Гельмгольца является характеристической функцией, если объем и термодинамическая температура являются независимыми параметрами.

Энергия Гиббса – функция состояния термодинамической системы, равная разности между энтальпией и произведением термодинамической температуры на энтропию:

$$G \equiv H - TS . \quad (1.5)$$

Энергия Гиббса является характеристической функцией, если давление и термодинамическая температура являются независимыми параметрами.

Химический потенциал (μ) – частная производная от характеристической функции по количеству вещества компонента при постоянных соответствующих независимых параметрах и массах остальных компонентов

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k} . \quad (1.6)$$

1.3. Определения термодинамических процессов

Термодинамический процесс – изменение состояния термодинамической системы, характеризующееся изменением ее параметров.

Равновесный процесс – термодинамический процесс, представляющий собой непрерывную последовательность равновесных состояний.

Квазиравновесный процесс характеризуется бесконечно медленным переходом системы из одного состояния в другое вследствие ничтожно малого различия противодействующих внешних воздействий на систему и внутренних сил противодействия.

Неравновесный процесс – термодинамический процесс, представляющий собой последовательность состояний, среди которых не все являются равновесными состояниями.

Обратимый процесс – термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние без каких-либо изменений в системах и окружающей среде.

Обратимым изменением называется такое изменение, которое может быть произведено в обратную сторону при бесконечно малом изменении переменной.

Необратимый процесс – термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние без возникновения остаточных изменений в системе или окружающей среде.

Квазистатический процесс в термодинамике – идеализированный процесс, состоящий из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия.

В зависимости от условий протекания процесса различают:

Изобарный процесс – термодинамический процесс, происходящий при постоянном давлении в системе.

Изохорный процесс – термодинамический процесс, происходящий при постоянном объеме системы.

Изотермический (изотермный) процесс – термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре системы.

Адиабатный процесс – термодинамический процесс, в котором система не обменивается теплотой с окружающей средой и в котором единственным взаимодействием между системой и окружающей средой является взаимодействие, осуществляющее работу.

Равновесный адиабатный процесс является **изоэнтропийным процессом**, т.е. происходящим при постоянной энтропии системы.

Полиτροпный процесс – термодинамический процесс, удовлетворяющий соотношению $pV^n = \text{const}$, где n – показатель политропы – величина постоянная.

Изоэнтальпийный процесс – термодинамический процесс, происходящий при постоянной энтальпии.

Фазовый переход – термодинамический процесс перехода вещества из одной фазы в другую.

Фазовые переходы первого рода – переходы от одной фазы к другой, сопровождающиеся тепловыми эффектами и изменением удельного объема и характеризующиеся скачкообразными изменениями первых производных от химического потенциала (процессы испарения, плавления, процессы типа $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ и др.).

Фазовые переходы второго рода представляют собой такие переходы вещества из одной фазы в другую, при которых первые производные от химического потенциала непрерывны, но претерпевают скачки вторые производные. Такие переходы происходят без теплового эффекта и изменения удельного объема, но с изменением теплоемкости, сжимаемости и коэффициента термического расширения (например, переходы жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переходы в сегнетоэлектриках, изменение ферромагнитных свойств и др.).

1.4. Определения тепловых эффектов

Тепловой эффект химической реакции – это теплота, поглощенная (выделенная) в результате химического превращения исходных веществ в продукты реакции в количествах, соответствующих уравнению химической реакции при следующих условиях:

- единственно возможной работой при этом является работа против давления окружающей среды;
- как исходные вещества, так и продукты реакции имеют одинаковую температуру.

При постоянном объеме – это *изохорный* тепловой эффект (Q_V), при постоянном давлении – *изобарный* тепловой эффект (Q_p).

Теплота образования ($\Delta_f H_T$) – изобарный тепловой эффект химической реакции образования данного химического соединения из простых веществ, отнесенный к 1 моль или к 1 кг этого соединения. Теплота образования 1 моль химического соединения, характеризующая тем, что исходные вещества и продукты химической реакции находятся в стандартных состояниях, называется стандартной теплотой образования, или стандартной энтальпией образования $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Теплотой сгорания ($\Delta_c H_T$) называется тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль химического соединения (при постоянном давлении) с образованием продуктов сгорания. В качестве продуктов сгорания элементов С, Н, N, S и Cl принимают $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{N}_2(\text{г})$, $\text{SO}_2(\text{г})$ и $\text{HCl}(\text{г})$.

Теплоемкость – производная от количества теплоты по температуре в каком-либо термодинамическом процессе

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x. \quad (1.7)$$

1.5. Определения химической термодинамики

Экзотермическая реакция – химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты.

Эндотермическая реакция – химическая реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты.

Химическое равновесие – термодинамическое равновесие, устанавливающееся в химически реагирующей системе.

Гомогенное химическое равновесие – химическое равновесие в однофазной системе.

Гетерогенное химическое равновесие – химическое равновесие в системе из двух и более фаз.

Вопросы и упражнения

1. Чем отличаются термодинамические системы друг от друга?

2. Приведите пример термодинамического процесса, который может совершаться как обратимо, так и необратимо. Назовите для этого процесса по одной функции состояния и перехода.

3. Приведите примеры систем со временем релаксации порядка:
а) секунд; б) часов; в) десятилетий.

4. Обсудите сходство и различие понятий «равновесное состояние системы» и «стационарное состояние системы»*.

5. Изменение теплоты в зависимости от температуры и объема в некоторой системе описывается уравнением $\delta Q = CdT + \left(\frac{RT}{V}\right)dV$, где C и R – постоянные. Является ли теплота функцией состояния в данном случае? Ответ обоснуйте.

6. В чем различие экзотермической и эндотермической реакций?

* Стационарное состояние системы – состояние, когда независимые переменные постоянны в каждой точке, но в системе есть потоки (например, массы, энергии, вещества).

2. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика базируется на четырех законах, раскрытых и сформулированных в результате обобщения человеческого опыта.

Нулевой закон – это один из четырех постулатов термодинамики, установленный в середине XVIII в. шотландским ученым Джо-зефом Блэком, и получивший название принципа термического равновесия. Его называют нулевым законом термодинамики, так как он, подобно первому и второму законам термодинамики, открытым ранее и определяющих существование некоторых функций состояния, устанавливает существование температуры у равновесной системы как функцию переменных свойств системы – давления и объема.

В современной термодинамике закон формулируется следующим образом (Р. Фаулер, 1931 г.): *две системы, находящиеся в термическом равновесии по отдельности с третьей системой, состоят в термическом равновесии между собой.*

Рассмотрим три термодинамические системы, каждая из которых характеризуется давлением p_i и объемом V_i и способна обмениваться теплотой.

Для систем 1 и 2 условие термического равновесия

$$f_{12}(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0, \quad (2.1)$$

аналогично для систем 2 и 3:

$$f_{23}(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0. \quad (2.2)$$

Тогда, согласно нулевому закону термодинамики, системы 1 и 3 также находятся в равновесии:

$$f_{13}(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0. \quad (2.3)$$

Для решения системы трёх уравнений необходимо заменить (p_1, V_1) на функцию x ; (p_2, V_2) – на y ; (p_3, V_3) – на z . Получим

$$f_{12}(x, y) = 0; f_{23}(y, z) = 0; f_{13}(x, z) = 0. \quad (2.4)$$

Решение относительно z последних двух уравнений даёт

$$Z = X(x); Z = Y(y), \quad (2.5)$$

т.е. $X(x) = Y(y)$, следовательно, должны существовать такие функции

$f_1(p_1, V_1)$ и $f_2(p_2, V_2)$, что при термическом равновесии систем 1 и 2 имеет место равенство

$$f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2). \quad (2.6)$$

Используя другую пару уравнений, получим равенство трёх функций

$$f_1(p_1, V_1) = f_2(p_2, V_2) = f_3(p_3, V_3). \quad (2.7)$$

Это даёт основание считать, что существует функция переменных $T(p, V) = T$, обладающая таким свойством, что две любые системы, находящиеся в термическом равновесии, характеризуются одинаковыми значениями T . Указанное свойство описывает систему с точки зрения «тёплая – холодная», и его можно связать с температурной шкалой.

Из нулевого закона следует, что при равновесии внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры. Уравнение, связывающее внутренние параметры с внешними параметрами и с температурой, называется *уравнением состояния термодинамической системы*.

В общем случае уравнение состояния имеет вид

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } a = f(b, T), \quad (2.8)$$

где a – совокупность внутренних параметров, b – совокупность внешних параметров, T – температура.

Уравнение состояния может быть *термическим* и *калорическим*.

Термическое уравнение состояния устанавливает связь между давлением p , температурой T и объемом V гомогенного вещества в состоянии равновесия $f(p, T, V) = 0$.

Термическое уравнение состояния

– позволяет выразить давление через объём и температуру $p = p(V, T)$ и определить элементарную работу $\delta A = pdV$ при бесконечно малом расширении системы dV ;

– является необходимым дополнением к термодинамическим законам, которое делает возможным их применение к реальным веществам;

– не может быть выведено с помощью одних только законов термодинамики, а определяется или рассчитывается теоретически на основе представлений о строении вещества методами статистической физики.

Калорическое уравнение состояния выражает зависимость какой-либо калорической величины (внутренней энергии, энтальпии, теплоемкости и т.п.) от p и T или V и T , например, $U = f(V, T)$. Существование *калорического уравнения состояния* следует из первого закона термодинамики, а из второго закона термодинамики – связь между термическим и калорическим уравнениями состояния.

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то с помощью законов термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание.

Из уравнений состояния для различных агрегатных состояний наиболее обоснованы уравнения состояния для газов. Термическим уравнением состояния n моль идеального газа является уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = nRT, \quad (2.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная:

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 0,0821 \text{ л}\cdot\text{атм}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом, используют более сложные уравнения состояния:

- уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2.10)$$

- уравнение Бертло

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}, \quad (2.11)$$

- I уравнение Дитеричи

$$p = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}}, \quad (2.12)$$

- II уравнение Дитеричи

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^{\frac{5}{3}}}. \quad (2.13)$$

Уравнения (2.10) – (2.13) записаны для 1 моль газа; величины a и b – индивидуальные постоянные газов.

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью вириального разложения по степеням обратного объема

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (2.14)$$

или давления

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + B'_2 P + B'_3 P^2 + \dots \right), \quad (2.15)$$

где B_i, B'_i – 1-е вириальные коэффициенты, которые зависят от температуры.

Уравнение состояния идеального газа и вириальное уравнение состояния реального газа можно вывести методами статистической термодинамики.

Иногда уравнения состояния реальных газов записывают через приведенные переменные, которые определяют через параметры критического состояния газов

$$p_r = p/p_{к}, V_r = V/V_{к}, T_r = T/T_{к}, \quad (2.16)$$

где критические параметры определяются как координаты точки перегиба на изотерме реального газа.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте нулевой закон термодинамики. Выведите уравнение нулевого закона термодинамики в неявной форме. Какова математическая запись нулевого закона термодинамики?

2. Какое уравнение состояния называется термическим, а какое – калорическим?

3. Запишите и охарактеризуйте уравнение Менделеева – Клапейрона.

4. Какие уравнения состояния для реальных газов Вы знаете?

5. Сформулируйте теорему о соответственных состояниях. Каков вид вириальных уравнений состояния?

6. Какие методы используются для вывода уравнений состояния?

7. В чем состоит значение нулевого закона в термодинамике, в физической химии?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

Решение. При больших объемах вторым слагаемым в правой части уравнения Ван-дер-Ваальса (2.10) можно пренебречь

$$a/V^2 \rightarrow 0.$$

В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной b

$$V - b \rightarrow V.$$

В пределе получаем уравнение идеального газа

$$p \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{RT}{V}.$$

Пример 2. Найдите вириальные коэффициенты B_i для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. В уравнении Ван-дер-Ваальса (2.10) выделим множитель RT/V :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV} \right).$$

Если разложить первое слагаемое в скобке в ряд по степеням b/V , получим

$$p = \frac{RT}{V} \left(\sum_{n=0} \left(\frac{b}{V} \right)^n - \frac{a}{RTV} \right).$$

Из этого разложения следует, что второй вириальный коэффициент газа Ван-дер-Ваальса зависит от температуры: $B_2 = b - \frac{a}{RT}$, а остальные – постоянны: $B_n = b^{n-1}$.

Пример 3. Найдите критические параметры и приведенное уравнение состояния для газа Дитеричи (I уравнение).

Решение. Запишем уравнение Дитеричи в виде

$$p(V-b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$$

и продифференцируем левую и правую часть этого уравнения два раза по объему при постоянной температуре

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (V-b) + 2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = RTe^{-\frac{a}{RTV}} \left(\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} \right)$$

и учтем, что в критической точке первая и вторая производная равны 0:

$$\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

откуда $T_{кр} V_{кр} = \frac{a}{2R}$.

Продифференцируем и приравняем нулю первую производную обеих частей уравнения состояния по объему

$$p + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V - b) = \frac{a}{RTV^2} RT e^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{ap(V - b)}{RTV^2},$$

получаем второе соотношение между критическими объемом и температурой $RT_{кр} V_{кр}^2 = a(V_{кр} - b)$.

Подставляя сюда первое найденное соотношение для критических параметров, получим

$$V_{кр} = 2b, \quad T_{кр} = \frac{a}{4Rb}.$$

Критическое давление находится подстановкой полученных параметров в уравнение состояния

$$P_{кр} = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Для вывода приведенного уравнения состояния подставим в уравнение Дитеричи приведенные переменные

$$p = p_r \frac{a}{4b^2 e^2}, \quad V = 2bV_r, \quad T = T_r \frac{a}{4Rb}.$$

В результате получаем приведенное уравнение Дитеричи, не содержащее индивидуальных параметров,

$$p_r (2V_r - 1) = T_r e^{\frac{2}{T_r V_r}}.$$

Задачи

1. Докажите, что при больших объемах первое уравнение Дитеричи переходит в уравнение идеального газа.

2. Найдите частные производные $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ для:
 а) идеального газа; б) газа Ван-дер-Ваальса; в) газа, подчиняющегося
 I уравнению Дитеричи. Докажите, что $\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$.

3. Используя вириальные разложения (2.14) и (2.15), найдите связь между вириальными коэффициентами B_2, B_3 и B_2', B_3' .

4. Найдите критические параметры и приведенные уравнения состояния для газов: а) Ван-дер-Ваальса; б) Бертелло.

5. Предложено следующее уравнение состояния (для 1 моль)

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}.$$

Выразите критические параметры через постоянные B и C и найдите фактор сжимаемости pV/RT в критической точке.

3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Формулировки первого закона термодинамики. Теплота, работа, внутренняя энергия

Первый закон термодинамики представляет собой одну из форм закона сохранения энергии, установленного Гессом (1840), Майером (1842), Джоулем (1842) и Гельмгольцем (1847), согласно которому *энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, она лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.*

Из закона сохранения энергии в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы, следуют следующие **формулировки первого закона термодинамики:**

1. *Поглощенная системой теплота (Q) расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение ею работы (A), т.е.*

$$Q = \Delta U + A . \quad (3.1)$$

2. *Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен, т.е. невозможно создать такой механизм (машину), который бы давал возможность получить работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.*

3. *Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.*

Соотношение (3.1) следует рассматривать как *математическое выражение первого закона термодинамики**.

Этот закон является универсальным. Ряд следствий, вытекающих из него, имеет большое значение для решения различных задач: расчет энергетического (теплового) баланса, расчеты тепловых эффектов различных процессов. Путем таких расчетов иногда можно вычислить величины, не поддающиеся прямому измерению.

Внутренняя энергия – это та часть энергии системы, которая не связана с кинетической энергией ее движения как целого и находя-

* В термодинамике условно принято теплоту Q брать со знаком плюс, если она поступает в систему, и со знаком минус, если теплота выделяется системой. Работу A берут со знаком плюс, если работа совершается системой против внешних сил, и со знаком минус, если, работа совершается над системой.

дением ее во внешнем силовом поле. *Внутренняя энергия* складывается из энергии термического возбуждения (энергии поступательного, вращательного, колебательного движения молекул, энергии их электронного возбуждения), энергии химических связей и энергии нековалентных взаимодействий. *Внутренняя энергия* вещества при данных температуре и давлении не зависит от того, находится ли тело в состоянии покоя или движения. Внутренняя энергия – величина экстенсивная. Физический смысл имеет лишь изменение внутренней энергии, сопровождающее некоторое изменение состояния системы.

*Внутренняя энергия является непрерывной, однозначной и конечной функцией состояния системы**.

В отличие от внутренней энергии, *теплота и работа не являются функциями состояния*, их значения зависят от пути процесса.

Работа A – это упорядоченная форма передачи энергии от одного тела к другому, связанная с перемещением масс, охватывающих очень большие количества молекул (т.е. макроскопических масс), под действием каких-либо сил. Существуют разные виды работы. Бесконечно малую работу (δA) любого вида можно представить как произведение обобщенной силы (P_k) на изменение обобщенной координаты (dX_k). Понятие «обобщенный» подразумевает, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии.

Например, работа поднятия тела в поле земного тяготения $\delta A = -F_h dh$, где F_h – сила тяжести; dh – бесконечно малая высота, на которую поднято тело. Работа поверхностного натяжения $\delta A = -\sigma dS$, где σ – поверхностное натяжение; dS – бесконечно малое увеличение площади поверхности между фазами. Работа рас-

* *Функциями состояния* называются термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено.

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом (обозначается df);

- изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только

этим состояниями: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$;

- в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется: $\oint df = 0$.

ширения газа – работа против внешнего давления $\delta A = pdV$, где p – внешнее давление; dV – бесконечно малое увеличение объема.

Сумму всех видов работ, за исключением механической работы, называют *полезной* (немеханической) *работой*.

При бесконечно малом изменении состояния системы все энергетические эффекты также бесконечно малы. В этом случае *математическое выражение первого закона термодинамики* будет иметь вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A', \quad (3.2)$$

где dU – полный дифференциал внутренней энергии системы (так как изменение этой функции не зависит от пути процесса); δQ и δA – бесконечно малые количества теплоты и работы; pdV – элементарная работа, совершенная системой против внешнего давления (работа расширения); $\delta A'$ – сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и т.п.).

Очень часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения. При этом уравнение (3.2) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV. \quad (3.3)$$

Теплота Q – это неупорядоченная, связанная с хаотическим движением частиц, форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы.

Зависимость теплоты от термодинамических переменных можно выразить с помощью дифференциального выражения первого закона термодинамики (3.3), рассматривая внутреннюю энергию как функцию температуры и объема:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + \delta A = dU + pdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Входящие в уравнение (3.4) частные производные называют *калорическими коэффициентами* системы. Они характеризуют теплоемкость системы при постоянном объеме (C_V):

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.5)$$

и скрытую теплоту изотермического расширения (l):

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (3.6)$$

Помимо этих частных производных, к калорическим коэффициентам системы относятся и другие частные производные от теплоты по переменным T , V и p . Наиболее важна среди них изобарная теплоемкость (C_p):

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p. \quad (3.7)$$

Процессы, в которых участвует система, могут протекать при различных условиях: процессы, происходящие при постоянном объеме, называются *изохорными*, при постоянном давлении – *изобарными*, при постоянной температуре – *изотермическими*. Процессы, при которых система не обменивается теплотой с окружающей средой, называют *адиабатными*.

Рассмотрим уравнение первого закона термодинамики вида (3.3) применительно к перечисленным процессам.

Изохорный процесс

При изменении состояния системы объем остается постоянным ($V = \text{const}$), следовательно, $dV = 0$ и $A = 0$ (работа не совершается), поэтому уравнение (3.3) имеет вид

$$\delta Q_V = dU; \quad (3.8)$$

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (3.9)$$

т.е. количество теплоты, получаемое системой при изохорном процессе, полностью идет на увеличение внутренней энергии.

Интегрирование уравнения (3.5) при $C_V = \text{const}$ приводит к соотношению

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1), \quad (3.10)$$

где Q_V – теплота, поглощенная системой при изохорном процессе; C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

По закону Гей-Люссака

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)_V = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_V, \text{ откуда } T_2 = \frac{T_1 p_2}{p_1},$$

подставляя это соотношение в уравнение (3.10), получим

$$Q_V = \Delta U = nC_V \frac{T_1(p_2 - p_1)}{p_1}, \quad (3.11)$$

где n – число моль вещества; p_1 и p_2 – начальное и конечное давление газа, соответственно.

Изобарный процесс

При изобарном процессе ($p = \text{const}$) работа расширения $\delta A = pdV$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1), \quad (3.12)$$

где V_1, V_2 – начальный и конечный объемы системы.

Уравнение (3.12) в сочетании с уравнением состояния идеального газа $pV = nRT$ приводит к соотношению

$$A = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1). \quad (3.13)$$

Количество тепла, поглощаемого газом при изобарном процессе, исходя из (3.7), при $C_p = \text{const}$ равно

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1), \quad (3.14)$$

где Q_p – теплота, поглощенная системой при изобарном процессе; C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

По закону Гей-Люссака

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)_p = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_p, \text{ откуда } T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1},$$

подставляя последнее соотношение в уравнение (3.14), получим

$$Q_p = nC_p \frac{T_1(V_2 - V_1)}{V_1}. \quad (3.15)$$

Для *изобарного процесса* уравнение (3.3), используя уравнение (3.12), можно преобразовать к виду

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \quad (3.16)$$

т.е. для данного процесса в качестве энергетической характеристики используется не внутренняя энергия, а другая функция состояния – *энтальпия H*:

$$H = U + pV,$$

т.е.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.17)$$

Изменение энтальпии зависит только от начального и конечного состояния системы.

Исходя из (3.16), (3.17) и (3.9) получим

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_V + p\Delta V. \quad (3.18)$$

Изотермический процесс

При изотермическом ($T = \text{const}$) расширении идеального газа изменение внутренней энергии равно нулю ($dU = 0$), поэтому в соответствии с уравнением (3.3) $\delta Q = \delta A$ и $Q = A$.

Работа 1 моль газа может быть рассчитана по уравнению

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.19)$$

Для n моль газа

$$Q = A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.20)$$

Адиабатный процесс

При адиабатном расширении идеального газа (теплообмен отсутствует) $\delta Q = 0$ уравнение (3.3) примет вид

$$\delta A = -dU; \quad (3.21)$$

$$A = -(U_2 - U_1) = -\Delta U, \quad (3.22)$$

т.е. работа совершается системой за счет убыли ее внутренней энергии.

При $C_V = \text{const}$ в соответствии с (3.10)

$$A = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2). \quad (3.23)$$

Принимая во внимание уравнение адиабаты ($pV^\gamma = \text{const}$), работу адиабатного процесса можно также вычислить по уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \\ A &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \\ A &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \\ A &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \right] \\ A &= \frac{R}{\gamma - 1} [T_1 - T_2] \end{aligned} \right\}, \quad (3.24)$$

где p_1, V_1, T_1 – давление, объем и температура в исходном состоянии; $p_2, V_2,$

T_2 – давление, объем и температура в конечном состоянии; $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Давление, объем и температура в начале и конце адиабатного процесса связаны следующими уравнениями

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma; \quad T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}; \quad T_1^\gamma p_1^{1 - \gamma} = T_2^\gamma p_2^{1 - \gamma}. \quad (3.25)$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме без учета энергии колебательного движения, то есть при сравнительно невысоких температурах:

– для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2} R$;

– для двухатомных и линейных трехатомных молекул $C_V = \frac{5}{2} R$;

– для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $C_V = 3R$.

Соотношение между C_p и C_V

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.26)$$

На основании опытов Джоуля было установлено, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не зависит от объема, т. е. $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$.

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется и

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + nR, \quad (3.27)$$

или для 1 моль идеального газа

$$C_p = C_V + R. \quad (3.28)$$

Уравнение (3.28) носит название формулы Майера. Согласно (3.28) при постоянстве C_p в том же интервале температур должна быть постоянна и величина C_V . Для одноатомных газов это выполняется в очень широких пределах, а для двухатомных газов – только в интервале от 100 до 1000 К. Отличие связано с проявлением квантовых законов.

Для реальных газов $C_p - C_V > R$, чем выше давление газа, тем больше будет разность теплоемкостей отличаться от R .

В табл. 3.1 приведены выражения для работы, теплоты и изменения внутренней энергии в четырех основных процессах с идеальными газами.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие формулировки 1-го закона термодинамики Вы знаете? Запишите математические выражения 1-го закона термодинамики в дифференциальной и интегральной формах.

2. Изменение каких величин в математических выражениях первого закона термодинамики представляет собой бесконечно малые величины или является полным дифференциалом?

3. Дайте определение внутренней энергии. Каково значение ее в выражении первого закона термодинамики? Перечислите ее свойства.

Т а б л и ц а 3.1

**Выражения для работы, теплоты и изменения внутренней энергии
в четырех основных процессах с идеальными газами**

Процесс	Работа (A)	Теплота (Q)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Уравнение состояния газа
Изотермический ($T = \text{const}$)	$A = Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$	0	0	$pV = \text{const}$
Изохорный ($V = \text{const}$)	0	$Q = \Delta U = nC_v (T_2 - T_1)$		$\frac{p}{T} = \text{const}$
Изобарный ($p = \text{const}$)	$p(V_2 - V_1)$	$nC_p (T_2 - T_1)$	$\Delta U = Q - A$	$\frac{V}{T} = \text{const}$
Адиабатный ($Q = 0$)	$nC_v (T_1 - T_2)$	0	$\Delta U = -A = nC_v (T_2 - T_1)$	$pV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$

4. Дайте определение энтальпии. Удовлетворяет ли энтальпия свойствам функции состояния системы?

5. Запишите общее математическое выражение для работы расширения идеального газа.

6. Запишите уравнения состояния идеального газа в разных процессах: изотермическом, изохорном, изобарном, адиабатном.

7. Запишите выражения для теплоемкости при постоянном давлении для:

- одноатомных молекул идеального газа;
- двухатомных и линейных многоатомных молекул;
- для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул.

8. Какова взаимосвязь молярной или атомной теплоемкости для идеальных газов при постоянном объеме и при постоянном давлении (уравнение Майера)?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. Процесс расширения газа протекает изобарно, следовательно, изменение внутренней энергии идеального газа определяется по первому закону термодинамики (уравнение (3.18)):

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V = nC_p(T_2 - T_1) - p(V_2 - V_1).$$

Начальная и конечная температуры в соответствии с уравнением состояния идеального газа определяются соотношениями

$$T_1 = \frac{pV_1}{nR}; \quad T_2 = \frac{pV_2}{nR}.$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2}R$, а $C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$.

$$\text{Тогда } \Delta U = n \cdot \frac{5}{2}R \cdot \left(\frac{pV_2}{nR} - \frac{pV_1}{nR} \right) - p(V_2 - V_1) =$$

$$= \frac{5}{2}p(V_2 - V_1) - p(V_2 - V_1) = \frac{3}{2}p(V_2 - V_1), \text{ т.е.}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 196 \cdot 10^3 \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Ответ: 1470 Дж.

Пример 2. 1 моль ксенона, находящийся при 25°C и $202,6$ кПа, расширяется адиабатно: а) обратимо до $101,3$ кПа, б) против давления $101,3$ кПа. Какой будет конечная температура в каждом случае?

Решение.

а) Исходный объем ксенона ($n = 1$ моль)

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 298}{202,6 \cdot 10^3} = 0,0122 \text{ м}^3.$$

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (3.25)

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma.$$

Для одноатомного идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2} R, \quad C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R,$$

тогда $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$.

$p_1 V_1^{5/3} = p_2 V_2^{5/3}$, следовательно,

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{3/5} = 0,0122 \cdot \left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{3/5} = 0,0185 \text{ м}^3.$$

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 0,0185}{1 \cdot 8,314} = 225 \text{ К}.$$

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии (уравнение (3.23)):

$$A = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2). \quad (\text{а})$$

Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна

$$A = p_2(V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2 V_1. \quad (\text{б})$$

Приравняв правые части выражений (а) и (б), находим температуру T_2 :

$$T_2 = \frac{nC_V T_1 + p_2 V_1}{n(C_V + R)} = \frac{1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 298 + 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0122}{1 \cdot \left(\frac{3}{2} + 1\right) \cdot 8,314} = 238 \text{ К.}$$

В случае необратимого расширения конечная температура выше, чем в случае обратимого, так как при обратимом расширении совершается большая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на большую величину.

Ответ: а) 225 К; б) 238 К.

Пример 3. 1 моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100°C. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100°C равна 2260 Дж/г.

Решение. Работа сжатия в процессе $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ при постоянном давлении, учитывая, что $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$, т.е. $V_1 \gg V_2$, равна

$$\begin{aligned} A &= p(V_2 - V_1) \cong -pV_1 = -p \frac{nRT}{p} = -nRT = \\ &= -1 \cdot 8,314 \cdot 373 = -3100 \text{ Дж} = -3,1 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

При испарении 1 моль воды затрачивается теплота

$$Q_{\text{исп}} = 2260 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г} = 40680 \text{ Дж} = 40,68 \text{ кДж.}$$

При конденсации 1 моль воды эта теплота выделяется в окружающую среду, т.е.

$$Q_{\text{конд}} = -Q_{\text{исп}} = -40680 \text{ Дж.}$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону термодинамики (3.1):

$$\Delta U = Q - A = -40680 - (-3100) = -37580 \text{ Дж} = -37,58 \text{ кДж.}$$

Изменение энтальпии равно теплоте, так как процесс происходит при постоянном давлении

$$\Delta H = Q = -40,68 \text{ кДж.}$$

Ответ: -3,1 кДж; -40,68 кДж; -37,58 кДж; -40,68 кДж.

Пример 4. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25°C, если объем газа не изменяется.

Решение. Количество теплоты, получаемое системой при изохорном процессе, может быть вычислено по уравнению (3.10):

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1).$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для двухатомных молекул $C_V = \frac{5}{2}R$.

Следовательно,

$$Q = \frac{5}{28} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (298 - 288) = 37,12 \text{ Дж}.$$

Ответ: 37,12 Дж.

Задачи

1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

Ответ: -481,8 Дж.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26,8°С, давление 93,2 кПа).

Ответ: 0; 96,9 кДж.

3. 1 моль идеального газа, взятого при 25°С и 101,3·10⁵ Па, расширяется обратимо и изотермически до 506,5 кПа. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

Ответ: 7422 Дж; 0 Дж.

4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

Ответ: 42,5 кДж.

5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 101,3 кПа? Как при этом изменится внутренняя энергия?

Ответ: 2910 Дж; 2079 Дж.

6. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите A , Q , ΔU , ΔH для этого процесса. Молярная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

Ответ: 172,3 кДж; 2256 кДж; 2083,7 кДж.

7. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26,8°C и 101,3 кПа соответственно.

Ответ: 753 К; –3829 Дж.

8. 3 моль идеального одноатомного газа, находящегося при $T_1 = 350$ К и $p_1 = 506,5$ кПа, обратимо и адиабатно расширяются до давления $p_2 = 101,3$ кПа. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

Ответ: 184 К; 45,3 л; $A = -\Delta U = 6216$ Дж; $\Delta H = -10,36$ кДж.

9. Система содержит 0,5 моль идеального одноатомного газа при $p_1 = 1013$ кПа и $V_1 = 1$ л. Газ расширяется обратимо и адиабатно до давления $p_2 = 101,3$ кПа. Рассчитайте начальную и конечную температуру, конечный объем, совершенную работу, а также изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти величины для соответствующего изотермического процесса.

Ответ: адиабатный процесс: 243,7 К; 97 К; 3,98 л; $A = -\Delta U = 915$ Дж; $\Delta H = -1524,6$ Дж; изотермический процесс: 243,7 К; 10 л; $A = 2333$ Дж; $\Delta U = \Delta H = 0$.

10. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м³ от 20 до 25°C. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

Ответ: $Q = \Delta U = 2593$ кДж; $\Delta H = 3630$ кДж.

11. Человеческий организм в среднем выделяет 10⁴ кДж в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды 2260 Дж/г. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

Ответ: 4,4 кг; на 41,3°.

12. 1 моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59°C. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59°C равна 184,1 Дж/г.

Ответ: $A = -2,76$ кДж; $Q = \Delta H = -29,46$ кДж; $\Delta U = -26,7$ кДж.

13. 5 л криптона, взятого при нормальных условиях, нагреваются до 600°C при постоянном объеме. Каково конечное давление газа и количество тепла, затраченного на нагревание?

Ответ: 324 кПа; 1670 Дж.

14. В резервуаре емкостью 50 л при 10°C и избыточном давлении 506,5 кПа содержится азот. Определите максимальное количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление, не превышающее 2 026 кПа.

Ответ: 189,9 кДж.

15. 10 г кислорода, взятого при 17°C , сжимаются адиабатно от 8 до 5 л. Определите конечную температуру, затраченную работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии.

Ответ: 77°C ; $-389,6$ Дж; 389,6 Дж; 545,4 Дж.

16. В резервуаре при 25°C находится неизвестный газ. Предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении 5 л этого газа до объема 6 л его температура падает примерно на 15° . Какой газ содержится в резервуаре?

Ответ: азот.

17. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 25 г O_2 при 350°C , если начальное давление газа равно 101,3 кПа, а конечное – 506,5 кПа.

Ответ: $-6,5$ кДж.

18. Определите работу адиабатического сжатия 1 моль двухатомного идеального газа при повышении температуры от -15 до 25°C .

Ответ: $-831,4$ Дж.

19. Определите количество теплоты, которое нужно затратить для нагревания 10 г водорода от 30 до 100°C при постоянном объеме.

Ответ: 7275 Дж.

20. Вычислите работу, производимую 1 моль азота при нагревании от 300 до 500°C , и определите конечный объем газа, если при начальном состоянии объем составлял 24,63 л; начальное давление 103,3 кПа, а конечное 506,5 кПа.

Ответ: -4157 Дж; 7,9 л.

21. Компрессор должен подавать 25 л/мин воздуха под давлением 1013 кПа при 25°C . Какой объем воздуха при этой температуре и давлении 202,6 кПа должен он засасывать в течение 1 мин? Какова величина работы, совершаемой газом, если $\gamma = 1,3$?

Ответ: 86,22 л; 26189 Дж.

22. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 1 м^3 воздуха от 0 до 1°C при постоянном объеме и начальном давлении

$p = 1,013 \cdot 10^5$ Па? Плотность воздуха при нормальных условиях $1,29 \text{ кг/м}^3$, удельная теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 1,01 \text{ Дж/(г·К)}$.

Ответ: 931,5 Дж.

23. Смешано 4,03 г водорода и 32 г кислорода. Их удельные теплоемкости C_p соответственно равны 14,3 и 0,912 Дж/(г·К). Определите потерю теплоты при охлаждении этой смеси на 20° при постоянном объеме.

Ответ: -1235 Дж.

24. Найдите изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от $0,005$ до $0,01 \text{ м}^3$ под давлением $1,96 \cdot 10^5$ Па.

Ответ: 1,47 кДж.

25. Вычислите работу расширения при нагревании 2 г воздуха от 0 до 1°C при давлении $1\,013$ гПа. Плотность воздуха при нормальных условиях $1,29 \text{ кг/м}^3$.

Ответ: 0,575 Дж.

26. При 25°C и 1013 гПа в сосуде находится 1 кг азота. Вычислите Q , ΔU и A : а) при изохорном увеличении давления до 2026 гПа; б) при изобарном расширении до трехкратного объема.

Ответ: а) $Q = \Delta U = 221,2$ кДж, $A = 0$; б) $Q = 619,4$ кДж, $\Delta U = 442,4$ кДж, $A = 177$ кДж.

27. При 100°C 6 г кислорода занимают объем $0,004 \text{ м}^3$. Вычислите работу при изотермном расширении до объема $0,0045 \text{ м}^3$.

Ответ: 68,5 Дж.

28. В цилиндре при 18°C и 1013 гПа находится гремучая смесь. При изменении объема от $3,77 \cdot 10^{-4}$ до $0,302 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ произошел взрыв. Определите температуру и давление в момент взрыва, если сжатие происходит без обмена теплоты с окружающей средой.

Ответ: 526°C ; 3471 кПа.

29. 25 л воздуха под давлением $101,3$ кПа расширяются до 100 л при 15°C . Определите работу и конечное давление газа.

Ответ: 3,51 кДж; 25,3 кПа.

30. Вычислите работу адиабатного расширения 1 моль одноатомного идеального газа при понижении температуры от 100 до 25°C . Начальное давление газа равно $1\,013$ кПа, конечное – $202,6$ кПа.

Ответ: 935 Дж.

3.2. Термохимия. Тепловой эффект процесса. Закон Гесса

Термохимия – это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и процессов.

Процессы, в которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*, а процессы, в которых теплота поглощается, – *эндотермическими*.

Тепловой эффект химической реакции – это мера изменения запаса энергии в результате протекания данного процесса; он определяется суммой выделенной (поглощенной) при реакции теплоты и совершенной внешней работы (выраженной в тех же тепловых единицах), когда реагируют между собой молярные количества вещества*.

Обычно химические реакции проводятся при постоянном давлении или постоянном объеме. Если при их протекании отсутствуют другие виды работы, кроме работы расширения системы, то при постоянном давлении, исходя из (3.17) и (3.18),

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H, \quad (3.29)$$

а при постоянном объеме, согласно (3.8) и (3.9),

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U. \quad (3.30)$$

Давление (объем) системы должно быть постоянным от начала процесса до его завершения, только в этом случае будут справедливы уравнения (3.29) и (3.30) и теплота будет являться функцией состояния. Для идеальных газовых смесей внутренняя энергия не зависит ни от объема, ни от давления ($\Delta U_V = \Delta U_p$), а для реальных газовых систем при невысоких давлениях можно принять $\Delta U_V \approx \Delta U_p$.

Теплоту Q_p , выражаемую соотношением (3.29), называют тепловым эффектом реакции при постоянном давлении, соответственно теплоту Q_V по (3.30) – при постоянном объеме.

Под *тепловым эффектом химической реакции* понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции в следующих условиях:

- 1) процесс протекает при постоянном давлении или объеме;
- 2) в системе не совершается никаких работ, кроме работы расширения системы;
- 3) температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

* В термохимии приняты знаки, противоположные используемым в термодинамике: выделенная системой теплота считается положительной, а полученная ею – отрицательной. Термохимическую теплоту обозначают \bar{Q} , следовательно, $Q = -\bar{Q}$. Пользуясь литературными данными, следует обращать внимание, какая система знаков принята в данном случае. В пособии используется термодинамическая система знаков.

При этих условиях тепловой эффект становится величиной, зависящей только от характера протекающей химической реакции.

Равенства (3.29) и (3.30) в применении к химическим реакциям составляют суть закона Гесса (1840 г.): *тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы, т.е. состояниями исходных веществ и продуктов реакции.*

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния: тепловой эффект процесса при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы, а при постоянном объеме – изменению внутренней энергии.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \approx \Delta U. \quad (3.31)$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT, \quad (3.32)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ, принимающих участие в реакции:

$$\Delta n = \sum n_{(r)}^{\text{прод}} - \sum n_{(r)}^{\text{исх}}, \quad (3.33)$$

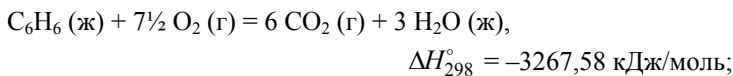
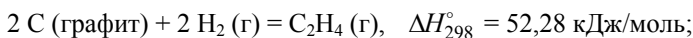
где $\sum n_{(r)}^{\text{прод}}$ – число моль газообразных продуктов реакции (по уравнению реакции), $\sum n_{(r)}^{\text{исх}}$ – число моль газообразных исходных веществ (по уравнению реакции).

Термохимическое уравнение реакции – это уравнение, в котором у символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографические модификации буквами (т), (ж) и (г)*, обозначающие твердое, жидкое и газообразное состояния, соответственно, и наряду со стехиометрическим уравнением реакции записывается величина $Q_p = \Delta H^\dagger$.

* Эти символы обычно опускают, когда при условиях проведения реакции агрегатное состояние компонента является вполне определенным.

† При термохимической записи к правой части стехиометрического уравнения химической реакции прибавляют термохимическую теплоту \bar{Q} ($\bar{Q} = -\Delta H$), например, C_6H_6 (ж) + $7\frac{1}{2} O_2$ (г) = $6 CO_2$ (г) + $3 H_2O$ (ж) + 3267,58 кДж/моль; $2 C$ (т) + H_2 (г) = C_2H_2 (г) – 226,73 кДж/моль.

Примеры записи термохимических уравнений:



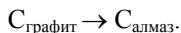
С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приводятся в них при одних и тех же внешних условиях, можно оперировать точно так же, как и с алгебраическими. Можно их складывать, вычитать одно из другого и т.п. Это свойство термохимических уравнений вытекает непосредственно из закона Гесса.

Из закона Гесса можно вывести несколько следствий, имеющих важное практическое значение для термохимических вычислений.

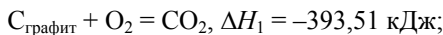
Первое следствие. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье – Лапласа). Это утверждение непосредственно следует из того, что тепловой эффект кругового процесса должен равняться нулю.

Второе следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

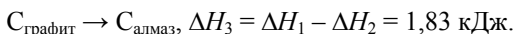
Второе следствие закона Гесса позволяет точно вычислять тепловые эффекты процессов, которые мы зачастую даже не имеем возможности практически осуществлять. Рассмотрим классический пример определения теплового эффекта превращения графита в алмаз путем анализа реакций их горения по закону Гесса:



При горении графита и алмаза получается оксид углерода (IV) и выделяются соответствующие количества теплоты:



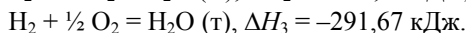
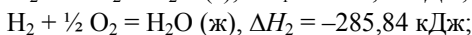
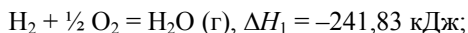
Следовательно, вычитая из первого уравнения второе, получаем



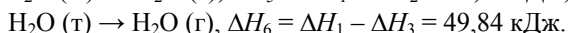
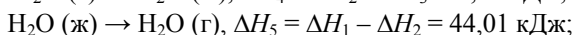
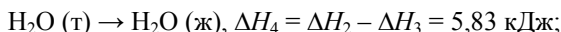
Таким образом, переход графита в алмаз сопровождается поглощением сравнительно небольшого количества теплоты, т.е. является несамостоятельным.

Третье следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой процесс перехода из одного конечного состояния в другое.

Например, образование 1 моль воды при горении водорода в зависимости от ее конечного физического состояния сопровождается следующими тепловыми эффектами:



Следовательно,



Четвертое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum (n \Delta_f H_T^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n \Delta_f H_T^\circ)_{\text{исх}}. \quad (3.34)$$

Под *теплотой образования* понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества (атом, молекула, ион) из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях – обычно 298,15 К и давлении 101,3 кПа. Теплоты образования при этих стандартных условиях принято обозначать $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Теплота образования простых веществ условно принята равной нулю. Стандартная теплота образования вещества зависит не только от природы, но и от его состояния. Для многих веществ значения теплот образования табулированы (табл. 2.3 и 2.4 в прил. 2).

Понятия «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю $\Delta_f H_{298, \text{H}^+}^\circ = 0$. Энтальпии образования ионов в водных растворах также табулированы (табл. 2.6 в прил. 2).

Пятое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum (n \Delta_c H_T^\circ)_{\text{исх}} - \sum (n \Delta_c H_T^\circ)_{\text{прод}}. \quad (3.35)$$

Этим следствием чаще всего пользуются при вычислении тепловых эффектов реакции с участием органических веществ.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до образования высших оксидов. В качестве продуктов сгорания элементов С, Н, N, S и Cl принимают CO_2 (г), H_2O (ж), N_2 (г), SO_2 (г) и HCl (г).

Под стандартной теплотой сгорания понимают тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты сгорания до высших оксидов находятся в стандартном состоянии. Теплоты сгорания при стандартных условиях обозначаются $\Delta_c H_{298}^\circ$. Теплоты сгорания веществ можно найти в справочной литературе (табл. 2.5 в прил. 2).

Закон Гесса широко применяется при различных термодинамических расчетах, он дает возможность вычислить тепловые эффекты процессов, для которых отсутствуют экспериментальные данные, а во многих случаях и для таких, для которых они не могут быть измерены в нужных условиях. Это относится к химическим реакциям, процессам растворения, испарения, кристаллизации и т.д.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Сформулируйте закон Гесса. Почему Q_V и Q_p не зависят от пути протекания процесса?
3. Какова связь между тепловыми эффектами при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$?
4. В каких случаях теплота – это функция процесса, а в каких – функция состояния?
5. Что понимают под стандартными условиями?
6. Какие следствия закона Гесса Вы знаете?
7. Дайте определения понятиям: «теплота образования», «теплота сгорания».
8. Какие уравнения называются термодинамическими? Каким свойством они обладают?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить стандартный тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$, если стандартные теплоты образования метана, диоксида углерода и оксида углерода при 298 К соответственно равны:

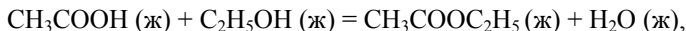
–74,85; –393,51 и –110,5 кДж/моль.

Решение. Исходя из четвертого следствия закона Гесса (3.34), имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [2\Delta_f H_{298, \text{CO}}^\circ + 2\Delta_f H_{298, \text{H}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{298, \text{CH}_4}^\circ + \Delta_f H_{298, \text{CO}_2}^\circ] = \\ &= [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [-74,85 + (-393,51)] = 247,36 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 247,36 кДж/моль.

Пример 2. Определите тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению



если теплоты сгорания уксусной кислоты, этанола, этилового эфира уксусной кислоты и воды при 298 К соответственно равны –873,79; –1366,91; –2254,21; 0 кДж/моль.

Решение. Исходя из пятого следствия закона Гесса (3.35), имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [\Delta_c H_{298, \text{CH}_3\text{COOH}}^\circ + \Delta_c H_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ] - [\Delta_c H_{298, \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^\circ + \\ &+ \Delta_c H_{298, \text{H}_2\text{O}}^\circ] = [-873,79 + (-1366,91)] - [-2254,21 + 0] = \\ &= 13,51 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

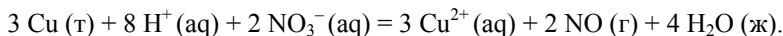
Ответ: 13,51 кДж/моль.

Пример 3. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции



при 298 К.

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид



По закону Гесса (3.34), тепловой эффект реакции равен

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [3\Delta_f H_{298, \text{Cu}^{2+}}^\circ (\text{aq}) + 2\Delta_f H_{298, \text{NO}(\text{г})}^\circ + 4\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ] - \\ &- [3\Delta_f H_{298, \text{Cu}(\text{т})}^\circ + 8\Delta_f H_{298, \text{H}^+(\text{aq})}^\circ + 2\Delta_f H_{298, \text{NO}_3^-(\text{aq})}^\circ]. \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu}(\text{т})}^\circ = 0; \quad \Delta_f H_{298, \text{H}^+(\text{aq})}^\circ = 0 \text{ по определению.}$$

Пользуясь таблицами термодинамических величин, находим

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^{\circ} = 64,77; \Delta_f H_{298, \text{NO}(\text{r})}^{\circ} = 90,25;$$

$$\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^{\circ} = -285,8; \Delta_f H_{298, \text{NO}_3^-(\text{aq})}^{\circ} = -205,0 \text{ кДж/моль.}$$

Подставляя значения теплот образования, находим

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = [3 \cdot 64,77 + 2 \cdot 90,25 + 4 \cdot (-285,8)] - [3 \cdot 0 + 8 \cdot 0 + 2 \cdot (-205,0)] = \\ = -358,4 \text{ кДж.}$$

Ответ: -358,4 кДж.

Пример 4. Рассчитайте теплоту образования N_2O_5 (г) при 298 К на основании следующих данных:

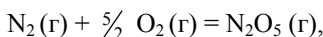
$$2 \text{NO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2 \text{NO}_2(\text{r}), \quad \Delta_r H_1^{\circ} = -114,2 \text{ кДж};$$

$$4 \text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{r}), \quad \Delta_r H_2^{\circ} = -110,2 \text{ кДж};$$

$$\text{N}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2 \text{NO}(\text{r}), \quad \Delta_r H_3^{\circ} = 182,6 \text{ кДж.}$$

Решение. Теплота образования N_2O_5 (г) определяется по уравнению $\text{N}_2(\text{r}) + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}_5(\text{r})$, $\Delta_f H_x^{\circ}$.

Воспользуемся свойством термохимических уравнений (*если тепловые эффекты приведены при одних и тех же условиях, то можно с термохимическими уравнениями оперировать точно так же, как с алгебраическими*): умножив второе уравнение на $\frac{1}{2}$ и затем сложив первое, второе и третье уравнения, получим



$$\Delta_f H_x^{\circ} = \Delta_r H_1^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta_r H_2^{\circ} + \Delta_r H_3^{\circ},$$

т.е. тепловой эффект образования 1 моль N_2O_5 (г) из молекулярных азота и кислорода.

Следовательно,

$$\Delta_f H_x^{\circ} = -114,2 + \frac{1}{2} \cdot (-110,2) + 182,6 = 13,3 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 13,3 кДж/моль.

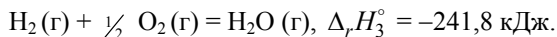
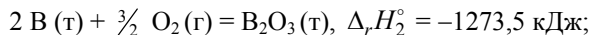
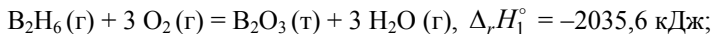
Задачи

1. Рассчитайте, сколько тепла выделится при полном окислении 1 т метана, полученного из биомассы, экологически чистого «топлива», в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий. Ука-

жите, какие данные необходимы для проведения этого расчета.

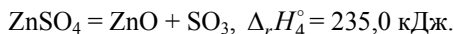
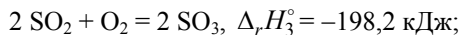
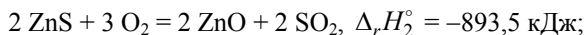
Ответ: $-55,6$ ГДж.

2. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6 (г) при 298 К из следующих данных:



Ответ: $36,7$ кДж/моль.

3. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при 298 К на основании следующих данных:

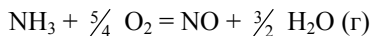


Ответ: $-981,4$ кДж/моль.

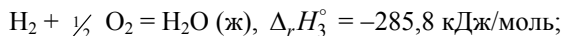
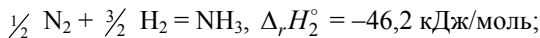
4. Найдите $\Delta_r H_{298}^\circ$ для реакции $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl(g) + HCl(g)$, если известны теплоты сгорания метана ($\Delta_c H_{298}^\circ CH_4 = -890,6$ кДж/моль), хлорметана ($\Delta_c H_{298}^\circ CH_3Cl = -689,8$ кДж/моль), водорода ($\Delta_c H_{298}^\circ H_2 = -285,8$ кДж/моль) и теплота образования HCl ($\Delta_f H_{298}^\circ HCl = -92,3$ кДж/моль).

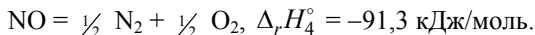
Ответ: $-99,6$ кДж/моль.

5. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при 298 К, если известны следующие данные:





Ответ: $-225,2$ кДж/моль.

6. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta H_{298} = -79,91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta H_{298} = -76,76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия $\Delta_f H_{298, \text{Na}_2\text{O}}^\circ$, если $\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O(ж)}}^\circ = -285,8$ кДж/моль.

Ответ: $-415,4$ кДж/моль.

7. Теплоты растворения SrCl_2 и $\text{SrCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляют соответственно $-47,7$ и $31,0$ кДж/моль. Вычислите изменение энтальпии реакции $\text{SrCl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} = \text{SrCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: $-78,7$ кДж/моль.

8. Теплота растворения CuSO_4 составляет $-66,5$ кДж/моль, а теплота перевода CuSO_4 в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна $-78,2$ кДж/моль. Вычислите теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: $11,7$ кДж/моль.

9. Вычислите теплоту образования C_3H_8 , если известно, что при сгорании 11 г его выделилось 552 кДж.

Ответ: $-115,85$ кДж/моль.

10. Вычислите теплоту сгорания этилена C_2H_4 , если известно, что теплота его образования 52,3 кДж/моль. Каков тепловой эффект сгорания 10 л C_2H_4 (27°C и 98,4 кПа)?

Ответ: -1411 кДж/моль; -558 кДж.

11. При сгорании одного литра ацетилена (0°C и 101,3 кПа) выделяется 58,2 кДж. Вычислите $\Delta_f H_T^\circ$ ацетилена.

Ответ: 230 кДж/моль.

12. Теплоты сгорания этана C_2H_6 и этилена C_2H_4 соответственно составляют -1560 и -1411 кДж/моль. Вычислите $\Delta_r H^\circ$ реакции гидрирования этилена $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$.

Ответ: -137 кДж/моль.

13. Теплоты образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода соответственно равны $-285,8$ и $-393,5$ кДж/моль, теплота

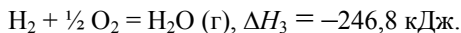
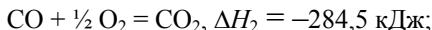
сгорания метана при тех же условиях $-890,3$ кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования метана из элементов при условиях: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, $T = 298$ К.

Ответ: $-74,8$ кДж/моль; $-72,3$ кДж/моль.

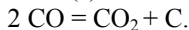
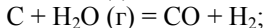
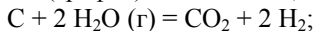
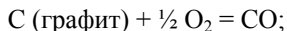
14. Теплота сгорания жидкого бензола равна $-3267,7$ кДж/моль. Теплота сгорания газообразного метилена при тех же условиях равна $-1299,6$ кДж/моль. Вычислите теплоты образования жидкого бензола и газообразного ацетилен, а также теплоту образования бензола из ацетилен при условиях: а) $p = \text{const}$; б) $V = \text{const}$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны $-393,5$ и $-285,8$ кДж/моль.

Ответ: а) $49,3$; $226,2$; $-631,1$ кДж/моль; б) $56,7$; $226,8$; $-623,7$ кДж/моль.

15. Тепловые эффекты реакций при 0°C и постоянном давлении 1013 гПа:



рассчитайте при тех же условиях тепловые эффекты следующих реакций:

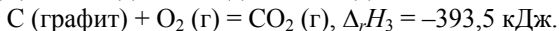
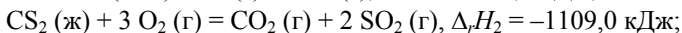
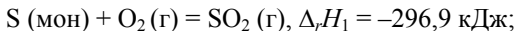


Ответ: $-121,3$; $87,8$; $125,5$; $-163,2$ кДж.

16. Теплота образования этилена C_2H_4 (г) равна $52,3$ кДж/моль. Какова теплота сгорания этилена при: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны $-393,5$ и $-285,8$ кДж/моль?

Ответ: -1411 ; -1406 кДж/моль.

17. Рассчитайте теплоту образования жидкого сероуглерода по следующим данным:



Ответ: $121,7$ кДж/моль.

18. Теплота образования Fe_2O_3 (т) $-821,3$ кДж/моль, а теплота образования Al_2O_3 $-1675,0$ кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

Ответ: $-853,7$ кДж/моль.

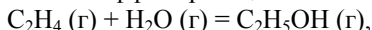
19. Теплота нейтрализации соляной кислоты раствором едкого натра $-55,9$ кДж, а монохлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH тем же раствором едкого натра $-59,75$ кДж. При прибавлении к раствору, содержащему 1 моль монохлоруксуснокислого натрия, 1 моль HCl поглощается $1,904$ кДж теплоты. Какая часть взятой соли при этом разлагается?

Ответ: $0,49$.

20. Теплоты нейтрализации NaOH и NH_4OH соляной кислотой соответственно равны $-55,9$ и $-51,34$ кДж/моль. Какова теплота диссоциации NH_4OH , если он в растворе практически не диссоциирует?

Ответ: $4,56$ кДж/моль.

21. Вычислите тепловой эффект реакции



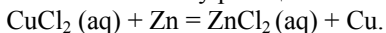
если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны $52,28$; $-241,8$; $-235,3$ кДж/моль.

Ответ: $-45,78$ кДж/моль.

22. Теплота сгорания паров пропанола $-2064,0$ кДж/моль. Вычислите теплоту сгорания жидкого пропанола, если теплота его испарения составляет от $41,84$ до $48,12$ кДж/моль. Рассчитайте расхождение между вычисленным и табличным значением $-2016,7$ кДж/моль.

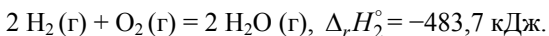
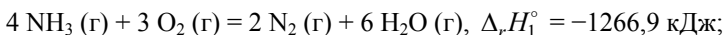
Ответ: $-2019,02$ кДж/моль; $0,11\%$.

23. Теплота образования раствора хлорида цинка $-478,2$ кДж/моль, а теплота образования раствора хлорида меди (II) $-262,3$ кДж/моль. Вычислите теплоту реакции



Ответ: $-215,9$ кДж/моль.

24. Рассчитайте теплоту образования газообразного аммиака на основании следующих данных:



Ответ: $-46,05$ кДж/моль.

25. В топке сгорает каменный уголь, содержащий 65 % углерода. В топочных газах содержится 13% (об.) CO_2 и 1% (об.) CO ; остальное азот и кислород. Определите теплоту сгорания 1 кг угля, если теплота образования CO_2 (г) $-393,5$ кДж/моль, а теплота образования CO (г) $-110,5$ кДж/моль.

Ответ: $-20219,6$ кДж.

26–33. Вычислите тепловые эффекты приведенных химических реакций при стандартных условиях по стандартным теплотам образования:

№	Уравнения реакций
26	$4 \text{NH}_3 (\text{г}) + 5 \text{O}_2 (\text{г}) = 6 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 4 \text{NO} (\text{г})$
27	$2 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 (\text{т}) = 2 \text{MgO} (\text{т}) + 4 \text{NO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$
28	$4 \text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{г})$
29	$2 \text{NaHCO}_3 (\text{т}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г})$
30	$2 \text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + \text{CS}_2 (\text{г})$
31	$2 \text{NO}_2 (\text{г}) + \text{O}_3 (\text{г}) = \text{O}_2 (\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_5 (\text{г})$
32	$2 \text{AgNO}_3 (\text{т}) = 2 \text{Ag} (\text{т}) + 2 \text{NO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$
33	$4 \text{H}_2\text{S} (\text{г}) + 2 \text{SO}_2 (\text{г}) = 3 \text{S}_2 (\text{г}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{г})$

Ответы:

26. $-901,06$ кДж. **27.** $515,18$ кДж. **28.** $-114,38$ кДж. **29.** $129,28$ кДж.
30. $66,37$ кДж. **31.** $-197,34$ кДж. **32.** $317,42$ кДж. **33.** $94,07$ кДж.

34–37. Вычислите тепловые эффекты приведенных химических реакций при стандартных условиях по стандартным теплотам сгорания:

№	Уравнения реакций
34	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{г})$
35	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}) + 3 \text{H}_2 (\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{ж})$
36	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_4 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
37	$\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2 \text{CO} (\text{г}) + 2 \text{H}_2 (\text{г})$

Ответы:

34. $-136,92$ кДж. **35.** $-205,16$ кДж. **36.** $40,29$ кДж. **37.** $247,19$ кДж.

38–45. Вычислите тепловые эффекты приведенных химических реакций в растворах при 25°C по стандартным теплотам образования химических соединений и ионов:

№	Уравнения реакций
38	$\text{MnO}_2 (\text{т}) + 4 \text{HCl} (\text{aq}) = \text{MnCl}_2 (\text{aq}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
39	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{т}) + 6 \text{NaCl} (\text{aq}) = 2 \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
40	$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{т}) = \text{CaCO}_3 (\text{т}) + 2 \text{NaOH} (\text{aq})$

№	Уравнения реакций
41	$3\text{Hg}(\text{ж})+8\text{HNO}_3(\text{aq}) = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})+2\text{NO}(\text{г})+4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
42	$2\text{NaOH}(\text{aq})+\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) = 2\text{NaNO}_3(\text{aq})+\text{HgO}(\text{т})+\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
43	$\text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) = 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
44	$\text{Cu}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
45	$3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})+4\text{HNO}_3(\text{aq})=3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})+\text{NO}(\text{г})+2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Ответы:

38. 63,83 кДж. **39.** -345,36 кДж. **40.** -5,11 кДж. **41.** -25,63 кДж.
42. -90,14 кДж. **43.** -161,39 кДж. **44.** 105,5 кДж. **45.** -154,28 кДж.

3.3. Теплоемкость

Под *теплоемкостью* системы понимают количество теплоты, необходимое для нагревания единицы количества вещества на один градус.

Различают несколько видов теплоемкостей, критериями деления на которые являются:

- единицы количества вещества;
- характер термодинамического процесса;
- величины интервала температур.

В зависимости от единицы количества вещества – 1 кг, 1 м³ и 1 моль – различают три вида теплоемкостей:

- *удельную*, отнесенную к 1 кг массы ($C_{\text{уд}}$, Дж/(кг·К));
- *объемную*, отнесенную к 1 м³ газа при нормальных физических условиях ($C_{\text{об}}$, Дж/(м³·К));
- *молярную*, отнесенную к 1 моль ($C_{\text{м}}$, Дж/(моль·К)).

Связь между этими теплоемкостями выражается зависимостью $C_{\text{уд}} = C_{\text{об}}/\rho_{\text{н}} = C_{\text{м}}/M$, где $\rho_{\text{н}}$ – плотность вещества при нормальных физических условиях; M – молярная масса вещества.

В зависимости от характера термодинамического процесса различают *изобарную* C_p и *изохорную* C_V теплоемкости, так как обычно экспериментальные измерения теплоемкостей проводят при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ соответственно. Соотношение между C_p и C_V дается уравнением (3.26), а для изотермических процессов с участием 1 моль идеального газа – формулой Майера (3.28).

В зависимости от величины интервала температур различают *среднюю* и *истинную* теплоемкости.

Средняя теплоемкость гомогенной системы, соответствующая конечному интервалу температур, определяется отношением

$$C_{T_1+T_2} = \bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (3.36)$$

где Q – количество теплоты, за счет получения (отдачи) которой температура системы повышается (понижается) от T_1 до T_2 .

При этом предполагается, что нагревание (охлаждение) не приводит ни к фазовому превращению, ни к изменению состава системы.

Под *истинной теплоемкостью* понимают теплоемкость, соответствующую бесконечно малому изменению температуры (dT), т.е.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (3.37)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты.

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (3.38)$$

Чем уже интервал ($T_2 - T_1$), тем ближе средняя теплоемкость к истинной.

Для определения истинной теплоемкости по средней пользуются соотношением

$$C = \frac{d[\bar{C} \cdot (T - T_1)]}{dT}, \quad (3.39^a)$$

если $T_1 = 0$ К, то следует среднюю теплоемкость умножить на температуру T и продифференцировать по температуре, т.е. воспользоваться уравнением

$$C = \frac{d[\bar{C} \cdot T]}{dT}. \quad (3.39^b)$$

Зависимость теплоемкости от температуры. Теплоемкость вещества лишь в сравнительно узком интервале температур можно считать независимой от температуры. Теплоемкость представляет собой сложную функцию от температуры. Обычно эту зависимость выражают с помощью степенного ряда, коэффициенты которого определяют опытным путем:

$$C = a + bT + cT^2 \text{ (для органических соединений)} \quad (3.40)$$

или

$$C = a + bT + c'T^{-2} \text{ (для неорганических соединений)}, \quad (3.41)$$

где a, b, c, c' – эмпирические коэффициенты, справедливые для данного интервала температур.

Коэффициенты таких рядов помещают в специальные таблицы с указанием интервала температур, в которых соответствующий ряд дает хорошее приближение.

Количество теплоты, затраченное на нагревание n моль вещества от T_1 до T_2 , определяется из соотношений:

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \bar{C}_V (T_2 - T_1), \quad (3.42)$$

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \bar{C}_p (T_2 - T_1). \quad (3.43)$$

Учитывая, что теплоемкость является функцией температуры и описывается степенным рядом (3.40), проинтегрировав выражение (3.43), получим выражение для расчета количества теплоты

$$Q_p = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]. \quad (3.44)$$

Если теплоемкость описывается степенным рядом (3.41), то

$$Q_p = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]. \quad (3.45)$$

Располагая данными о зависимости теплоемкости индивидуального вещества от температуры, можно вычислить для него по уравнению (3.44) или (3.45) изменение энтальпии при нагревании в температурном интервале от T_1 до T_2 .

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение теплоемкости.
2. Как математически выражается истинная теплоемкость?
3. По каким признакам классифицируется теплоемкость на:
 - истинную, среднюю;
 - теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении;
 - молярную, удельную, объемную теплоемкость?
4. В каких единицах измеряется теплоемкость?

5. Как зависит теплоемкость от температуры? Приведите примеры степенных рядов теплоемкости.

6. С помощью каких формул осуществляется переход между истинной и средней теплоемкостью, теплоемкостью при постоянном объеме и при постоянном давлении, молярной и удельной теплоемкостью?

7. Как рассчитать количество теплоты при нагревании вещества от температуры T_1 до T_2 ?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Теплоемкость AgCl и теплота его плавления равны

$$C_p^{\text{AgCl}} = 62,26 + 0,0418 T; \Delta H_{\text{пл}}^{\text{AgCl}} = 13210 \text{ Дж/моль.}$$

Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 1 моль твердого AgCl от $T = 298$ до $T_{\text{пл}} = 728$ К, а также количество теплоты, которое необходимо подвести, чтобы его расплавить.

Решение. Для расчета изменения энтальпии при нагревании 1 моль AgCl используем уравнение (3.43):

$$\Delta H = \int_{298}^{728} (62,26 + 0,0418 T) dT .$$

После интегрирования имеем

$$\begin{aligned} \Delta H &= 62,26(728 - 298) + \frac{0,0418}{2}(728^2 - 298^2) = 35992 \text{ Дж/моль} = \\ &= 36 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Количество теплоты, пошедшее на нагревание и плавление 1 моль AgCl, равно

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H + \Delta H_{\text{пл}}^{\text{AgCl}} = 35992 + 13210 = 49202 \text{ Дж/моль} = \\ &= 49,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 36 кДж/моль; 49,2 кДж/моль.

Пример 2. Определите значение средней молярной теплоемкости аммиака в интервале температур от 250 до 350 К, если истинная теплоемкость выражается уравнением

$$C_p = 24,78 + 37,52 \cdot 10^{-3} T - 7,38 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Решение. Воспользуемся уравнением (3.38), показывающим связь средней и истинной теплоемкости

$$\bar{C}_p = \frac{1}{350 - 250} \int_{250}^{350} (24,78 + 37,52 \cdot 10^{-3} T - 7,38 \cdot 10^{-6} T^2) dT.$$

После интегрирования имеем

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \frac{1}{350 - 250} \left[24,78(350 - 250) + \frac{37,52 \cdot 10^{-3}}{2} (350^2 - 250^2) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{7,38 \cdot 10^{-6}}{3} (350^3 - 250^3) \right] = 24,78 + 18,76 \cdot 10^{-3} (350 + 250) - \\ &\quad - 2,46 \cdot 10^{-6} \cdot (350^2 + 350 \cdot 250 + 250^2) = 35,37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Ответ: 35,37 Дж/(моль·К).

Пример 3. Средняя удельная теплоемкость углекислого газа в интервале температур от 0°C до t выражается уравнением

$$\bar{C}_p = 0,8489 + 28,97 \cdot 10^{-5} t - 6,99 \cdot 10^{-8} t^2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})^*.$$

Определите истинную удельную теплоемкость при 600°C.

Решение. По уравнению (3.39^б) умножаем \bar{C}_p на t и дифференцируем по t ($t_1 = 0^\circ\text{C}$):

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{d(\bar{C}_p \cdot t)}{dt} = \frac{d}{dt} (0,8489 \cdot t + 28,97 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 6,99 \cdot 10^{-8} \cdot t^3); \\ C_p &= 0,8489 + 2 \cdot 28,97 \cdot 10^{-5} \cdot t - 3 \cdot 6,99 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 = \\ &= 0,8489 + 57,94 \cdot 10^{-5} \cdot t - 20,97 \cdot 10^{-8} \cdot t^2. \end{aligned}$$

Подставляем значение $t = 600^\circ\text{C}$, получаем

$$C_p = 0,8489 + 57,94 \cdot 10^{-5} \cdot 600 - 20,97 \cdot 10^{-8} \cdot 600^2 = 1,121 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}).$$

Ответ: 1,12 Дж/(г·град).

Пример 4. Определите число моль и среднюю теплоемкость аргона, на нагревание которого от 244 до 500°C затрачивается 99,96 кДж тепла. Начальный и конечный объемы соответственно равны 5 и 50 л.

Решение. Воспользуемся соотношением (3.36) для определения средней теплоемкости

* Иногда в степенных рядах, выражающих зависимость теплоемкости от температуры, температура берется в °C и обозначается t , а теплоемкость соответственно имеет размерность Дж/(г·град) или Дж/(моль·град) в отличие от Дж/(г·К) или Дж/(моль·К).

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{99,96 \cdot 10^3}{256} = 390,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Так как процесс протекает при постоянном давлении, то количество тепла определяется уравнением (3.15):

$$Q_p = \frac{n C_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1).$$

Выражаем отсюда n :

$$n = \frac{Q_p V_1}{C_p T_1 (V_2 - V_1)}.$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2}R$, а

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R.$$

Следовательно,

$$n = \frac{2Q_p V_1}{5RT_1(V_2 - V_1)} = \frac{2 \cdot 99,96 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 8,314 \cdot 517 \cdot (50 - 5) \cdot 10^{-3}} = 1,03 \text{ моль}.$$

Ответ: 1,03 моль; 390,5 Дж/(моль·К).

Задачи

1. Зависимость молярной энтальпии диоксида олова от температуры в интервале температур от 298 до 1500 К выражается уравнением $H_m - H_{298} = 73,89 T + 5,021 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{21,59 \cdot 10^5}{T}$ Дж/моль. Получите выражение зависимости истинной молярной теплоемкости при $p = \text{const}$ от температуры. Вычислите C_p при 500 К и результат сопоставьте со значением $C_p = 71,077$ Дж/(моль·К).

Ответ: 70,27 Дж/(моль·К).

2. Зависимость истинной молярной теплоемкости, от температуры для сульфида серебра в интервале температур от 298 до 452 К можно выразить уравнением $C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К). Рассчитайте среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

Ответ: 83,80 Дж/(моль·К).

3. Средняя молярная теплоемкость твердого гидроксида натрия в интервале температур от 298 до 595 К составляет 80,32 Дж/(моль·К) и жидкого гидроксида натрия в интервале температур от 595 до 900 К – 85,35 Дж/(моль·К). Определите количество теплоты, поглощенное при изобарном нагревании 1 кг гидроксида натрия от 298 до 700 К, если теплота плавления равна 8363 Дж/моль и температура плавления 595 К.

Ответ: 1029,54 кДж.

4. Зависимость молярной теплоемкости фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от температуры выражается уравнением

$$C_p = 203,3 + 170,1 \cdot 10^{-3} T - 26,11 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}$$

в интервале температур от 273 до 1373 К. Найдите изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900 К.

Ответ: 97,8 кДж.

5. Рассчитайте молярную теплоемкость C_p хлорида никеля при 25°C, пользуясь правилом Дюлонга и Пти в сочетании с правилом аддитивности (правило Неймана и Коппа). Опытная молярная теплоемкость хлорида никеля от температуры приближенно выражается уравнением $C_p = 54,81 + 54,81 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К). Вычислите расхождение между расчетной и опытной теплоемкостями хлорида никеля.

Ответ: 13%.

6. Зависимость молярной теплоемкости газообразной двухатомной серы от температуры можно выразить уравнением

$$C_p = 36,108 + 1,506 \cdot 10^{-3} T - 3,515 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}$$

в интервале температур 273 ÷ 2000 К. Получите выражение для зависимости энтальпии от температуры для 1 моль этого газа в этом интервале температур (принять $T_1 = 273$ К). Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 1 моль газообразной серы от 273 до 1000 К.

Ответ: 26 кДж.

7. Вычислите изменение энтальпии азота при охлаждении 1 м³ дымовых газов от 230 до 15°C. Содержание азота в дымовых газах 80% (об.). Зависимость истинной молярной теплоемкости азота от температуры имеет вид $C_p = 27,2 + 0,00418 T$ Дж/(моль·К).

Ответ: -120,2 кДж.

8. Истинная атомная теплоемкость меди выражается уравнением $C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К). Удельная теплота плавления

меди равна 179,9 Дж/г. Какое количество теплоты выделится при затвердевании 1 кг расплавленной меди и охлаждении ее от температуры плавления 1065 до 15°C?

Ответ: -638,3 кДж.

9. Истинная удельная теплоемкость твердой меди может быть рассчитана по уравнению $C_p = 0,3563 + 9,88 \cdot 10^{-5} T$ Дж/(г·К). Медь плавится при 1065°C, теплота плавления равна 179,9 Дж/г. К 1 кг меди, взятому при 15°C, подведено 541,2 кДж. Какое количество меди расплавилось?

Ответ: 460 г.

10. Истинная удельная теплоемкость свинца может быть рассчитана по уравнению $C = 0,1233 + 5,682 \cdot 10^{-5} t$ Дж/(г·град). Температура плавления свинца 327,5°C. Какое количество теплоты необходимо подвести, чтобы расплавить 1 кг металла, взятого при 170°C? $\Delta H_{пл}^{Pb} = 4,81$ кДж/моль.

Ответ: 64,53 кДж.

11. Истинная молярная теплоемкость водяного пара может быть выражена уравнением

$$C_p = 28,83 + 13,74 \cdot 10^{-3} T - 1,435 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Какое количество теплоты выделится при охлаждении 90 г пара от 307 до 100°C при постоянном давлении 1,013·10⁵ Па?

Ответ: -36,6 кДж.

12. Истинная удельная теплоемкость жидкого цинка выражается уравнением $C^{(ж)} = 0,362 + 26,78 \cdot 10^{-5} t$ Дж/(г·град), а твердого цинка $C^{(т)} = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} t$ Дж/(г·град). Какое количество теплоты выделится при охлаждении 300 г этого металла от 500 до 0°C, если температура плавления цинка 419°C и удельная теплота плавления 117,2 Дж/г? Рассчитайте теплоемкости 1 моль твердого и расплавленного цинка при температуре плавления.

Ответ: 95,14 кДж; 25,17 Дж/(моль·град); 30,82 Дж/(моль·град).

13. Вычислите отношение работы расширения к количеству теплоты, затраченной на нагревание 1 кг меди от 0 до 250°C. Коэффициент объемного расширения меди $5,01 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹, плотность меди 8,93 г/см³. Удельная теплоемкость меди в указанном интервале температур 0,392 Дж/(г·К).

Ответ: $1,45 \cdot 10^{-4}\%$.

14. Вычислите отношение работы расширения к поглощенной теплоте при нагревании 0,02 м³ воздуха от 27 до 227°C и постоян-

ном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Для кислорода и азота истинная молярная теплоемкость рассчитывается по уравнению

$$C_p = 27,2 + 0,00418 T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 0,288.

15. Средняя удельная теплоемкость для CO_2 в интервале температур от 0 до 200°C выражается уравнением

$$\bar{C}_p = 0,8485 + 28,95 \cdot 10^{-5} t - 6,82 \cdot 10^{-8} t^2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}).$$

Найдите зависимость истинной молярной теплоемкости от абсолютной температуры и количество теплоты, которое пойдет на нагревание 220 г CO_2 от 0 до 100°C при постоянном давлении. Какая часть этой теплоты идет на повышение внутренней энергии газа?

Ответ: 19,29 кДж; 78,45%.

16. Комната имеет площадь 20 м^2 и высоту 4 м. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть воздух в этой комнате от 10 до 20°C при полной термоизоляции, если для азота и кислорода истинная молярная теплоемкость $C_p = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$?

Ответ: 978 кДж.

17. Вычислите среднюю молярную теплоемкость аммиака в интервале температур от 300 до 400 К, если истинная молярная теплоемкость аммиака выражается уравнением

$$C_p = 29,8 + 2,548 \cdot 10^{-2} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 37,326 Дж/(моль·К).

18. Средняя молярная теплоемкость диоксида углерода в интервале температур $273 \div 1200 \text{ К}$ выражается уравнением

$$\bar{C}_p = 43,26 + 5,732 \cdot 10^{-3} T + 8,18 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Определите истинную молярную теплоемкость CO_2 при постоянном давлении и 0°C .

Ответ: 50,92 Дж/(моль·К).

19. Истинная атомная теплоемкость ромбической серы выражается уравнением $C_p = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Определите значение средней атомной теплоемкости серы в пределах от 0 до $95,6^\circ\text{C}$.

Ответ: 23,4 Дж/(моль·К).

20. Зависимость истинной атомной теплоемкости металлического ниобия от температуры выражается уравнением

$$C_p = 23,81 + 3,816 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

в интервале температур $273 \div 1573$ К. Получите уравнение зависимости энтальпии ниобия от температуры. Вычислите изменение энтальпии $H_{1273} - H_{273}$ для 1 моль ниобия.

Ответ: 26,76 кДж.

21. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до 1000°C , если молярная теплоемкость меди выражается уравнением $C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К)?

Ответ: 847 кДж.

22. Количество теплоты, выделяющееся при остывании 1 г платины, рассчитывается по уравнению

$$Q = 0,1322 (T - T_0) + 12,33 (T^2 - T_0^2) \cdot 10^{-6} \text{ Дж/г.}$$

Выведите уравнение зависимости средней и истинной атомной теплоемкости платины от температуры в интервале $T_0 \div T$. Рассчитайте истинную атомную теплоемкость платины при 30°C .

Ответ: 0,1397 Дж/(г·К).

23. Истинная удельная теплоемкость ртути выражается уравнением $C = 0,1479 - 2,89 \cdot 10^{-5} t$ Дж/(г·град). Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г ртути от 0 до 357°C .

Ответ: 2,55 кДж.

24. Количество теплоты, расходуемое на нагревание 1 кг оксида железа (III) от 0 до $t^\circ\text{C}$, выражается уравнением

$$Q = 770,7 t + 0,226 t^2 \text{ Дж/кг.}$$

Получите уравнение зависимости истинной молярной теплоемкости оксида железа (III) от температуры.

25. Истинная молярная теплоемкость оксида кальция выражается уравнением $C_p^{\text{CaO}} = 48,83 + 4,519 \cdot 10^{-3} T - 6,527 \cdot 10^{-5} T^2$ Дж/(моль·К).

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 10 кг CaO от 0 до 900°C .

Ответ: 8045 кДж.

26. Средняя удельная теплоемкость CO_2 при постоянном давлении в интервале температур от 0 до 1000°C выражается уравнением

$$\bar{C}_p = 1,003 + 10,27 \cdot 10^{-5} T + 19,41 \cdot 10^{-3} T^{-2} \text{ Дж/(г·К).}$$

Найдите истинную молярную теплоемкость CO_2 при 500°C .

Ответ: 49,5 Дж/(моль·К).

27. Молярная теплоемкость кварца (SiO_2) выражается уравнением $C_p = 46,95 + 34,36 \cdot 10^{-3} T + 11,3 \cdot 10^{-5} T^2$ Дж/(моль·К). Получите уравнение для вычисления теплоты, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от T_1 до T_2 .

28. В калориметре смешаны 50 г льда, взятого при 0°C, и 150 г воды, взятой при 50°C. Определите конечную температуру, если удельная теплота плавления льда 334,7 Дж/г и удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К).

Ответ: 17,5°C.

3.4. Уравнения Кирхгофа

Уравнения, выражающие зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, были выведены Кирхгофом в 1858 г. Уравнения Кирхгофа в дифференциальной форме:

$$\frac{d}{dT} [\Delta H_T]_p = \Delta C_p ; \quad (3.46)$$

$$\frac{d}{dT} [\Delta U_T]_V = \Delta C_V . \quad (3.47)$$

Из уравнений Кирхгофа следует, что *температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

Уравнение (3.46) строго справедливо лишь при условии, что давление над каждым из компонентов при искомой температуре будет таким же, как и при данной температуре. Из (3.46) следует, что чувствительность ΔH к изменению T определяется абсолютным значением ΔC_p , а знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком ΔC_p .

При $\Delta C_p > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, при $\Delta C_p < 0$ уменьшается, при $\Delta C_p = 0$ не зависит от температуры. Следует обратить внимание на то, что знак ΔC_p связан и с выбором знака тепловых эффектов.

Характер изменения ΔH с изменением температуры обусловлен характером изменения ΔC_p с T . На рис. 3.1 схематически изображены все возможные случаи, кроме тех, когда ΔH является линейной функцией температуры. Экстремум на кривых $\Delta H = f(T)$ наблюдается сравнительно редко, так как обычно интервалы температур не очень велики. Однако сама возможность появления экстремума служит указанием на недопустимость значительной экстраполяции температурной зависимости теплового эффекта за пределы опытных данных или гарантированной точности формул.

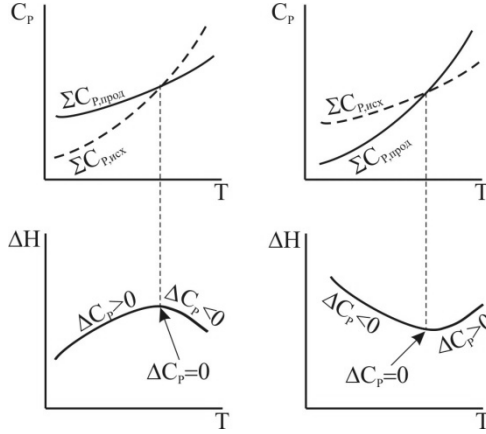


Рис. 3.1. Схема зависимостей C_p и ΔH от температуры

Для вычисления теплового эффекта процесса при $p = \text{const}$ надо проинтегрировать уравнение (3.46) в интервале температур от T_1 до T_2 , т.е.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (3.48)$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме (из уравнения (3.47)):

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT. \quad (3.49)$$

При использовании уравнений (3.48) и (3.49) надо иметь в виду, что в температурном интервале от T_1 до T_2 не должно быть фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

Таким образом, зная тепловой эффект реакции при одной температуре T_1 , можно найти его при другой температуре T_2 , если известны теплоемкости и их зависимость от температуры в этом температурном интервале.

При расчете ΔH можно рассматривать несколько степеней приближения:

- 1) при $\Delta C_p = 0$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}$;

2) при $\Delta C_p = \text{const}$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$;

3) если зависимость теплоемкости каждого вещества выражается в виде степенных рядов (3.36) и (3.37), то для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ ΔC_p выражается также в виде ряда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} + \Delta c T^2, \quad (3.50)$$

где

$$\Delta a = (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4) - (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) = \sum \nu_i a_i;$$

$$\Delta b = (\nu_3 b_3 + \nu_4 b_4) - (\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2) = \sum \nu_i b_i;$$

$$\Delta c' = (\nu_3 c'_3 + \nu_4 c'_4) - (\nu_1 c'_1 + \nu_2 c'_2) = \sum \nu_i c'_i;$$

$$\Delta c = (\nu_3 c_3 + \nu_4 c_4) - (\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2) = \sum \nu_i c_i.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Аналогично рассчитывается ΔU .

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется теплоемкостью? Какие виды теплоемкостей Вы знаете?

2. Каков вид аналитической зависимости теплового эффекта реакции от температуры (уравнение Кирхгофа)?

3. Какой знак может приобретать производная $\left[\left(\frac{\partial \Delta H_T}{\partial T} \right)_p \right]$? О чем это свидетельствует?

4. Какие виды приближений используют при интегрировании уравнения Кирхгофа?

5. Каков вид зависимости $\Delta H = f(T)$?

Примеры решения типовых задач

Пример. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{NH}_3$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам обра-

зования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 900 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1000 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 900 К.

Решение. Выпишем из таблицы необходимые величины для участников реакции:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
		a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵
NH ₃	-46,19	29,80	25,48	-1,67
H ₂	0	27,28	3,26	0,50
N ₂	0	27,88	4,27	-

Запишем уравнения для молярных теплоемкостей:

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

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

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

Определяем ΔC_p по уравнению (3.50):

$$\Delta a = 29,80 - (1,5 \cdot 27,28 + 0,5 \cdot 27,88) = -25,06 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= 25,48 \cdot 10^{-3} - (1,5 \cdot 3,26 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-3}) = \\ &= 18,455 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2); \end{aligned}$$

$$\Delta c' = -1,67 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 0,50 \cdot 10^{-5} = -2,42 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{К}/\text{моль}.$$

Уравнение для ΔC_p имеет вид

$$\Delta C_p = -25,06 + 18,455 \cdot 10^{-3} T - 2,42 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Вычисляем ΔC_p по полученному уравнению при 900 К:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,900} &= -25,06 + 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot 900 - 2,42 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{900^2} = \\ &= -8,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298, \text{NH}_3}^\circ = -46190 \text{ Дж}/\text{моль}.$$

Подставляем полученные величины в уравнение (3.51):

$$\Delta_r H_T^\circ = -46190 - 25,06 \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) -$$

$$- 2,42 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = -40364 - 25,06 \cdot T + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 +$$

$$+ 2,42 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T}, \text{ Дж/моль.}$$

Затем, используя полученное уравнение $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$, вычислим тепловой эффект реакции при температуре 1000 К:

$$\Delta_r H_{1000}^\circ = -40364 - 25,06 \cdot 1000 + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 + 2,42 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{1000} =$$

$$= -55952 \text{ Дж/моль} = -55,9 \text{ кДж/моль.}$$

Для построения зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К воспользуемся полученным уравнением:

$$\Delta_r H_T^\circ = -40364 - 25,06 \cdot T + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,42 \cdot 10^5 / T, \text{ Дж/моль.}$$

Данные расчета теплового эффекта реакции в интервале температур от 298 до 1000 К приведены в табл. 3.2, а на рис. 3.2 представлена зависимость $\Delta H_T^\circ = f(T)$.

Таблица 3.2
Значения теплового
эффекта реакции

$T, \text{ К}$	$\Delta H_T^\circ = f(T),$ кДж/моль
300	-46,2
400	-48,3
500	-50,1
600	-51,7
700	-53,0
800	-54,2
900	-55,2
1000	-56,0

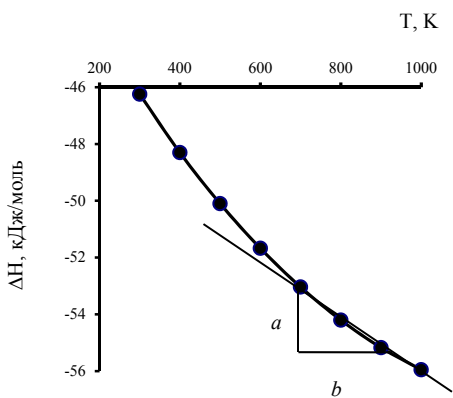


Рис. 3.2. Зависимость $\Delta H_T^\circ = f(T)$

Для определения $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 900 К проводим касательную в этой точке и определяем ее тангенс угла наклона:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \frac{a}{b} = \frac{-55,2 + 53,4}{900 - 700} = -0,009 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$$

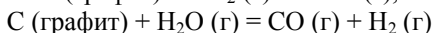
$$= -9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: $\Delta C_{p,900} = -8,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta_r H_{1000}^\circ = -55,9 \text{ кДж}/\text{моль};$

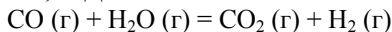
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = -9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задачи

1. Для реакций



тепловые эффекты при постоянном давлении и 500 К соответственно равны 173,6 и 133,9 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при 1000 К, если молярные теплоемкости в диапазоне 298 ÷ 1500 К равны:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: -34,92 кДж.

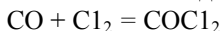
2. Молярные теплоемкости оксида углерода, хлора и фосгена в диапазоне 298 ÷ 1500 К равны:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p^{\text{COCl}_2} = 67,16 + 12,11 \cdot 10^{-3} T - 9,03 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

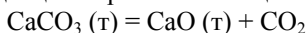
Стандартные теплоты образования оксида углерода и фосгена при 298 К соответственно равны -110,5 и -223,0 кДж/моль. Вычислите тепловой эффект при постоянном объеме для реакции



при температуре 600 К.

Ответ: -106,97 кДж.

3. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции



при 900°C равна 178,0 кДж/моль. Молярные теплоемкости веществ:

$$C_p^{\text{CaCO}_3(\text{т})} = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

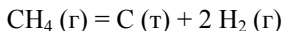
$$C_p^{\text{CaO}} = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры. Определите количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000°C.

Ответ: 1760 кДж.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции



от температуры, а также вычислите тепловой эффект этой реакции при 1000 К, если его значение при стандартных условиях равно 74,85 кДж, а молярные теплоемкости реагентов составляют:

$$C_p^{\text{C}} = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{CH}_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,12 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 87,9 кДж.

5. Вычислите теплоту образования хлорида алюминия при 500 К, если стандартная теплота образования равна -697,4 кДж/моль, молярные теплоемкости $\text{AlCl}_3(\text{т})$, $\text{Al}(\text{т})$ и $\text{Cl}_2(\text{г})$ соответственно равны:

$$C_p^{\text{AlCl}_3} = 55,44 + 117,2 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{Al}} = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

температура плавления AlCl_3 , 465,6 К и теплота плавления 35,48 кДж/моль, молярная теплоемкость жидкого AlCl_3 130,5 кДж/(моль·К).

Ответ: -653,8 кДж/моль.

6. Рассчитайте теплоту образования $\text{AgCl}(\text{т})$ при 150°C, если $\Delta_f H^{\text{AgCl}(\text{т})} = -126,8$ кДж/моль, а значения молярных теплоемкостей следующие:

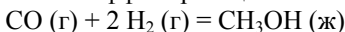
$$C_p^{\text{Ag}} = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{AgCl}(\tau)} = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - 11,30 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ответ: $-125,35$ кДж/моль.

7. Вычислите тепловой эффект реакции



при 500 и 1000 К, если при 300 К тепловой эффект этой реакции равен 90,72 кДж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})} = 81,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ответ: 89,52 кДж; 84,8 кДж.

8. Для этана, этилена и водорода зависимости теплоемкостей от температуры описываются следующими уравнениями:

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_6} = 4,49 - 182,3 \cdot 10^{-3} T - 74,86 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_4} = 4,20 + 154,6 \cdot 10^{-3} T - 81,10 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Вычислите температурный коэффициент теплового эффекта реакции гидрирования этилена при 300 и 1000 К и сделайте заключение – увеличивается или уменьшается тепловой эффект реакции с ростом температуры при указанных условиях.

Ответ: $-19,65$ Дж/(моль·К); $3,64$ Дж/(моль·К).

9. Молярные теплоемкости при постоянном объеме для водорода, кислорода и водяного пара имеют следующие значения:

$$C_V^{\text{H}_2} = 18,97 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_V^{\text{O}_2} = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_V^{\text{H}_2\text{O}} = 21,7 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Удельная теплота сгорания водорода (в жидкую воду) при 0°C равна $-142,2$ кДж/г. Удельная теплота испарения воды при 0°C 2551 Дж/г.

Рассчитайте молярную теплоту образования, водяного пара при 100°C.

Ответ: -239,43 кДж/моль.

10. Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур от 0 до 80°C 1,745 Дж/(г·К). Молярная теплоемкость ацетилена в том же температурном интервале 43,93 Дж/(моль·К). Тепловой эффект реакции $3 \text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж})$ при стандартных условиях -630,8 кДж. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 75°C.

Ответ: -630,6 кДж.

11. Теплота конденсации этилового спирта при 15°C равна -27,62 кДж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78°C соответственно равны 2,418 и 1,597 Дж/(г·К). Определите количество теплоты, необходимой для испарения 500 г спирта при 60°C.

Ответ: 281,7 кДж.

12. Молярная теплота метилового спирта при 298 К составляет 37,43 кДж/моль. Определите теплоту испарения метилового спирта при 320 К. Теплоемкости жидкого и газообразного метилового спирта возьмите в табл. 2.4 прил. 2 (считайте теплоемкость в интервале температур 298 - 320 К практически постоянной).

Ответ: 36,61 кДж/моль.

13. Вычислите молярную теплоту испарения воды при 120°C. Удельная теплота испарения воды при 100°C 2255 Дж/г. Удельные теплоемкости жидкой воды и пара соответственно равны 4,184 и 1,864 Дж/г·К (считайте их приближенно постоянными в этом интервале температур).

Ответ: 39,76 Дж/моль.

14. Вычислите тепловой эффект реакции гидрирования $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{г})$ при 1000 К, если при стандартных условиях он равен 28 кДж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_6} = 4,49 - 182,3 \cdot 10^{-3} T - 74,86 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_4} = 4,20 + 154,6 \cdot 10^{-3} T - 81,10 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 121,97 кДж.

15. Атомная теплота сгорания графита при 290 К равна $-394,5$ кДж/моль, а атомная теплота сгорания алмаза при той же температуре $-395,4$ кДж/моль. Удельные теплоемкости этих веществ соответственно равны $0,710$ и $0,505$ Дж/(г·К). Рассчитайте тепловой эффект аллотропного перехода графита в алмаз при 0°C .

Ответ: $0,942$ кДж/моль.

16. Теплота затвердевания кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 29°C равна $-170,3$ Дж/г, а при -160°C равна нулю. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если удельная теплоемкость в твердом состоянии $1,443$ Дж/(г·К)?

Ответ: $2,344$ Дж/(г·К).

17. Разница в удельной теплоте растворения 1 г моноклинной и ромбической серы при 0°C равна $-10,04$ Дж/г, а при $95,4^\circ\text{C}$ $-13,05$ Дж/г; удельная теплоемкость ромбической серы в этом интервале температур $0,706$ Дж/(г·К). Определите удельную теплоемкость моноклинной серы.

Ответ: $0,7378$ Дж/(г·К).

18. Теплота образования CO_2 при стандартных условиях $-393,51$ кДж/моль. Молярные теплоемкости C (т), O_2 (г) и CO_2 (г):

$$C_p^{\text{C}} = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3} T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Выведите уравнение зависимости теплоты образования CO_2 (г) от температуры и определить $\Delta_f H^{\text{CO}_2(\text{г})}$ при 1000°C .

Ответ: $-396,08$ кДж/моль.

19. Удельная теплота конденсации бензола при 50°C равна $-414,7$ Дж/г и при 80°C $-397,1$ Дж/г. Удельная теплоемкость жидкого бензола в этом интервале температур $1,745$ Дж/(г·К). Вычислите удельную теплоемкость паров бензола в этом интервале температур и рассчитайте расхождение между полученным и табличным значением $1,047$ Дж/(г·К).

Ответ: $10,6\%$.

20. Стандартные теплоты образования газообразных CO и H_2O соответственно равны $-110,5$ и $-241,8$ кДж/моль. Вычислите тепловой эффект реакции C (т) + H_2O (г) = CO (г) + H_2 (г) при 1000 К,

если молярные теплоемкости участвующих в реакции веществ выражаются уравнениями:

$$C_p^C = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3} T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

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

$$C_p^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ответ: 136,05 кДж.

21. Выведите температурную зависимость теплового эффекта реакции $N_2(g) + O_2(g) = 2 NO(g)$, если при стандартных условиях он равен 180,74 кДж, а зависимость молярных теплоемкостей от температуры выражается уравнениями:

$$C_p^{NO} = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3} T - 0,59 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{N_2} = 27,84 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

22. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при 500 К, если при 298 К он равен 84,92 кДж/моль. Молярные теплоемкости газообразных веществ следующие:

$$C_p^{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

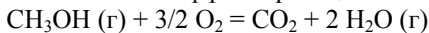
$$C_p^{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{CH_3COCH_3(g)} = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3} T - 63,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

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

Ответ: 85,26 кДж.

23. Зависимость теплового эффекта реакции



от температуры выражается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = -684,7 \cdot 10^3 + 36,77 T - 38,56 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 8,21 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,88 \cdot 10^5 / T, \text{ Дж.}$$

Рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p для этой реакции при 500 К.

Ответ: 3,216 Дж/(моль·К).

24. Рассчитайте энтальпию сгорания ($\Delta_c H_{898}^\circ$) пирита
 $4 \text{ FeS}_2 (\text{т}) + 11 \text{ O}_2 (\text{г}) = 8 \text{ SO}_2 (\text{г}) + 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 (\text{т})$
 при 898 К, если известны стандартные энтальпии образования соединений и их теплоемкости:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	C_p , Дж/(моль·К)
O ₂ (г)	0	$31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$
H ₂ S (г)	-20,60	
SO ₂ (г)	?	$46,19 + 7,87 \cdot 10^{-3} T - 7,70 \cdot 10^5 T^{-2}$
H ₂ O (ж)	-285,83	
FeS ₂ (т)	-177,40	$74,81 + 5,52 \cdot 10^{-3} T - 12,76 \cdot 10^5 T^{-2}$
Fe ₂ O ₃ (т)	-822,16	$97,74 + 72,13 \cdot 10^{-3} T - 12,89 \cdot 10^5 T^{-2}$

При этом следует учесть, что сгорание сероводорода с образованием SO₂ (г) и H₂O (ж) сопровождается выделением 562,13 кДж/моль при стандартных условиях.

Ответ: $\Delta_c H_{898}^\circ = -826$ кДж/моль.

3.5. Контрольные вопросы по первому закону термодинамики

1. Что такое термодинамика и какие явления она изучает?
2. Приведите несколько формулировок первого закона термодинамики и покажите, что они не противоречат друг другу.
3. Что такое система? Какие виды систем Вы знаете?
4. Дайте определение и приведите примеры термодинамических процессов: изотермического, изобарного, изохорного и адиабатного.
5. Что такое внутренняя энергия системы? Какие виды энергии входят и не входят в это понятие?
6. Дайте определение идеального газа. Что собой представляет внутренняя энергия идеального газа?
7. Почему термодинамика рассматривает не абсолютное значение внутренней энергии, а только ее изменение?
8. Что такое энтальпия и какова ее связь с внутренней энергией? Почему для конденсированных систем разница между энтальпией и внутренней энергией мала, а для систем газообразных значительна?
9. Перечислите способы передачи энергии от одной системы к другой. Что такое теплота и работа? Это функции состояния или функции перехода?

10. Дайте определение теплоемкости. Как связаны между собой удельная и молярная теплоемкости? Какая связь существует между молярными теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме?

11. Напишите уравнения, выражающие максимальную работу расширения идеального газа при изотермическом, изобарном, изохорном и адиабатическом процессах.

12. Дайте определение обратимым и необратимым термодинамическим процессам. Приведите примеры. Можно ли реальные природные процессы считать полностью обратимыми?

13. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

14. Сформулируйте закон Гесса и следствия, вытекающие из него. Каково значение данного закона?

15. Какая разница между понятиями: теплота в выражении для первого закона термодинамики и тепловыми эффектами Q_p и Q_V в законе Гесса?

16. Объясните, почему закон Гесса есть частный случай первого закона термодинамики?

17. Применяя математическое выражение первого закона термодинамики, покажите, что тепловой эффект при постоянном давлении есть изменение энтальпии, а тепловой эффект при постоянном объеме – изменение внутренней энергии химической реакции.

18. Почему для конденсированных систем разница между изменением энтальпии и изменением внутренней энергии мала, а для газообразных значительна? Напишите уравнение, выражающее связь между тепловым эффектом при постоянном давлении и тепловым эффектом при постоянном объеме.

19. Дайте определение понятиям: «теплота образования», «теплота разложения», «теплота растворения», «теплота сгорания», «теплота нейтрализации».

20. Сформулируйте закономерности, установленные для теплот образования химических соединений.

21. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры? Напишите уравнения Кирхгофа. В каких случаях тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры?

4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Вывод о недостаточности первого начала термодинамики для определения направления и предела протекания процессов привел к установлению второго закона термодинамики. Известно много эквивалентных друг другу формулировок второго закона. Одной из первых является теорема Карно–Клаузиуса, в которой доказывается, что коэффициент полезного действия (η) тепловой машины при работе по квазистатическому циклу Карно и наибольший возможный к.п.д. тепловой машины независимо от рода работающего тела выражается соотношением

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1}, \quad (4.1)$$

где Q_1 – количество тепла, сообщенное при температуре T_1 рабочему телу от теплоисточника, Q_2 – количество тепла, отданное рабочим телом при температуре T_2 холодильнику, A – работа, совершаемая системой.

Формулировка Карно: для превращения теплоты в работу необходимо иметь два источника теплоты разной температуры.

Постулат Клаузиуса: невозможен процесс, единственным результатом которого являлась бы передача тепла от более холодного тела к более горячему (такой процесс называется процессом Клаузиуса).

Постулат Томсона (Кельвина): невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара (такой процесс называется процессом Томсона).

Формулировка Оствальда: вечный двигатель второго рода невозможен.

Формулировка Больцмана: все естественные процессы являются переходом от менее вероятного состояния к более вероятному.

Принцип Каратеодори: вблизи любого состояния термодинамического равновесия и сколь угодно близко к нему существует состояние, в которое нельзя попасть при помощи адиабатического процесса.

Второй закон термодинамики устанавливает направленность и условия протекания естественных процессов. Так же, как и первый

закон термодинамики, он был установлен на основании экспериментальных данных.

4.1. Энтропия. Методы расчета

Из классических формулировок второго закона термодинамики (Карно, Клаузиус, Томсон, Оствальд), а также из принципа Каратеодори следует вывод о существовании у термодинамической системы новой функции состояния S , некоторого экстенсивного свойства, называемого энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощенной теплотой и температурой системы:

- в самопроизвольном процессе

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.2)$$

- в равновесном процессе

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.3)$$

- в несамопроизвольном процессе

$$dS < \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.4)$$

Объединяя соотношения (4.2) – (4.4), выражающие второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов, можно записать

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.5)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше – к необратимым.

В изолированной системе ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) уравнение (4.5) имеет вид

$$dS \geq 0 \quad (4.6)$$

и энтропия является критерием равновесия и самопроизвольности процесса, т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума ($dS = 0$, $d^2S < 0$).

В обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2, т.е. при конечном изменении состояния системы, изменение энтропии определяется по уравнению

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (4.7)$$

Для изотермического процесса

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (4.8)$$

Для обратимых процессов в изолированной системе $\delta Q_{\text{обр}} = 0$

$$\Delta S = 0. \quad (4.9)$$

Расчет изменения энтропии в процессах нагревания или охлаждения

Изменение энтропии при нагревании (или охлаждении) различных веществ от температуры T_1 до T_2 при постоянном объеме или постоянном давлении определяется из уравнения (4.7). Принимая во внимание, что $\delta Q_V = nC_V dT$, $\delta Q_p = nC_p dT$ получаем

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT, \quad (4.10)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT, \quad (4.11)$$

а интегрирование при условии $C_V = \text{const}$ или $C_p = \text{const}$ дает

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.12)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.13)$$

где n – число моль веществ.

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры

$$C = a + bT + cT^2 \quad (4.14)$$

или

$$C = a + bT + c'T^{-2}, \quad (4.15)$$

уравнения (4.10) и (4.11) записываются в виде

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^2 \right) \frac{dT}{T} \quad (4.16)$$

или

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + c'T^{-2} \right) \frac{dT}{T}, \quad (4.17)$$

и после интегрирования представляются в виде следующих формул для расчета ΔS :

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] \quad (4.18)$$

или

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (4.19)$$

Расчет энтропии при фазовых переходах

При фазовых переходах (плавлении, испарении и т.д.), если сохраняется постоянным давление, изменение энтропии (с учетом уравнения (4.8) и постоянства температуры при фазовых переходах) рассчитывается по формуле

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (4.20)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода. Для n моль формула (4.20) переписывается в виде

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}. \quad (4.21)$$

В общем случае обратимого процесса при постоянном объеме, когда изменение внутренней энергии равно ΔU , или при постоянном давлении, когда изменение энтальпии равно ΔH , изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad (\text{при } V = \text{const}), \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{при } p = \text{const}). \quad (4.22)$$

Изменение энтропии идеального газа. Диффузия газов

Изменение энтропии при переходе n моль идеального газа из одного состояния в другое вычисляется из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики:

$$TdS = dU + pdV \quad (4.23)$$

или, учитывая, что $dU = nC_V dT$, $p = nRT/V$

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (4.24)$$

При интегрировании, допуская постоянство теплоемкости, имеем

$$\Delta S = n \left[C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right] \quad (4.25)$$

или, заменяя $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$, C_V на C_p , получаем

$$\Delta S = n \left[C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right]. \quad (4.26)$$

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры, получаем уравнения (4.27) и (4.28):

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right], \quad (4.27)$$

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right]. \quad (4.28)$$

Используя соотношение $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$, энтропию идеального газа можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = n \left[C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \quad (4.29)$$

Изменение энтропии при адиабатическом расширении идеального газа определяют по уравнению

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}, \quad (4.30)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Изменение энтропии для процессов изотермического расширения или сжатия можно рассчитать, используя уравнения Максвелла (1):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.31)$$

Тогда

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (4.32)$$

Так как $p = n \frac{RT}{V}$,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.33)$$

Если использовать уравнение Максвелла (2):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (4.34)$$

тогда

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.35)$$

Этот же результат можно получить, если воспользоваться выражением для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа (см. табл. 3.1)

$$Q_{\text{обр}} = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2).$$

Подставляя его в (4.8), получаем

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \ln(V_2/V_1)}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.36)$$

$$\Delta S = \frac{nRT \ln(p_1/p_2)}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.37)$$

В процессе диффузии при смешении идеальных газов (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$), т.е. в изобарно-изотермическом процессе изменение энтропии вычисляется по уравнениям

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} \quad (4.38)$$

или

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R(n_1 + n_2) [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] = \\ &= -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \end{aligned} \quad (4.39)$$

где n_1, n_2 – число моль первого и второго газов; x_1, x_2 – молярные доли обоих газов; V_1, V_2 – начальные объемы газов; V – конечный объем смеси газов ($V = V_1 + V_2$).

Абсолютное значение энтропии

Абсолютную энтропию S_T° рассчитывают по уравнению

$$S_T^\circ = \sum \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + R \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad (4.40)$$

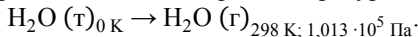
где первая сумма выражает изменение энтропии в процессе нагревания твердого, жидкого или газообразного вещества от одной температуры до другой, причем в случае твердого вещества первая температура – ноль градусов Кельвина; вторая сумма – изменение энтропии при фазовых переходах (плавление, испарение, возгонка); $R \ln \frac{p}{p^\circ}$ –

изменение энтропии при расширении (сжатии) насыщенного пара от равновесного давления до стандартного давления $1,013 \cdot 10^5$ Па.

В развернутом виде уравнение (4.40) имеет следующий вид

$$\begin{aligned} S_T^\circ &= \int_0^{T_1} \frac{C_p^{(r)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{(l)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \\ &+ \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \frac{C_p^{(ж)} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} + \int_{T_{\text{исп}}}^T \frac{C_p^{(r)} dT}{T} + R \ln \frac{p}{p^\circ} \end{aligned} \quad (4.41)$$

В качестве примера рассмотрим равновесный переход вещества (H_2O) от кристаллического состояния при абсолютном нуле температуры до стандартного состояния при температуре 298 К



Равновесный переход должен состоять из нескольких этапов. *Первый этап* – нагревание твердой воды от 0 К до температуры плавления 273 К. Изменение энтропии рассчитывается по уравнению

$$S_{273, \text{H}_2\text{O}(\text{т})} - S_0 = \int_0^{273} C_p \frac{dT}{T}.$$

При вычислении интеграла в этих случаях бывает полезной функция Дебая, предназначенная для расчета атомной теплоемкости (при постоянном объеме) кристаллических веществ. Однако можно воспользоваться экспериментальными значениями теплоемкости при различных температурах, например, представленных в табл. 4.1.

На основании имеющихся данных строится кривая зависимости $C_p/T = f(T)$ (рис. 4.1). Ее экстраполируют до 0 К и каким-либо способом измеряют площадь полученной фигуры, равную интегралу $\int_0^{273} C_p \frac{dT}{T}$.

Таблица 4.1
Теплоемкость твердой воды при низких температурах в Дж/(моль·К)

$T, \text{К}$	C_p	C_p/T
10	0,126	0,0126
30	4,410	0,1430
100	16,128	0,1529
200	27,982	0,1399
260	38,682	0,1449
273	50,400	0,1844

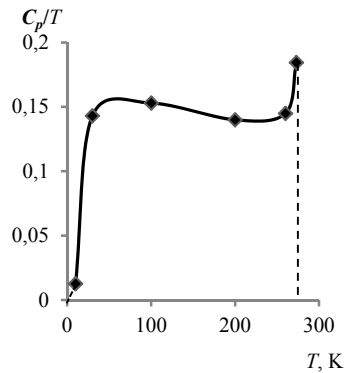


Рис. 4.1. Зависимость $C_p/T = f(T)$

В результате расчета найдено, что

$$\Delta S_1 = S_{273, \text{H}_2\text{O}(\text{т})} - S_0 = 40,56 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Второй этап – фазовый переход: лед плавится при 273 К. В этом случае, расчет ведется по уравнению (4.20)

$$\Delta S_2 = S_{273, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - S_{273, \text{H}_2\text{O}(\text{т})} = 22,08 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

На *третьем этапе* уже жидкая вода нагревается от температуры плавления до 298 К. Поскольку температурный интервал невелик, теплоемкость мало меняется и ее можно считать постоянной, применяя формулу (4.13)

$$\Delta S_3 = S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - S_{273, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 4,87 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

На *четвертом этапе* необходимо равновесно испарить воду при температуре 298 К. Теплота испарения при этой температуре $\Delta H_{\text{исп}} = 43890$ Дж/моль. Давление насыщенного пара, т.е. равновесное давление, равно $0,0317 \cdot 10^5$ Па – пар получается при этом давлении. Таким образом,

$$\Delta S_4 = S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г}), p=0,0317 \cdot 10^5 \text{ Па}} - S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 148,68 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Наконец, на *пятом этапе* проведем изотермическое сжатие пара до стандартного давления, равного $1,013 \cdot 10^5$ Па. Водяной пар при давлении $0,0317 \cdot 10^5$ Па близок по своему поведению к идеальному газу, энтропию сжатия можно посчитать по соотношению (4.30), положив $T_1 = T_2$:

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г}), p=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}}^\circ - S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г}), p=0,0317 \cdot 10^5 \text{ Па}} = -28,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

т.е. энтропия на этом последнем этапе уменьшается.

Суммируя изменения энтропии на всех пяти этапах, найдем ΔS перехода от абсолютного нуля в стандартное парообразное состояние при 298 К

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г}), p=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}}^\circ - S_0 = 187,21 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

На основании постулата Планка, энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю т.е. $S_0 = 0$. Тогда вместо последнего уравнения можно записать

$$S_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г}), p=1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}}^\circ = 187,21 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Таким образом, постулат Планка, только для энтропии (в отличие от многих других термодинамических функций), вводит точку отсчета $S_0 = 0$ при $T = 0$ К, позволяющую рассчитать абсолютное значение энтропии. Абсолютные энтропии простых веществ и соединений в стандартных условиях представлены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2.

Расчет энтропии химических реакций

Для химической реакции изменение энтропии $\Delta_r S$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r S = \sum S_{\text{кон}}^\circ - \sum S_{\text{нач}}^\circ, \quad (4.42)$$

где $\sum S_{\text{кон}}^\circ$, $\sum S_{\text{нач}}^\circ$ – сумма абсолютных энтропий конечных и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции.

Если известно изменение энтропии при температуре T_1 , то изменение энтропии при температуре T_2 можно найти по формуле

$$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (4.43)$$

где ΔC_p – разница сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

При наличии фазовых переходов в интервале температур $T_1 - T_2$ необходимо учесть уравнение (4.20)

$$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{ф.п.}}} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_2} \frac{\Delta C'_p}{T} dT, \quad (4.44)$$

где ΔC_p и $\Delta C'_p$ – разница сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ в интервале температур до и после фазового перехода.

Расчет энтропии химических реакций, используя электрохимические данные

Используя электрохимические данные, можно рассчитать изменение энтропии по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T}, \quad (4.45)$$

где ΔH – тепловой эффект химической реакции; F – число Фарадея; E – электродвижущая сила (ЭДС) электрохимического элемента, в котором протекает данная реакция; z – число электронов, участвующих в электродной реакции на одну реагирующую частицу.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие формулировки второго закона термодинамики Вы знаете? Запишите математические выражения второго закона термодинамики в дифференциальной и интегральной формах:

- для обратимых и необратимых процессов;
- для состояния равновесия, для изолированных систем;
- для изотермических процессов.

2. Физический смысл второго закона термодинамики.

3. Энтропия как функция состояния системы.

4. В каком случае изменение энтропии является критерием равновесия? Самопроизвольности процесса?

5. Вычисление изменения энтропии в различных процессах:
- расчет изменения энтропии в процессах нагревания (или охлаждения);
 - расчет изменения энтропии при фазовых переходах;
 - вычисление изменения энтропии при различных обратимых процессах для идеального газа, в процессах смешения (разделения) идеальных газов;
 - абсолютная энтропия; как ее можно рассчитать и почему?
 - расчет изменения энтропии химических реакций;
 - расчет изменения энтропии из электрохимических данных.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200°C при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Молярные теплоемкости серы: $C_p^{(т)} = 23,64$ Дж/(моль·К); $C_p^{(ж)} = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К). Температура плавления моноклинной серы 119°C, удельная теплота плавления 45,2 Дж/г.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание твердой серы от 25 до 119°C, 2) плавление при 119°C, 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200°C. Используем уравнения (4.13), (4.18) и (4.21):

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_{nl}} \frac{C_p^{(т)}}{T} dT = n C_p^{(т)} \ln \frac{T_{nl}}{T_1} = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \Delta H_{nl}}{T_{nl}} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_3 = n \int_{T_{nl}}^{T_2} \frac{C_p^{(ж)}}{T} dT = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_{nl}} + b(T_2 - T_{nl}) \right] =$$

$$= 0,7 \cdot \left[35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} + 1,17 \cdot 10^{-3} (473 - 392) \right] = 4,76 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: 11,88 Дж/К.

Пример 2. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n моль идеального газа расширяются изотермически от

объема V_1 до объема V_2 : а) обратимо, б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону (4.36)

$$\Delta S^{(r)} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S^{(r)} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия – функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс – обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело – энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{окр}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянная). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления, равна $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 3. В одном из сосудов вместимостью $0,1 \text{ м}^3$ находится кислород, в другом вместимостью $0,4 \text{ м}^3$ – азот. В обоих сосудах температура 17°C и давление $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Считать оба газа идеальными.

Решение. Изменение энтропии определяем по формуле (4.39). Число моль каждого газа находим из уравнения Менделеева–Клапейрона:

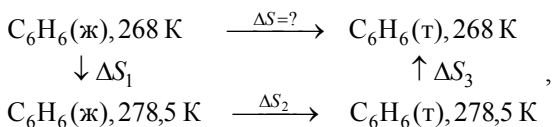
$$n_{\text{O}_2} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,1}{8,314 \cdot 290} = 4,2 \text{ моль}; \quad n_{\text{N}_2} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,4}{8,314 \cdot 290} = 16,8 \text{ моль}.$$

$$\Delta S = 8,314 \left(4,2 \ln \frac{0,5}{0,1} + 16,8 \ln \frac{0,5}{0,4} \right) = 91,46 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: 91,46 Дж/К.

Пример 4. Найдите изменение энтропии для процесса затвердевания 1 моль переохлажденного бензола, находящегося при 268 К, если $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 9956 \text{ Дж/моль}$, $C_p^{\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})} = 127,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $C_p^{\text{C}_6\text{H}_6(\text{т})} = 123,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $p = \text{const} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_{\text{пл}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 278,5 \text{ К}$.

Решение. Этот процесс необратим, поэтому мысленно проводим данный процесс обратимо в три стадии:



здесь ΔS_1 – изменение энтропии в процессе нагревания; ΔS_2 – изменение энтропии в процессе фазового перехода; ΔS_3 – изменение энтропии в процессе охлаждения.

Тогда $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Значения ΔS_1 и ΔS_3 вычисляем по уравнению (4.13); ΔS_2 – по уравнению (4.20). Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_p^{(\text{ж})} \ln \frac{278,5}{268} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{278,5} + C_p^{(\text{т})} \ln \frac{268}{278,5}, \\ \Delta S &= 127,3 \cdot \ln \frac{278,5}{268} + \frac{9956}{278,5} + 123,6 \cdot \ln \frac{268}{278,5} = 35,89 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Ответ: 35,89 Дж/(моль·К).

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии при $T = 350 \text{ К}$ для реакции $\text{N}_2(\text{г}) + 3 \text{H}_2(\text{г}) = 2 \text{NH}_3(\text{г})$.

Справочные данные:

для $\text{H}_2(\text{г})$ $S_{298}^\circ = 130,52 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $C_{p,298}^\circ = 28,83 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$;

для N_2 (г) $S_{298}^\circ = 191,2$ Дж/(моль·К), $C_{p,298}^\circ = 29,12$ Дж/(моль·К);

для NH_3 (г) $S_{298}^\circ = 192,66$ Дж/(моль·К), $C_{p,298}^\circ = 35,16$ Дж/(моль·К).

Решение. Для решения этой задачи можно воспользоваться формулами (4.42), (4.43), (4.13)

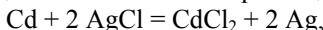
$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^\circ &= 2S_{NH_3}^\circ - S_{N_2}^\circ - 3S_{H_2}^\circ = 2 \cdot 192,66 - 191,5 - 3 \cdot 130,52 = \\ &= -197,74 \text{ Дж/К};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_{p,298}^\circ &= 2C_p^{NH_3} - C_p^{N_2} - 3C_p^{H_2} = 2 \cdot 35,16 - 29,12 - 3 \cdot 28,83 = \\ &= -45,29 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{350}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{350}{298} = -197,74 - 45,29 \ln \frac{350}{298} = \\ &= -205,02 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Ответ: $-205,02$ Дж/К.

Пример 6. Определите изменение энтропии для реакции



если проводить ее в гальваническом элементе при $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 298,2 К. Стандартная ЭДС элемента равна 0,6753 В. Стандартные тепловые образования хлоридов кадмия и серебра соответственно равны $-389,0$ и $-126,8$ кДж/моль.

Решение. Тепловой эффект реакции в соответствии с четвертым следствием закона Гесса (3.30) связан с энтальпиями образования веществ для данной реакции соотношением

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298, CdCl_2}^\circ - 2\Delta_f H_{298, AgCl}^\circ = -390,8 - 2 \cdot (-127,1) = \\ &= -136,6 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Так как реакция необратима, то $\Delta S > \frac{\Delta H}{T}$: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \frac{A}{T}$.

Для расчета ΔS необходимо провести реакцию обратимо. Проведя реакцию обратимо в гальваническом элементе, мы получим работу

$$A = z \cdot F \cdot E,$$

где z – валентность реагирующего иона; E – электродвижущая сила элемента; F – число Фарадея.

В данном случае

$$A = 2 \cdot 96485 \left(\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right) \cdot 0,6753 \text{ В} = 130313 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Так как ΔH не зависит от пути процесса, то и при обратимом процессе ΔH будет иметь такое же значение, поэтому

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + \frac{A}{T} = -\frac{136600 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} + \frac{130313 \text{ Дж/моль}}{298,15 \text{ К}} = -21,087 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

т.е. энтропия в процессе взаимодействия кадмия с хлоридом серебра уменьшается (независимо от того, протекает ли реакция обратимо или необратимо).

Ответ: $-21,087 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Задачи

1. Идеальная машина Карно, работающая в интервале температур от 200 до 300 К, превращает в работу теплоту, равную 83,8 Дж. Какое количество теплоты отдано резервуару при 200 К?

Ответ: $-167,6 \text{ Дж}$.

2. Какое количество теплоты будет превращено в работу идеальной машиной Карно, работающей при температуре между 200 и 100 К, если она получит при 200 К столько же теплоты, сколько получает машина в задаче 1 при 300 К? Объясните причину различной величины работы идеальной машины.

Ответ: $-125,7 \text{ Дж}$.

3. Рассчитайте изменение энтропии 1 моль бензола при переходе из жидкого состояния при 25°C в пар при 100°C , если теплота испарения бензола $393,3 \text{ Дж/г}$, температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$, молярная теплоемкость жидкого бензола $136,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, а молярная теплоемкость паров бензола в $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$

$$C_p = -33,90 + 471,87 \cdot 10^{-3} T - 198,34 \cdot 10^{-6} T^2 + 70,84 \cdot 10^{-9} T^3.$$

Ответ: $115,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

4. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моль твердого брома от температуры плавления $-7,32$ до 100°C , если удельная теплота плавления $67,78 \text{ Дж/г}$, скрытая удельная теплота испарения $188,5 \text{ Дж/г}$, температура кипения равна 59°C ;

$C_p^{(ж)} = 75,71 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, молярная теплоемкость паров брома

$$C_p^{(г)} = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} T - 1,19 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Ответ: $152,78 \text{ Дж/К}$.

5. Вычислите изменение энтропии при нагревании 58,82 кг V_2O_3 от 298 до 700 К, теплоемкость V_2O_3 :

$$C_p^\circ = 36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 62,15 кДж/К.

6. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль кадмия от 25 до 727°C, если температура плавления 321°C, теплота плавления равна 6109 Дж/моль, $C_p^{\text{Cd(ж)}} = 29,83 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$,

$$C_p^{\text{Cd(т)}} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 44,79 Дж/(моль·К).

7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль метанола от 25 до 100°C, если удельная теплота испарения CH_3OH 1100,4 Дж/г, температура кипения 64,7°C, молярные теплоемкости жидкого метанола $C_p^{(\text{ж})} = 81,56 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а паров

$$C_p^{(\text{г})} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 238,6 Дж/К.

8. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль ацетона от 25 до 100°C, если удельная теплота испарения ацетона равна 514,6 Дж/г, температура кипения равна 56°C, молярные теплоемкости жидкого метанола $C_p^{(\text{ж})} = 125 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, паров ацетона

$$C_p^{(\text{г})} = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3} T - 63,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 113,8 Дж/(моль·К).

9. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 кмоль сульфида кадмия от -100 до 0°C, если зависимость молярной теплоемкости от температуры в интервале от 140 до 300 К выражается уравнением $C_p = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Ответ: 31,18 кДж/(кмоль·К).

10. Бромбензол кипит при 429,8 К, его теплота парообразования при этой температуре $241,9 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{кг}$. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола.

Ответ: 5,63 кДж/К.

11. Вычислите возрастание энтропии 1 моль Vg_2 , взятого при температуре плавления -7,32°C, и переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения 61,55°C; молярная теплоемкость жидкого брома $C_p^{(\text{ж})} = 0,4477 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, теплота плавления 67,72 Дж/г; теплота испарения 182,8 Дж/г.

Ответ: 144,2 Дж/(моль·К).

12. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль толуола от 25 до 150°C, если удельная теплота испарения толуола 347,3 Дж/г, температура кипения 110,6°C, молярные теплоемкости жидкого толуола $C_p^{(ж)} = 166$ Дж/(моль·К) и паров толуола в Дж/(моль·К)

$$C_p^{(г)} = -33,88 + 557,0 \cdot 10^{-3} T - 342,4 \cdot 10^{-6} T^2 + 79,87 \cdot 10^{-9} T^3.$$

Ответ: 138,9 Дж/(моль·К).

13. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль моноклинной серы от 25 до 200°C, если удельная теплота плавления моноклинной серы 45,19 Дж/г, температура плавления 119,3°C, молярные теплоемкости жидкой серы

$$C_p^{(ж)} = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T - 3,305 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/(моль·К)}$$

и твердой серы $C_p^{(т)} = 23,64$ Дж/(моль·К)?

Ответ: 16,63 Дж/(моль·К).

14. Рассчитайте изменение энтропии этанола при переходе из жидкого состояния при 25°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па в пар при температуре кипения 78°C и $0,0507 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплота испарения этанола 40,79 кДж/моль; удельная теплоемкость этанола

$$C_p^{(ж)} = 2,257 + 7,104 \cdot 10^{-3} t \text{ Дж/(г·град)}.$$

В каком процессе изменение энтропии максимально?

Ответ: 276,56 Дж/(моль·град).

15. В термически изолированный сосуд, содержащий 5 кг воды при 30°C, вносят 1 кг снега, температура которого -10°C. Как возрастает энтропия в происходящем процессе, если теплота плавления снега 333,3 Дж/г, удельная теплоемкость снега 2,008 Дж/(г·К), удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К)?

Ответ: 99,3 Дж/К.

16. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80°C с 10 кг воды при 20°C. Удельную теплоемкость воды принять равной 4,184 Дж/(г·К).

Ответ: 246,8 Дж/К.

17. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C, к 200 г воды (90°C) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6,0 кДж/моль.

Ответ: 37,1 Дж/К.

18. Вычислите изменение энтропии при смешении $0,001 \text{ м}^3$ водорода с $0,0005 \text{ м}^3$ метана, если исходные газы и образующая смесь газов находится при 25°C и $0,912 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Ответ: $0,292 \text{ Дж/К}$.

19. Вычислите изменение энтропии при смешении $0,0001 \text{ м}^3$ кислорода с $0,0004 \text{ м}^3$ азота при постоянной температуре 17°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Ответ: $0,0874 \text{ Дж/К}$.

20. Смешаны $0,002 \text{ м}^3$ гелия и $0,002 \text{ м}^3$ аргона при 27°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ каждый. После изотермного смешения полученная газовая смесь нагрета до 327°C при постоянном объеме. Вычислите общее возрастание энтропии, учитывая, что молярная теплоемкость обоих газов одинакова и равна $C_V = 12,55 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Ответ: $2,349 \text{ Дж/К}$.

21. Вычислить изменение энтропии при разделении 1 моль воздуха при $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ на чистые кислород и азот [принять состав воздуха 21% (об.) кислорода и 79% (об.) азота].

Ответ: $4,273 \text{ Дж/К}$.

22. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное $38,28 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях $0,02 \text{ м}^3$, изотермически расширяется.

Ответ: 2 м^3 .

23. 3 моль идеального одноатомного газа, находящегося при $T_1 = 350 \text{ К}$ и $p_1 = 5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$, обратимо и адиабатически расширяется до давления $p_2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе, если $C_V = 12,54 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Ответ: 184 К , $45,4 \text{ л}$, $62,4 \text{ кДж}$, $-62,4 \text{ кДж}$, $-10,4 \text{ кДж}$, 0 .

24. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25°C до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость воды не зависит от температуры и равна $C_p = 75,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж/г .

Ответ: $480,3 \text{ кДж}$, $514,8 \text{ кДж}$, $1,4 \text{ кДж/К}$.

25. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25°C до нормальной температуры кипения ($80,1^\circ\text{C}$) и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость бензола не зави-

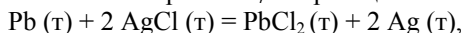
сит от температуры и равна $C_p = 136,1$ Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж/г.

Ответ: 90,7 кДж, 98,2 кДж, 282,9 Дж/К.

26. Определите изменение энтропии в процессе сжижения 1 моль метана при постоянном давлении ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па), если начальная температура 25°C, а конечная – 111,8 К (температура испарения метана при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па). Молярная теплота испарения метана при 111,8 К равна 8234 Дж/моль и молярная теплоемкость $C_p = 35,79$ Дж/(моль·К). Вычислите также работу, полученную в процессе изобарного сжатия и сжижения метана в условиях задачи.

Ответ: -108,74 Дж/(моль·К); -2,46 кДж/моль.

27. Найдите изменение энтропии $\Delta_r S^\circ$ в реакции



если при 25 °С ЭДС цепи, составленной из стандартных свинцового и хлорсеребряного электродов, $E = 0,49$ В, а стандартные энтальпии образования PbCl_2 и AgCl равны соответственно – 357,73 и –126,78 кДж/моль. Определите также $\Delta_r S$, если систему рассматривать как изолированную.

Ответ: $\Delta_r S^\circ = -32,28$ Дж/К; $\Delta_r S_{\text{из.сист.}} = 317,31$ Дж/К.

28. Стандартная энтропия золота при 25°C 47,40 Дж/(моль·К). При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

Ответ: 117,3 К.

29. Стандартная энтропия алмаза при 25°C 2,38 Дж/(моль·К). При нагревании до 167°C энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

Ответ: 649,7 К.

30. В каломельном электроде используется паста из ртути и каломели Hg_2Cl_2 . Вычислите энтропию 100 г пасты при 25°C, если известно, что массы ртути и каломели относятся как 3:1.

Ответ: 38,58 Дж/К.

4.2. Термодинамические потенциалы

Термодинамические потенциалы и характеристические функции

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики – фундаментальное уравнение Гиббса – является основой математического аппарата термодинамики. Для обратимых процессов оно записывается в виде

$$dU = TdS - pdV \pm \sum P_k dX_k, \quad (4.46)$$

где X_k – другие координаты состояния, кроме S и V , а P_k – обобщенные силы кроме T и p . Сравнение уравнения (4.46) с выражением для полного дифференциала внутренней энергии

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, X_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, X_k} dV \pm \sum \left(\frac{\partial U}{\partial X_k} \right)_{S, V, X_{IN}} dX_k \quad (4.47)$$

показывает, что все обобщенные силы являются частными производными от функции U по координатам X_k

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, X_k}; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, X_k}; \quad P_k = \pm \left(\frac{\partial U}{\partial X_k} \right)_{S, V, X_{IN}}, \quad (4.48)$$

где индекс IN означает постоянство всех координат X_l , кроме X_k .

При решении конкретных задач уравнения (4.46) – (4.47) обычно оказываются неудобными, так как в качестве независимой переменной приходится рассматривать недоступную для определения на опыте величину – энтропию. Поэтому фундаментальное уравнение (4.46) преобразуют к другим переменным, используя известный в математике метод Лежандра. Поскольку $P_k X_k$ – функция состояния, любая вспомогательная функция вида $\Phi = U - \sum P_k X_k$ также является функцией состояния. К замене V на p приводит подстановка $H = U + pV$ и имеем уравнение

$$dH = TdS + Vdp \pm \sum P_k dX_k. \quad (4.49)$$

К замене S на T приводит подстановка $F = U - TS$. Это определяет энергию Гельмгольца F и ее дифференциал

$$dF = -SdT - pdV \pm \sum P_k dX_k. \quad (4.50)$$

Замена S на T и одновременно V на p осуществляется подстановкой $G = U - TS + pV$, что приводит к рассмотрению энергии Гиббса G как еще одной функции состояния

$$dG = -SdT + Vdp \pm \sum P_k dX_k. \quad (4.51)$$

Каждое из уравнений (4.49) – (4.51) является объединенным уравнением обоих начал термодинамики, преобразованным к другим независимым переменным.

Для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа, уравнения (4.46), (4.49) – (4.51) имеют вид

$$dU = TdS - pdV; \quad (4.52)$$

$$dH = TdS + Vdp; \quad (4.53)$$

$$dF = -pdV - SdT; \quad (4.54)$$

$$dG = Vdp - SdT. \quad (4.55)$$

Наиболее полные сведения о всех свойствах системы дает каждая из этих функций, если она определена явным образом через «естественные» – указанные в скобках – переменные:

$$U(V, S); H(p, S); F(T, V); G(T, p). \quad (4.56)$$

Эти функции являются характеристическими. Функция в термодинамике называется характеристической, если ее значения и значения ее производных достаточны для полного описания системы, т.е. для нахождения численного значения любой интересующей нас величины, для установления соотношения между измеряемыми величинами. Из многих характеристических функций наибольшее значение в термодинамике приобрели пять – U , H , F , G и S , а в конкретных термодинамических расчетах две – энергия Гельмгольца и энергия Гиббса, так как их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций – изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.

Через производные различных порядков характеристических функций выражаются в явном виде различные свойства системы. Из уравнений (4.52) – (4.56) будем иметь:

$$1. dU = TdS; \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T; dU = -pdV; \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p.$$

Если полученные производные продифференцировать еще раз, но каждую по другой естественной переменной данной функции, получаются смешанные вторые производные, приравнание которых дает возможность получить уравнение Максвелла

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (4.57)$$

Аналогично проведем математические операции в отношении других характеристических функций:

$$2. \quad dH = TdS; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \quad dH = Vdp; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V;$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (4.58)$$

$$3. \quad dF = -pdV; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p; \quad dF = -SdT; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S;$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (4.59)$$

$$4. \quad dG = Vdp; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad dG = -SdT; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S;$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (4.60)$$

Используя описанные преобразования, получаем уравнения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \quad - \text{1-е уравнение Максвелла;}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad - \text{2-е уравнение Максвелла;}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad - \text{3-е уравнение Максвелла;}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad - 4\text{-е уравнение Максвелла.}$$

Все четыре полученных уравнения Максвелла удобны тем, что сложные для получения производные энтропии заменяются производными давления или объема от температуры. Уравнения Максвелла, особенно два последних, находят разнообразное применение в физической химии.

Если система открытая и обменивается с окружающей средой веществом и энергией (в системе происходит химическая реакция), то необходимо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества веществ n_i . Тогда уравнение (4.47) представляется в форме

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_k} dn_i = \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned} \quad (4.61)$$

где n_i – количество вещества i -го компонента, а символ n_k означает постоянство всех n_k , кроме n_i .

Внутренняя энергия в этом случае является функцией объема, энтропии и масс компонентов и записывается как $U = f(V, S, n_1, n_2, \dots)$.

Аналогично для других потенциалов получим уравнения:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i; \quad (4.62)$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i; \quad (4.63)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (4.64)$$

из которых следует, что

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_k}. \quad (4.65)$$

Функцию μ называют *химическим потенциалом*, характеризующим приращение термодинамического потенциала при изменении

количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ.

Если в системе совершаются какие-либо другие работы, связанные с переносом массы, то вводится понятие «полный потенциал». К ним относится, например, электрохимический потенциал i -го компонента

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (4.66)$$

где $\bar{\mu}_i$ – полный потенциал; F – число Фарадея, φ – разность потенциалов.

В общем случае полные потенциалы – это производные от функций U, H, F, G по независимым координатам.

Рассмотренные термодинамические функции и потенциалы позволяют при определенных условиях предсказать направление термодинамического процесса. Общие условия термодинамического равновесия и самопроизвольного протекания процесса представлены в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Общие условия равновесия термодинамических систем

Изолированные системы	
$V = \text{const}, S = \text{const}, X_k = \text{const} :$	$(\partial S)_{V,S,X_k} = 0; (\partial^2 S)_{V,S,X_k} < 0$
Закрытые системы	
$V = \text{const}, S = \text{const}, X_k = \text{const} :$	$(\partial U)_{V,S,X_k} = 0; (\partial^2 U)_{V,S,X_k} > 0$
$p = \text{const}, S = \text{const}, X_k = \text{const} :$	$(\partial H)_{p,S,X_k} = 0; (\partial^2 H)_{p,S,X_k} > 0$
$V = \text{const}, T = \text{const}, X_k = \text{const} :$	$(\partial F)_{V,T,X_k} = 0; (\partial^2 F)_{V,T,X_k} > 0$
$p = \text{const}, T = \text{const}, X_k = \text{const} :$	$(\partial G)_{p,T,X_k} = 0; (\partial^2 G)_{p,T,X_k} > 0$
Открытые системы	
$\sum \mu_i dn_i = 0; \sum \bar{\mu}_i dn_i = 0$	
$(V, S, X_k, n_i) = \text{const} :$	$(\partial U)_{V,S,X_k,n_i} = 0; (\partial^2 U)_{V,S,X_k,n_i} > 0$
$(p, S, X_k, n_i) = \text{const} :$	$(\partial H)_{p,S,X_k,n_i} = 0; (\partial^2 H)_{p,S,X_k,n_i} > 0$
$(V, T, X_k, n_i) = \text{const} :$	$(\partial F)_{V,T,X_k,n_i} = 0; (\partial^2 F)_{V,T,X_k,n_i} > 0$
$(p, T, X_k, n_i) = \text{const} :$	$(\partial G)_{p,T,X_k,n_i} = 0; (\partial^2 G)_{p,T,X_k,n_i} > 0$

Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}}. \quad (4.67)$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ равно максимально полезной (т.е. немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе

$$G_1 - G_2 = A'_{\text{max}}. \quad (4.68)$$

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (4.54), (4.55):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (4.69)$$

Зависимость этих функций от температуры можно также описать с помощью этих же уравнений:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.70)$$

или с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}; \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (4.71)$$

Вычисление изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в разных процессах

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Из термодинамики имеем соотношения

$$G \equiv H - TS; \quad F \equiv U - TS. \quad (4.72)$$

Приращение обеих энергий при постоянной температуре может быть рассчитано по формулам

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (4.73)$$

При стандартных условиях будем иметь

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ; \quad \Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (4.74)$$

Изменение обеих энергий равно максимальной работе, взятой с обратным знаком, соответственно изобарно-изотермного или изо-хорно-изотермного процесса

$$\Delta G_{p,T} = -A'_{\max} \text{ и } \Delta F_{V,T} = -A_{\max} . \quad (4.75)$$

Уравнения (4.70) и (4.71) в применении к химическим реакциям имеют вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S ; \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S ; \quad (4.76)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} = -\frac{\Delta U}{T^2} ; \quad (4.77)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2} . \quad (4.78)$$

Уравнения (4.70) и (4.76), записанные в интегральной форме, могут использоваться для расчета

$$G_{T_2} - G_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} SdT ; \Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT . \quad (4.79)$$

Аналогичные уравнения получаются и для энергии Гельмгольца.

При изучении химической реакции в электрохимическом элементе изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при постоянстве соответствующих параметров определяются по уравнениям

$$\Delta G_{p,T} = -zFE ;$$

$$\Delta F_{V,T} = -zFE - \int_1^2 pdV ; \Delta F_{V,T} = -zFE - \Delta_r nRT , \quad (4.80)$$

где $\Delta_r n$ – изменение числа моль газообразных реагентов при протекании реакции.

При расширении или сжатии n моль идеального газа при постоянной температуре изменение энергии Гиббса, равное в данном случае изменению энергии Гельмгольца, определяется из выражения

$$\Delta G = \Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} . \quad (4.81)$$

Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий

Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно

$$\Delta_r G^\circ = \sum (nG^\circ)_{\text{прод}} - \sum (nG^\circ)_{\text{исх}} = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ, \quad (4.82)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных теплот образования, а стандартное изменение энтропии – по абсолютным энтропиям реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \sum (n\Delta_f H^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n\Delta_f H^\circ)_{\text{исх}}; \quad (4.83)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum (nS^\circ)_{\text{прод}} - \sum (nS^\circ)_{\text{исх}}. \quad (4.84)$$

Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергию Гиббса образования веществ,

$$\Delta_r G^\circ = \sum (n\Delta_f G^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n\Delta_f G^\circ)_{\text{исх}}. \quad (4.85)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298,15 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (стандартное состояние). Для расчета $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ при других условиях используют соотношения (4.76) – (4.78).

Изменение энергии Гиббса во время химической реакции, если при этом температура не меняется, можно вычислить по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\Delta \ln p, \quad (4.86)$$

где $\Delta_r G^\circ$ – разность стандартных значений энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ; $\Delta \ln p$ – разность логарифмов давлений газообразных продуктов реакции и исходных веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Запишите объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для полных дифференциалов внутренней энергии (U), энтальпии (H), энергии Гельмгольца (F), энергии Гиббса (G) для обратимых процессов в общем виде и для закрытых систем, в

которых совершается только механическая работа. Как в этих случаях меняются координаты состояния и обобщенные силы?

2. Для чего введены в термодинамике такие функции состояния как энергия Гельмгольца и энергия Гиббса? Обсудите их физический смысл.

3. Запишите соотношения между U , H , F и G .

4. Что такое характеристические функции? При каких условиях функции U , H , F и G являются характеристическими? Подробнее расскажите об энергии Гельмгольца и энергии Гиббса как характеристических функциях.

5. Как связаны энергия Гельмгольца и энергия Гиббса с максимальной (максимально полезной) работой?

6. Какие параметры системы можно определить, используя частные производные энергии Гиббса и энергии Гельмгольца?

7. Что такое соотношения Максвелла? Напишите 4 основных уравнения Максвелла. Объясните их физический смысл.

8. Как можно вычислить изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для разных процессов:

- для химических реакций при постоянной температуре;
- при протекании химической реакции в электрохимическом элементе;
- для процессов расширения или сжатия идеального газа
- для фазовых переходов I рода?

9. По каким формулам можно рассчитать изменения энергии Гиббса химической реакции, используя значения стандартных энтальпий и энтропий, используя энергию Гиббса образования компонентов химической реакции?

10. Можно ли рассчитать абсолютные значения термодинамических потенциалов?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 10 м^3 кислорода от 1013 до 10130 гПа при 25°C . Газ считать идеальным.

Решение. По уравнению (4.81) рассчитаем изменение энергии Гиббса при $T = \text{const}$:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10}{8,314 \cdot 298} = 409 \text{ моль,}$$

$$\Delta G = 409 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \ln \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2330 \text{ кДж.}$$

Ответ: 2330 кДж.

Пример 2. Определите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 кмоль жидкого толуола от $1,013 \cdot 10^5$ до $10,13 \cdot 10^5$ Па при 18°C . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность толуола 867 кг/м^3 .

Решение. Энергию Гиббса при постоянных T и V находим по уравнению

$$\Delta G = V(p_2 - p_1),$$

$$\Delta G = \frac{92,14}{867} (10,13 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) \cdot 10^3 = 96,96 \text{ кДж.}$$

Ответ: 96,96 кДж.

Пример 3. При 298 К смешали 2 моль кислорода и 1 моль азота. Исходные давления газов $p_{\text{O}_2}^\circ$, $p_{\text{N}_2}^\circ$ и давление смеси p одинаковы и равны $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Парциальные давления газов в смеси p_{O_2} и p_{N_2} составляют $0,668 \cdot 10^5$ и $0,334 \cdot 10^5$ Па соответственно. Вычислите ΔG , ΔS и ΔH смешения.

Решение. Так как процесс смешения газов необратим, заменяем его суммой обратимых процессов, протекающих в тех же условиях (граничных): $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$, где ΔG_1 и ΔG_2 – изменения энергии Гиббса азота и кислорода за счет изменения давления от $p_{i, \text{исх}}$ до p_i в процессе смешения. Согласно уравнению (4.81):

$$\Delta G_1 = \Delta G_{\text{N}_2} = RT \ln \left(p_{\text{N}_2} / p_{\text{N}_2}^{\text{исх}} \right);$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{O}_2} = RT \ln \left(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^{\text{исх}} \right).$$

Поскольку исходные давления газов равны конечному давлению смеси, согласно уравнению Дальтона можно записать

$$\frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}^{\text{исх}}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{p} = x_{\text{N}_2} = 0,33; \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\text{исх}}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p} = x_{\text{O}_2} = 0,67.$$

После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\Delta G = RT (\ln x_{\text{N}_2} + 2 \ln x_{\text{O}_2}) = 8,314 \cdot 298 \cdot (\ln 0,33 + 2 \cdot \ln 0,67) =$$

$$= -4731 \text{ Дж/моль.}$$

Вычисляем ΔS согласно уравнению (4.76):

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,x} = -R \ln x_{N_2} - 2R \ln x_{O_2} = \\ &= -8,314 \cdot (\ln 0,33 + 2 \cdot \ln 0,67) = 15,88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Для вычисления ΔH используем уравнения (4.73)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = RT \ln x_{N_2} + 2RT \ln x_{O_2} - RT \ln x_{N_2} - 2RT \ln x_{O_2} = 0.$$

Ответ: -4731 Дж/моль ; $15,88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; 0 .

Пример 4. Используя энергию Гиббса, покажите, что реакция $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$ при $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T = 298 \text{ К}$ осуществима. Благоприятствует ли протеканию данной реакции повышение температуры?

Решение. Определим знак ΔG реакции, используя уравнение (4.74):

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ:$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{298, \text{AgCl}}^\circ = -126,78 \text{ кДж/моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S_{\text{AgCl}}^\circ - S_{\text{Ag}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{Cl}_2}^\circ = 96,23 - 42,55 - \frac{1}{2} \cdot 222,98 = \\ &= -57,81 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

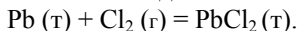
$$\Delta_r G^\circ = -126,78 \cdot 10^3 + 298 \cdot 57,81 = -109,55 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta_r G^\circ < 0$, следовательно реакция осуществима.

Температурный коэффициент энергии Гиббса реакции выражается уравнением $\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S^\circ$. Изменение энтропии реакции находим по значениям энтропий участников реакций, которое равно $\Delta_r S^\circ = -57,81 \text{ Дж/моль}$. Отсюда $\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p = 57,81$. Таким образом, энергия Гиббса с ростом температуры увеличивается, т.е. повышение температуры не благоприятствует реакции.

Ответ: $-109,55 \text{ кДж/моль} < 0$.

Пример 5. Рассчитать ΔG и ΔF для химической реакции



Объемом твердых веществ пренебречь. Газ считать идеальным, ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна $1,192 \text{ В}$ при 25°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Решение. Изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца определяют по уравнениям (4.80):

$$\Delta G = -2,96500 \cdot 1,192 \cdot 10^{-3} = -230,0 \text{ кДж},$$

$$\Delta F = -230,0 + 8,314 \cdot 290 \cdot 10^{-3} = -230,0 + 2,4 = -227,6 \text{ кДж},$$

так как $\Delta n = -1$.

Ответ: $-230,0 \text{ кДж}; -227,6 \text{ кДж}$.

Задачи

1. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ кг N}_2$ при 300 К и давлении от $5,05 \cdot 10^4$ до $3,031 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (считать азот идеальным газом).

Ответ: $1117,46 \text{ Дж}$.

2. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль анилина от $p_1 = 0,506 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 4,05 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 0°C . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений пренебречь. Плотность анилина $1,039 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $31,72 \text{ Дж}$.

3. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии $0,001 \text{ м}^3$ сероводорода от $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 25°C , газ считать идеальным.

Ответ: $70,2 \text{ Дж}$.

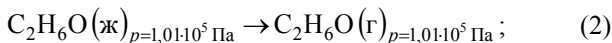
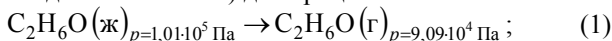
4. В изолированной системе при $273,16 \text{ К}$ 1 моль газа обратимо и изотермически расширяется от $1,01 \cdot 10^7$ до $1,01 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Вычислите значения $A, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F$ и ΔG (считать газ идеальным): 1) для газа и для всей изолированной системы в целом; 2) при свободном расширении газа (расширение в вакуум необратимо), для газа и для всей изолированной системы в целом. Результаты расчета представьте в виде таблицы.

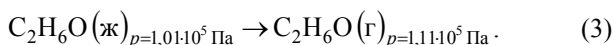
Ответ: $A = 5229,29 \text{ Дж}; \Delta U = 0; \Delta H = 0; \Delta G = -5229,29 \text{ Дж/моль}; \Delta S = 19,14 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}; \Delta F = -5229,29 \text{ Дж/моль}$.

5. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 298 К : а) 1 моль жидкой воды; б) 1 моль водяного пара (идеальный газ).

Ответ: а) $\Delta G = 3,65 \text{ Дж}$; б) $\Delta G = 2722 \text{ Дж}$.

6. Рассчитайте ΔG , если температура кипения 351 К (пары спирта считать идеальным газом) для процессов:

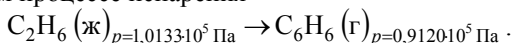




Какие выводы можно сделать о направлении процессов на основании полученных результатов?

Ответ: 1) $-307,46$ Дж/моль; 2) 0; 3) $275,51$ Дж/моль.

7. Вычислите ΔF и ΔG для 2 моль бензола при следующем изотермическом процессе испарения



Нормальная температура кипения $T_{\text{н.т.к}} = 353,3$ К.

Ответ: $-618,76$ Дж, $-6493,43$ Дж.

8. При $268,2$ К давление насыщенного пара твердого бензола $2279,8$ Па, а над переохлажденным бензолом (жидким) $2639,7$ Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом).

Ответ: $-326,84$ Дж/моль.

9. При 298 К энтропия ромбической серы $32,04$ Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной серы $32,68$ Дж/(моль·К); теплоты сгорания соответственно равны -297948 и -298246 Дж/моль. Рассчитайте ΔG для реакции $S_{\text{ромб}} = S_{\text{мон}}$. Пренебречь в первом приближении различие плотностей ромбической и моноклинной серы. Какой вывод можно сделать из полученного результата?

Ответ: $107,28$ Дж.

10. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 368 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па равно 546 Дж/моль. Рассчитайте энтропию паров воды при 373 К, если энтропия жидкой воды равна $87,0$ Дж/(моль·К). При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды равно 0 при 368 К?

Ответ: $196,2$ Дж/(моль·К); $p = 0,85 \cdot 10^5$ Па.

11. Определите изменение энергии Гельмгольца и внутренней энергии при обратимом испарении 1 моль брома при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и температуре кипения $-7,3^\circ\text{C}$. Теплота испарения брома равна $31,0$ кДж/моль.

Ответ: $-2,21$ кДж/моль; $28,79$ кДж/моль.

12. Определите ΔG , ΔF и ΔS при испарении 1 моль воды при 100°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па, если удельный объем жидкой воды $1,044 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, удельный объем пара $1,673 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, изменение энтальпии в процессе парообразования воды $2271,5$ кДж/кг.

Ответ: $-1,46$ кДж/моль; $109,6$ кДж/моль.

13. Теплота плавления льда при 0°C равна 335 Дж/г . Удельная теплоемкость воды равна $4,184 \text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$. Удельная теплоемкость льда равна $2,01 \text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$. Найдите ΔG , ΔH и ΔS для процесса превращения 1 моль переохлажденной воды при -5°C в лед.

Ответ: $-109,5 \text{ Дж/моль}$; -5834 Дж/моль ; $-21,36 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

14. Используя объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа, найдите частные производные энтропии по переменным внутренней энергии и объем и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

15. Используя объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа, найдите частные производные давления по переменным энергии Гиббса и температура и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

16. Используя объединенное уравнение 1-го и 2-го законов термодинамики для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа, найдите частные производные давления по переменным энтальпии и энтропии и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

17. Вычислите изменение энергии Гиббса при изменении давления от $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $1,013 \cdot 10^3 \text{ Па}$ при 298 K : а) 1 моль жидкого бензола (плотность $0,89 \text{ г/см}^3$); б) 1 моль паров бензола (идеальный газ).

Ответ: а) $-8,79 \text{ Дж}$; б) $-11,41 \text{ кДж}$.

18. Давление над 1 моль твердой меди при температуре 25°C увеличили от $1,013 \cdot 10^5$ до $1013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF . Медь считать несжимаемой, плотность $8,96 \text{ г/см}^3$, изобарический

коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Ответ: $-10,7 \text{ Дж}$; $706,5 \text{ Дж}$; $-0,036 \text{ Дж/K}$; 0 .

19. Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно выполнить в топливном элементе в результате реакции сгорания метана при 298 K .

Ответ: $817,98 \text{ кДж}$.

20. При 298 K стандартные энтальпия и энергия Гиббса сгорания сахарозы равны -5645 и -5797 кДж/моль соответственно. Оцените количество полезной работы, которое можно получить при повышении температуры до температуры крови (310 K).

Ответ: $6,1 \text{ кДж}$.

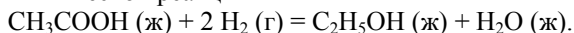
21–25. Найдите $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ химических реакций из электрохимических данных. Изменением объемов твердых и жидких веществ при реакции пренебречь.

№	Реакция	t , °C	E , В
21	$\text{Ag (т)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (т)}$	17	1,132
22	$\text{Zn (т)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{ZnCl}_2 (\text{aq})$	25	2,123
23	$\text{Cu (т)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{CuCl}_2 (\text{aq})$	25	1,023
24	$\text{Co (т)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{CoCl}_2 (\text{aq})$	25	1,637
25	$\text{Sn (т)} + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{SnCl}_2 (\text{aq})$	25	2,496

Ответы:

21. $-109,24$ кДж/моль; $-108,03$ кДж/моль. **22.** $-409,68$ кДж/моль; $-407,20$ кДж/моль; **23.** $-197,46$ кДж/моль; $-194,98$ кДж/моль. **24.** $-315,94$ кДж/моль; $-313,5$ кДж/моль. **25.** $-481,73$ кДж/моль; $-479,25$ кДж/моль.

26. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 333 К для химической реакции



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре и стандартных состояниях реагентов? Теплоемкости веществ считать постоянными.

Ответ: $\Delta_r G_{333}^\circ = -15,37$ кДж/моль; $\Delta_r F_{333}^\circ = -9,84$ кДж/моль.

27. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 700°C для химической реакции



Теплоемкости веществ считать постоянными.

Ответ: $\Delta_r G_{773}^\circ = 24,6$ кДж; $\Delta_r F_{773}^\circ = 16,5$ кДж.

28. Вычислите A , Q , ΔH , ΔU , ΔG , ΔF , ΔS для изотермического сжатия 1 моль идеального газа от $p_1 = 5,065 \cdot 10^5$ Па до $p_2 = 10,13 \cdot 10^5$ Па при 773 К.

Ответ: $-4454,7$ Дж/моль; $4454,7$ Дж/моль; $-5,76$ Дж/(моль·К).

29. Определите $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r F^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r U^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ при 298 К для реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O (ж)} = \text{CH}_3\text{COOH (ж)} + \text{H}_2$.

Ответ: $-139,18$ кДж; $-124,17$ кДж; $-50,37$ Дж/К.

30. Давление пара воды и льда при 268 К равны соответственно 421,7 и 401,2 Па. Рассчитайте изменение молярной энергии Гиббса для процесса превращения воды в лед при 268 К.

Ответ: $-111,04$ Дж/моль.

31. Найдите изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль NH_3 при 298 К под давлением 50663 Па из водорода, взятого под

давлением 506625 Па, и азота, взятого под давлением 1013,25 кПа, если $\Delta G_{298}^{\circ} = -16,71$ кДж/моль.

Ответ: -29 кДж/моль.

4.3. Контрольные вопросы по второму закону термодинамики

1. Необходимость второго закона термодинамики.
2. Различные формулировки второго закона термодинамики. Почему второй закон термодинамики имеет несколько формулировок?
3. Какова математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов?
4. Рассмотрите свойства энтропия как тепловой координаты состояния, как функции состояния.
5. Как вычислить энтропию из опытных данных? Изменение энтропии при различных обратимых процессах.
6. Как получить формулы для вычисления энтропии идеальных газов?
7. Как изменяется энтропия при необратимых процессах?
8. В чем заключаются постулат Планка и область его применимости? Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии.
9. Фундаментальное уравнение Гиббса для закрытых и открытых систем.
10. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса, их роль в термодинамике.
11. Соотношения Максвелла. На чем основан их вывод? Напишите 4 основных уравнения Максвелла. Покажите значение их в физической химии.
12. Что такое характеристические функции? Какова их роль в термодинамике?
13. Запишите условия равновесия для закрытых и открытых систем. Объясните их физический смысл.
14. Дайте определение химического потенциала. При каких условиях его можно выразить через термодинамические потенциалы?

5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

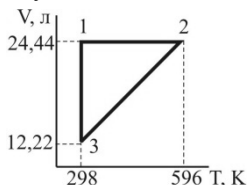
Вариант 1

1. Почему теплоемкость вещества в твердом или жидком состоянии обычно больше теплоемкости того же вещества в газообразном состоянии (при одной и той же температуре)?

2. а) Определите, каким процессам соответствуют стадии $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 3$; $3 \rightarrow 1$ для 1 моль идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл.

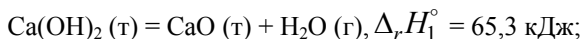
б) Рассчитайте значения p в точках 1, 2, 3.

в) Найдите значения A , Q , ΔU , ΔH для каждой стадии. Данные представьте в виде таблицы:



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

3. Исходя из термохимических уравнений



$\text{Ca(OH)}_2 (\text{т}) + \text{SiO}_2 (\text{т}) = \text{CaSiO}_3 (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}), \Delta_r H_2^\circ = -23,3 \text{ кДж}$,
не пользуясь справочными данными, вычислите тепловой эффект реакции $\text{CaO} (\text{т}) + \text{SiO}_2 (\text{т}) = \text{CaSiO}_3 (\text{т})$.

Ответ: $-88,6 \text{ кДж}$.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{H}_2 (\text{г}) + \text{CO} (\text{г}) \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 350 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 390 К. Постройте график зависи-

мости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 390 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 350 К.

5. Какая термодинамическая функция называется энтропией? Как рассчитывается изменение энтропии при фазовых переходах?

6. Теплоемкость при 1013 гПа для твердого магния в интервале температур от 0 до 560°C выражается уравнением

$$C_p^{(\tau)} = 22,3 + 10,64 \cdot 10^{-3} T - 0,42 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Определите изменение энтропии при нагревании 1 моль магния от 300 до 800 К при постоянном давлении 1013 гПа.

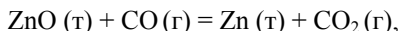
Ответ: 26,99 Дж/(моль·К).

7. Смешали 1 моль аргона, взятого при $T_{\text{Ar}} = 293$ К, с 2 моль азота, взятого при $T_{\text{N}_2} = 323$ К. Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы. Вычислите температурную составляющую энтропии смешения. Теплоемкости аргона и азота:

$$C_p^{\text{Ar}} = 20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad C_p^{\text{N}_2} = 29,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 0,071 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: 60,88 кДж.

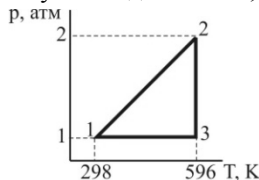
Вариант 2

1. Какие коэффициенты называют калорическими и каков их физический смысл? Какие уравнения используются для установления связи между калорическими коэффициентами?

2. а) Определите, каким процессам соответствуют стадии 1 → 2; 2 → 3; 3 → 1 для 1 моль идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл.

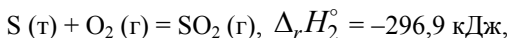
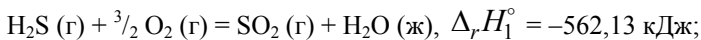
б) Рассчитайте значения V в точках 1, 2, 3.

в) Найдите значения A , Q , ΔU , ΔH для каждой стадии. Данные представьте в виде таблицы:



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

3. Исходя из термохимических уравнений



не пользуясь справочными данными, вычислите тепловой эффект реакции $2 \text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = 3 \text{S}(\text{т}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Ответ: $-233,56 \text{ кДж}$.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $4 \text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2 \text{Cl}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 650 К . Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 750 К . Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 750 К . Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 650 К .

5. Как рассчитывается изменение энтропии в процессах нагревания, охлаждения? Вывести уравнения для расчета.

6. Смешаны $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ гелия и $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ аргона при 300 К и $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$; после изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объеме. Вычислите общее возрастание энтропии, учитывая, что $C_V = 12,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и не зависит от температуры.

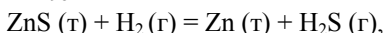
Ответ: $2,348 \text{ Дж}/\text{К}$.

7. При 25°С энтропии ромбической и моноклинной серы соответственно равны $31,88$ и $32,55 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а теплоты образования равны $0,00$ и $0,30 \text{ кДж}/\text{моль}$. Рассчитать ΔG и ΔF для процессов $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{мон}}$ при 25°С . Пренебречь приближенным различием плотностей обеих модификаций серы.

Какая из двух модификаций серы является более устойчивой при 25°C? Дайте приближенную оценку температуры перехода, при которой обе модификации серы находятся в равновесии, принимая для ΔS и ΔH значения при 25°C.

Ответ: $\Delta G = 100,34$ Дж/моль; 448 К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: 166,95 кДж.

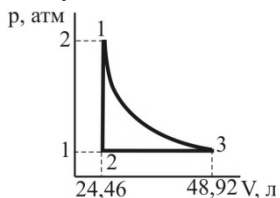
Вариант 3

1. Приведите термодинамическое доказательство закона Джоуля: *внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от давления или объема*, т.е. $(\partial U / \partial V)_T = 0$ или $U = U(T)$.

2. а) Определите, каким процессам соответствуют стадии 1 → 2; 2 → 3; 3 → 1 для 1 моль идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл.

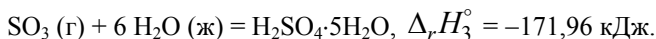
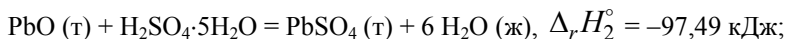
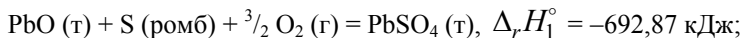
б) Рассчитайте значения T в точках 1, 2, 3.

в) Найдите значения A , Q , ΔU , ΔH для каждой стадии. Данные представьте в виде таблицы:



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

3. Вычислите теплоту образования оксида серы (VI) на основании следующих данных:



Ответ: -423,42 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{т}) \Leftrightarrow \text{MgO}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 310 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 320 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 320 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 310 К.

5. Что означают выражения $dS_{U,V} = 0$; $dS_{U,V} > 0$; $d^2S_{U,V} < 0$ с точки зрения критерия равновесия или самопроизвольного протекания процессов?

6. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: 1) при постоянном объеме; 2) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

Ответ: 3244; 4541 Дж/К.

7. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль толуола от 25 до 150°C, если удельная теплота испарения толуола 347,3 Дж/г, температура кипения 110,6°C, молярные теплоемкости толуола: $C_p^{(\text{ж})} = 166 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$;

$$C_p^{(\text{г})} = -33,88 + 557,0 \cdot 10^{-3} T - 342,4 \cdot 10^{-6} T^2 + 79,87 \cdot 10^{-9} T^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Ответ: 138,9 Дж/(моль·К).

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $2 \text{CO}_2(\text{г}) = 2 \text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

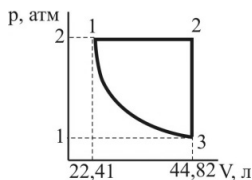
Ответ: 514,44 кДж.

Вариант 4

1. Согласно первому закону термодинамики теплота не является функцией состояния. Что значит в законе Гесса утверждение, что тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса?

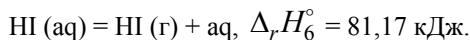
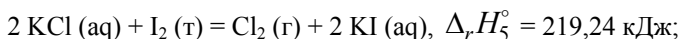
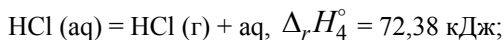
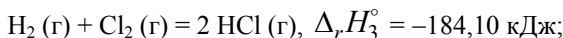
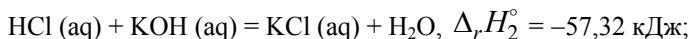
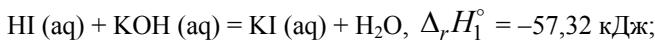
2. а) Определите, каким процессам соответствуют стадии $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 3$; $3 \rightarrow 1$ для 1 моль идеального одноатомного газа, проведенного через обратимый цикл.

- б) Рассчитайте значения T в точках 1, 2, 3.
 в) Найдите значения A , Q , ΔU , ΔH для каждой стадии. Данные представьте в виде таблицы:



Стадия	A	Q	ΔU	ΔH
1 \rightarrow 2				
2 \rightarrow 3				
3 \rightarrow 1				
Полный цикл				

3. Рассчитайте теплоту образования йодистоводородной кислоты на основании следующих данных:



Ответ: 26,36 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{NH}_4\text{Cl (г)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{г}) + \text{HCl (г)}$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 450 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 455 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 455 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 450 К.

5. Дайте несколько формулировок второго закона термодинамики. Почему второй закон термодинамики имеет несколько формулировок? Каков физический смысл второго закона термодинамики?

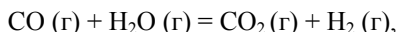
6. Вычислите возрастание энтропии 1 моль Br_2 , взятого при температуре плавления $-7,32^\circ\text{C}$, и переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения $61,55^\circ\text{C}$; молярная теплоемкость жидкого брома $C_p^{(ж)} = 0,4477 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$; теплота плавления $67,72 \text{ Дж}/\text{г}$; теплота испарения $182,8 \text{ Дж}/\text{г}$.

Ответ: $145,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании $0,4$ моль хлорида натрия от 20 до 850°C . Молярные теплоемкости хлорида натрия: $C_p^{\text{NaCl}(г)} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $C_p^{\text{NaCl}(ж)} = 66,53 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$. Температура плавления хлорида натрия 800°C , теплота плавления $31,0 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Ответ: $41,7 \text{ Дж}/\text{K}$.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: $-28,61 \text{ кДж}$.

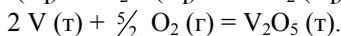
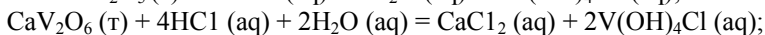
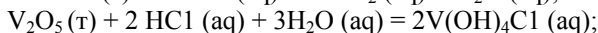
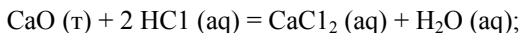
Вариант 5

1. Приведите примеры химических реакций, для которых при постоянных температуре и давлении $\Delta U < \Delta H$ и $\Delta U = \Delta H$. Укажите выбранную Вами модель.

2. $4,50 \text{ г}$ метана при 310 K занимают объем $12,7 \text{ л}$. а) Рассчитайте работу, совершаемую при изотермическом расширении газа против постоянного внешнего давления 200 мм рт. ст. , если при этом объем увеличивается на $3,3 \text{ л}$. б) Рассчитайте работу, которую можно было бы совершить, если бы такое расширение происходило обратимо.

Ответ: $87,97; 164,44 \text{ Дж}$.

3. Экспериментально были определены энтальпии следующих реакций:



Энтальпию еще какой реакции необходимо знать, чтобы определить энтальпию образования CaV_2O_6 (т)? Если все исходные данные известны, то как найти энтальпию образования CaV_2O_6 (т)?

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (т) \Leftrightarrow CaO (т) + H_2O (г) от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 340 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 370 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 370 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 340 К.

5. Сформулируйте сущность метода Каратеодори. В чем его достоинства и недостатки?

6. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль моноклинной серы от 25 до 200°C, если удельная теплота плавления моноклинной серы 45,19 Дж/г, температура плавления 119,3°C, молярные теплоемкости серы: $C_p^{(т)} = 23,64$ Дж/(моль·К);

$$C_p^{(ж)} = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T - 3,305 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})?$$

Ответ: 20,29 Дж/(моль·К).

7. Рассчитайте общее возрастание энтропии при смешении $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ метана с $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ неона при 298 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па, $V = \text{const}$.

Ответ: 19,93 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции 2HI (г) = H_2 (г) + I_2 (г), используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: 16,74 кДж.

Вариант 6

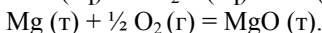
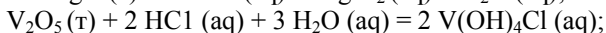
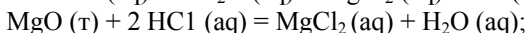
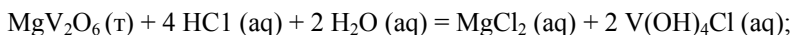
1. Приведите примеры химических реакций, для которых при постоянных температуре и давлении $\Delta U > \Delta H$ и $\Delta U = \Delta H$. Укажите выбранную Вами модель.

2. 6,56 г аргона при 305 К занимают объем 18,5 л. Рассчитайте: а) работу, совершаемую при изотермическом расширении газа про-

тив постоянного внешнего давления 7,7 кПа, если при этом объем увеличивается на 2,5 л; б) работу, которую можно было бы совершить, если бы такое расширение происходило обратимо.

Ответ: 19,25; 52,71 Дж.

3. Экспериментально были определены энтальпии следующих реакций:



Энтальпию еще какой реакции необходимо знать, чтобы определить энтальпию образования $\text{MgV}_2\text{O}_6(\text{т})$? Если все исходные данные известны, то как найти энтальпию образования $\text{MgV}_2\text{O}_6(\text{т})$?

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{N}_2(\text{г}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons 4 \text{NH}_3(\text{г}) + 3 \text{O}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 1000 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1300 К. Постройте график зависи-

мости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1300 К. Опре-

делите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 1000 К.

5. Что такое характеристические функции? Покажите, что внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса могут являться характеристическими функциями. При каких условиях?

6. Каково изменение энтропии в системе, если 0,002 м³ аргона при 100°C и 1962 гПа нагреваются, причем объем увеличивается до 0,008 м³, а давление – до $12,16 \cdot 10^5$ Па?

Ответ: 6,52 Дж/К.

7. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль ртути от –77 до 25°C, если при атмосферном давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па ее температура плавления –38,9°C, теплота плавления 11,58 Дж/г, Молярные теплоемкости твердой и жидкой ртути равны:

$$C_p^{(\text{т})} = 40,12 + 49,76 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad C_p^{(\text{ж})} = 27,82 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Атомная масса ртути – 200,6.

Ответ: 25,66 Дж/(моль·К).

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2 \text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: –29,12 кДж.

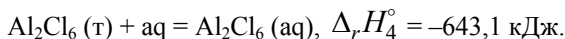
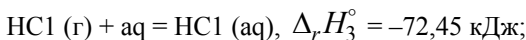
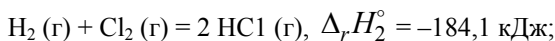
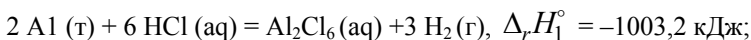
Вариант 7

1. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода в кислороде. Изменится ли общая внутренняя энергия и энтальпия системы?

2. Рассчитайте работу A , совершаемую при обратимом изотермическом сжатии 52,0 ммоль идеального газа при 260 К, если в ходе процесса объем газа уменьшается втрое по сравнению с начальным состоянием.

Ответ: –123,5 Дж.

3. На основании следующих данных рассчитайте теплоту образования безводного $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{г})$:



Ответ: –1347,1 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $4 \text{NO}(\text{г}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \Leftrightarrow 4 \text{NH}_3(\text{г}) + 5 \text{O}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 900 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1000 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 900 К.

5. Запишите энтропию 1 моль идеального газа как функцию температуры и давления (теплоемкость считать постоянной).

6. Под давлением $19,6 \cdot 10^4$ Па нагревают $2 \cdot 10^{-3}$ м³ аргона до тех пор, пока объем его не увеличится до $12 \cdot 10^{-3}$ м³. Каково изменение энтропии, если начальная температура 373 К?

Ответ: 1,88 Дж/К.

7. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при -105°C . Теплота плавления твердого метанола при температуре плавления -98°C равна 3160 Дж/моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж/(моль·К) соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

Ответ: – 531 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: –92,10 кДж.

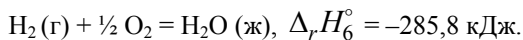
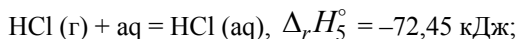
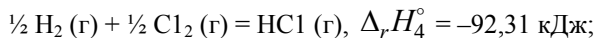
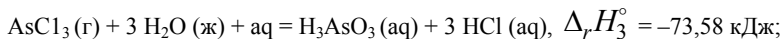
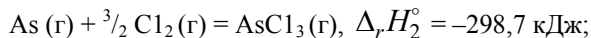
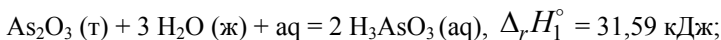
Вариант 8

1. По каким признакам внутреннюю энергию называют функцией состояния? Докажите независимость внутренней энергии от пути протекания процесса.

2. Рассчитайте работу A , совершаемую при обратимом изотермическом сжатии 1,77 ммоль идеального газа при 273 К, если в ходе процесса объем уменьшается до 0,224 его первоначальной величины.

Ответ: –6,01 Дж.

3. На основании следующих данных рассчитайте теплоту образования твердого As_2O_3 :



Ответ: –644,99 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 500 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 700 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 700 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 500 К.

5. Могут ли V , p и T быть характеристическими функциями? Какие переменные будут в этом случае независимыми?

6. В сосуд, содержащий $0,001 \text{ м}^3$ воды при 20°C , погружена железная пластинка массой 10 г, нагретая до 200°C . Чему равно изменение энтропии, если $C_p^{\text{Fe}(\text{т})} = 25,52 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, $C_p^{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 77,82 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Ответ: $0,77 \text{ Дж}/\text{К}$.

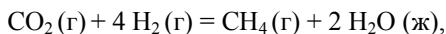
7. Для реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ дано

$$\Delta G_T^\circ = -43540 + 29,71 \lg T + 15,87 \cdot 10^{-2} T^2 .$$

Вычислите для этой реакции ΔS_{298}° и сопоставьте полученное значение с данными справочника.

Ответ: $\Delta S_{298}^\circ = -94,63 \text{ Дж}/\text{К}$.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: $-130,9 \text{ кДж}$.

Вариант 9

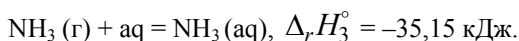
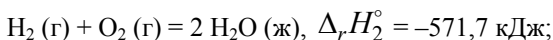
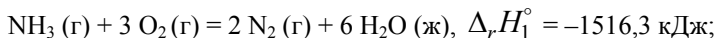
1. Изобразите на одном p - V графике изохору, изобару и адиабату. Как соотносятся между собой изменения внутренней энергии 1 моль идеального газа при нагревании от T_1 до T_2 в этих процессах?

2. 2 моль $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 64°C . Стандартная энтальпия испарения метанола

при 64°C равна 35,3 кДж/моль. Рассчитайте A , Q , ΔU и ΔH для этого процесса.

Ответ: -5604 ; $-70,6$; -64996 Дж.

3. На основании следующих данных рассчитайте теплоту образования: 1) газообразного аммиака; 2) водного раствора аммиака:



Ответ: $-49,7$; $-84,85$ кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 350 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 400 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 400 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 350 К.

5. Как выводятся соотношения Максвелла? Напишите два любых соотношения Максвелла и покажите, где они могут быть использованы.

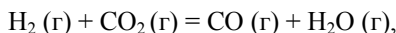
6. Найдите изменение энтропии при изотермическом сжатии 1 моль паров бензола при 80°C от $0,4053 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^5$ Па с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до 60°C. Нормальная температура кипения бензола 80°C; молярная теплота испарения бензола 30,88 кДж/моль; удельная теплоемкость жидкого бензола 1,799 Дж/(г·К).

Ответ: $-103,182$ Дж/(моль·К).

7. В одном из сосудов одинаковой вместимости 3 м³ находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода при одной и той же температуре. Вычислите изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Принять кислород и азот идеальными газами.

Ответ: 11,51 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: 19,96 кДж.

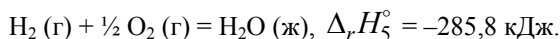
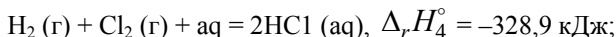
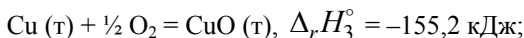
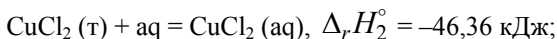
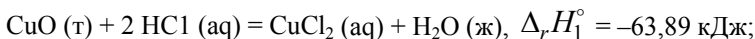
Вариант 10

1. Изобразите схематически на графике температурную зависимость теплоёмкости твёрдого вещества. Какими аналитическими зависимостями можно аппроксимировать различные участки этой кривой? Зависит ли теплоёмкость от давления?

2. Рассчитайте конечную температуру аргона при обратимом и адиабатическом расширении 12 г газа от объема 1 л и температуры 273,15 К до 3 л.

Ответ: 131,32 К.

3. Рассчитайте теплоту образования безводной CuCl_2 , пользуясь следующими данными:



Ответ: $-215,83 \text{ кДж/моль}$.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\frac{1}{2} \text{S}_2 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{г}) + 2 \text{H}_2 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 900 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1000 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 900 К.

5. При каких условиях F и G не являются характеристическими функциями? Рассмотрите свойства энергии Гиббса как характеристической функции.

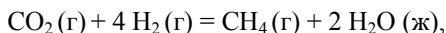
6. Энтропия жидкого этанола при 25°C равна $160,7 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$. Давление пара при этой температуре равно $78,7 \text{ гПа}$, а теплота испарения равна $42,635 \text{ кДж}/\text{моль}$. Вычислите энтропию паров этанола при 1013 гПа и 25°C .

Ответ: $282,5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

7. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе $2,7 \text{ кг}$ воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_1 = 298 \text{ K}$, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2 = 373 \text{ K}$, $C_p^{(\text{ж})} \cong C_V^{(\text{ж})} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$, удельная теплота испарения $2260,98 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{кг}$. Считать пар идеальным газом.

Ответ: $692,51 \text{ кДж}$; $6487,34 \text{ кДж}$; $19,77 \text{ кДж}/\text{K}$.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: $-130,1 \text{ кДж}$.

Вариант 11

1. Две кристаллические модификации биологически активного вещества (X_1 и X_2) растворяются в воде, энтальпии образования их водных растворов одинаковой концентрации равны, а энтальпия растворения $\Delta H_1 < \Delta H_2$. Какая из модификаций этого вещества имеет большую энтальпию образования?

2. Рассчитайте конечную температуру газа при обратимом и адиабатическом расширении 16 г диоксида углерода, занимающего при $298,15 \text{ K}$ объем от 500 мл до 2 л .

Ответ: $171,24 \text{ K}$.

3. Теплота нейтрализации азотной кислоты раствором гидроксида натрия $-55,9 \text{ кДж}$, а двуххлоруксусной кислоты CHCl_2COOH тем же раствором гидроксида натрия $-62,05 \text{ кДж}$. Если прибавить 1 моль NaOH к раствору, содержащему по 1 моль HNO_3 и CHCl_2COOH , то выделяется $-58,41 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте количество моль-эквивалентов HNO_3 , прореагировавших с NaOH .

Ответ: $0,59 \text{ моль}$.

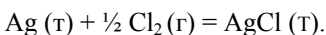
4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\frac{1}{2} \text{S}_2(\text{г}) + 2 \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г}) + 2 \text{CO}(\text{г})$ от температуры. Тепловой

эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 850 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 900 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 900 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 850 К.

5. Запишите условия равновесия в термодинамике с помощью характеристических функций и обсудите их физический смысл.

6. Найдите $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ химической реакции



Объемом твердых веществ пренебречь. Газ считать идеальным, ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,132 В при 290 К.

Ответ: $-109,2$; $-108,0$ кДж/моль.

7. 1 моль гелия при 100°C и 1 атм смешивают с 0,5 моль неона при 0°C и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

Ответ: 8,1 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{г})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: $-14,18$ кДж.

Вариант 12

1. Приведите графики зависимости теплового эффекта эндотермической химической реакции от температуры, если разность суммарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ: а) меньше 0, б) больше 0, в) равна 0.

2. Какая работа совершается при обратимом и адиабатическом расширении 2,45 г диоксида углерода от 500 мл до 3 л, если начальная температура газа равна 27°C ?

3. Ответ: 187,36 Дж. Теплоты нейтрализации соляной, уксусной и масляной кислот гидроксидом натрия соответственно равны $-55,9$; $-56,07$ и $-57,74$ кДж/моль.

Какова теплота диссоциации уксусной и масляной кислот, если они в водном растворе практически не диссоциируют?

Ответ: $-0,17$; $-1,84$ кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 600 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 700 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 700 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 600 К.

5. Система термодинамических функций U , H , F , G . Для чего введены новые функции состояния F и G ? Запишите уравнения, определяющие эти функции.

6. Вычислите изменение энтропии при охлаждении и конденсации 1 моль паров бензола, взятых при 100°C , и последующего охлаждения жидкого бензола до 50°C . Теплоемкость паров бензола

$$C_p^{(\text{г})} = -21,09 + 400,12 \cdot 10^{-3} T - 169,87 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

Теплоемкость жидкого бензола

$$C_p^{(\text{ж})} = 59,5 + 255 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплота испарения при температуре кипения 80°C равна $30,88$ кДж/моль.

Ответ: $-106,02$ Дж/(моль·К).

7. Давления пара воды и льда при 268 К равны соответственно 421,7 и 401,2 Па. Рассчитайте изменение молярной энергии Гиббса для процесса превращения воды в лед при 268 К.

Ответ: $-111,04$ Дж/моль.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{CO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{COCl}_2 (\text{г})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: $-73,4$ кДж.

Вариант 13

1. Покажите, что изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы являются частными случаями политропного процесса.

2. Какая работа совершается при обратимом и адиабатическом расширении 3,12 г азота от 400 мл до 2 л, если начальная температура газа равна 23°C?

Ответ: 325,4 Дж.

3. Теплота растворения BaCl_2 $-8,66$ кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $-29,16$ кДж/моль. Какова теплота растворения $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Ответ: 20,5 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 300 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 400 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 400 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 300 К.

5. Как рассчитывается изменение энтропии в процессах нагревания (или охлаждения)?

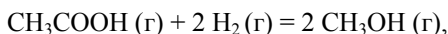
6. Вычислите изменение энтропии при смешении $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ водяного пара и $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ кислорода при постоянной температуре 17°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Ответ: 0,26 Дж/К.

7. Определите изменение энтропии в процессе нагревания 213 г сульфата натрия от 298 до 1500 К. Теплоемкость твердого Na_2SO_4 $C_p^{(\text{т})} = 82,32 + 154,36 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К); теплоемкость жидкого Na_2SO_4 197,4 Дж/(моль·К); температура плавления 1157 К; теплота плавления $24,06 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Ответ: 474,46 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: 54,16 кДж.

Вариант 14

1. Что такое теплоемкость при постоянном давлении и теплоемкость при постоянном объеме? Почему теплоемкость газа при постоянном давлении больше теплоемкости газа при постоянном объеме?

2. Диоксид углерода, занимающий объем 1 л при давлении 57,4 кПа, расширяется обратимо и адиабатически до объема 2 л. Рассчитайте конечное давление, если $\gamma = 1,4$.

Ответ: 21,75 кПа.

3. Теплота сгорания бензойной кислоты C_6H_5COOH (т) $-3227,5$ кДж/моль. Теплоты образования воды и диоксида углерода из элементов при тех же условиях соответственно равны $-285,8$ и $-393,5$ кДж/моль. Вычислите теплоту образования C_6H_5COOH (т).

Ответ: $-384,4$ кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции CO (г) + $3 H_2$ (г) \leftrightarrow CH_4 (г) + H_2O (г) от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 900 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1000 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 900 К.

5. На чем основывается и как рассчитывается абсолютное значение энтропии.

6. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1 моль хлорида натрия от 20 до 850°C. Молярные теплоемкости хлорида натрия:

$$7. C_p^{NaCl(т)} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{NaCl(ж)} = 66,53 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

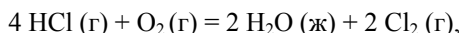
8. Температура плавления хлорида натрия 800°C, теплота плавления 31,0 кДж/моль.

Ответ: 104,28 Дж/(моль·К).

9. Определите изменение энергии Гиббса при сжатии 4 моль жидкого бензола от $1,01 \cdot 10^5$ до $5,07 \cdot 10^5$ Па при 20°C . (Плотность бензола при 20°C равна $0,879$ г/см³). Сжимаемость жидкого бензола считайте равной нулю.

Ответ: 144,11 Дж.

10. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: $-93,44$ кДж.

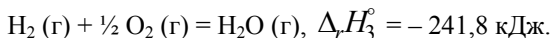
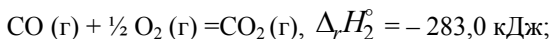
Вариант 15

1. Какие условия необходимо соблюдать, чтобы термодинамический процесс был обратимым? Что является причиной необратимости реальных термодинамических процессов?

2. Водяной пар, занимающий объем 500 мл при давлении 87,3 мм рт.ст., расширяется обратимо и адиабатически до объема 3 л. Рассчитайте конечное давление, если $\gamma = 1,3$.

Ответ: 8,5 мм рт.ст.

3. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, пользуясь следующими данными:



Ответ: 28,02 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{CO} (\text{г}) + \text{SO}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{S}_2 (\text{г}) + 2 \text{CO}_2 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

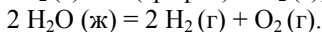
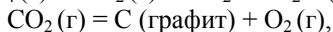
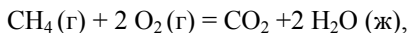
Рассчитайте ΔC_p при 700 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 900 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 700 К.

5. Методы расчета энтропии химических реакций.

6. Как изменится энтропия в процессе изотермического увеличения объема 3,5 моль идеального газа в четыре раза и одновременно изменения давления от $1 \cdot 10^5$ до $0,25 \cdot 10^5$ Па?

Ответ: 81,06 Дж/К.

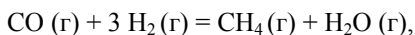
7. Вычислите ΔG_{298}° для реакции C (графит) + $2 H_2$ (г) = CH_4 (г), причем ΔH_{298}° определите из следующих термохимических уравнений:



Значения ΔS_{298}° вычислите с помощью постулата Планка.

Ответ: 1) 890,31 кДж/моль; 2) 393,51 кДж/моль; 3) 571,66 кДж/моль; 4) 105, 358; 5) 55,168 кДж/моль.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: -132,4 кДж.

Вариант 16

1. Процессами цикла Карно являются:

а) адиабатные – сжатия и расширения, изобарные – подвод и отвод теплоты;

б) адиабатные – сжатия и расширения, изотермические – подвод и отвод теплоты;

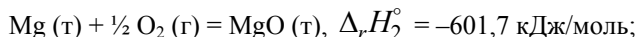
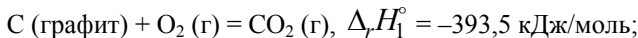
в) адиабатные – сжатия и расширения, изохорные – подвод и отвод теплоты;

г) политропные – сжатия и расширения, изотермические – подвод и отвод теплоты.

2. Рассчитайте повышение температуры и конечное давление одного моля гелия, подвергнутого адиабатическому обратимому сжатию от 44,8 л при $0^\circ C$ до 22,4 л. Молярная теплоемкость гелия C_V постоянна и равна 12,552 Дж/(К·моль).

Ответ: 159° ; 160,3 кПа.

3. Вычислите теплоту образования $MgCO_3$ (т) из MgO (т) и CO_2 , пользуясь следующими данными:



Ответ: 117,8 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

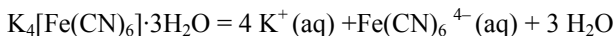
Рассчитайте ΔC_p при температуре 1000 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1200 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1200 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p$ при температуре 1000 К.

5. В ходе некоторого процесса система получила 1,50 кДж теплоты при 350 К. При этом энтропия системы изменилась на +5,51 Дж/К. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.

6. Теплота плавления льда при 273 К равна $334,7 \cdot 10^3$ Дж/кг. Удельная теплоемкость воды $4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), удельная теплоемкость льда $2,02 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Определите ΔG , ΔH и ΔS при превращении 1 моль переохлажденной воды при 268 К в лед.

Ответ: -108 Дж/моль; -5840 Дж/моль; -21,3 Дж/(моль·К)

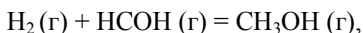
7. Стандартное изменение молярной энергии Гиббса реакции



равно 26,120 кДж/моль. Энтальпия растворения тригидрата равна 55,000 кДж/моль. Найти изменение молярной энтропии при образовании раствора при 298 К и определить величину стандартной молярной энтропии феррооцианидного иона в водном растворе.

Ответ: 96,913 Дж/К; 80,903 Дж/(моль·К).

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: $-52,70$ кДж.

Вариант 17

1. Опишите физический смысл универсальной газовой постоянной через работу расширения идеального газа. Для 1 моль идеального газа соотношение между теплоемкостями C_p , C_V и газовой постоянной R имеет вид:

а) $C_p \cdot C_V = R$;

б) $C_p + C_V = R$;

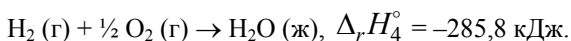
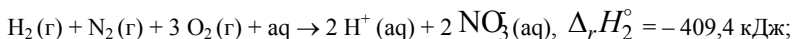
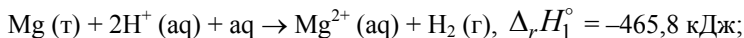
в) $C_p - C_V = R$;

г) $C_p/C_V = R$.

2. Сколько требуется теплоты, чтобы повысить температуру 10 г аргона на 10°C : а) при постоянном объеме, б) при постоянном давлении?

Ответ: 31,18; 51,96 Дж.

3. Определите теплоту образования гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т), если известны следующие данные:



Ответ: $-2611,3$ кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + 4 \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 900 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 1000 К. Постройте график зависи-

мости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 1000 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 900 К.

5. Доказать, что функции $U = f(V, S)$; $H = f(p, S)$; $F = f(T, V)$; $G = f(T, p)$ являются характеристическими.

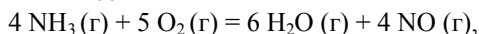
6. Определите изменение энтропии, если $100 \cdot 10^{-3}$ кг воды, взятой при 273 К, превращается в пар при 390 К. Удельная теплота испарения воды при 373 К равна $2263,8 \cdot 10^3$ Дж/кг; удельная теплоемкость жидкой воды $4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К); удельная теплоемкость пара при постоянном давлении $2,0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

Ответ: 747 Дж/К.

7. Вычислите изменение энергии Гиббса, сопровождающее изотермическое сжатие $0,005$ м³ кислорода, взятого при 273 К и 10133 Па, до 101330 Па.

Ответ: 116,66 Дж.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (таблица 2.3 приложения 2).

Ответ: $-958,3$ кДж.

Вариант 18

1. Изобразите изотермы реального газа в виде сечений p , V , T – поверхности. Что такое точка и линия Бойля?

2. 1 моль водорода при 25°C и 1 атм сжимается адиабатически и обратимо до объема 5 л. Принимая, что водород – идеальный газ, рассчитайте: а) конечную температуру; б) конечное давление; в) работу, совершенную над газом.

Ответ: 562,3 К; 935,2 кПа; $-5,5$ кДж/моль.

3. Теплота растворения Na_2SO_3 (г) при 18°C $-11,30$ кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (т) $-58,16$ кДж/моль. Определите теплоту растворения $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (т).

Ответ: 46,86 кДж/моль.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $2 \text{CO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{CO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 прил. 2. Уравнения

зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 500 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 700 К. Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 700 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 500 К.

5. Используйте соотношения Максвелла для определения энтропии как функции состояния. Найдите значение энтропии при произвольных давлении и температуре.

6. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_1 = 298$ К, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К, $C_p^{(ж)} \cong C_V^{(ж)} = 4,187 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), удельная теплота испарения $2260,98 \cdot 10^3$ Дж/кг. Считать пар идеальным газом.

Ответ: 6952,51 кДж; 6487,34 кДж; 19,77 кДж/К.

7. Атомная энтропия α -железа при стандартных условиях равна 27,13 Дж/(моль·К). Атомная теплоемкость железа выражается уравнением $C_p^{Fe} = 17,26 + 26,67 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К). При 768°C α -железо превращается в β -железо. Теплота, поглощаемая при превращении, равна 1530 Дж/моль. Определить энтропию 500 г железа при 768°C.

Ответ: 627 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил.2).

Ответ: 57,43 кДж.

Вариант 19

1. Какой процесс называется политропным? Какое значение имеет показатель политропы в изобарном, изохорном и изотермическом процессах? Теплоемкость политропного процесса меняется в пределах:

- а) $0 \leq C \leq C_p - C_V$;
- б) $C_V < C < C_p$;
- в) $-\infty < C < +\infty$;

г) $R < C < +\infty$.

2. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в помещении объемом 600 м^3 от 20 до 25°C . Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, плотность которого равна $1,21 \text{ кг/м}^3$ при 20°C . Рассчитайте ΔU и ΔH процесса нагревания воздуха.

Ответ: 2602 ; 3642 кДж .

3. Тепловой эффект растворения безводного сульфата лития $-26,71 \text{ кДж/моль}$. Тепловой эффект растворения кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $-14,31 \text{ кДж/моль}$. Вычислите тепловой эффект образования $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды. Определите процентное содержание воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата лития, если тепловой эффект растворения 1 кг этой соли равен -146 кДж .

Ответ: $-12,4 \text{ кДж/моль}$; $10,4\%$.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{ CO} (\text{г}) + 2 \text{ H}_2 (\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 320 К . Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 350 К . Постройте график зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 350 К . Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 320 К .

5. Что такое соотношения Максвелла? Напишите 4 основных уравнения Максвелла.

6. В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль азота и 2 моль кислорода. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Рассчитайте изменение энтропии $\Delta S_{\text{смесь}}$, если исходные температуры и давления одинаковы, а объемы различны: $V_{\text{N}_2} = 1 \text{ л}$; $V_{\text{O}_2} = 2 \text{ л}$. Конечное давление смеси равно исходному давлению газов.

Ответ: $15,876 \text{ Дж/К}$.

7. Лед массой 1 г , взятый при 273 К , прибавлен к 10 г воды, взятой при температуре кипения. Какова конечная температура и чему

равно изменение энтропии? Энтальпия плавления льда равна 333,46 Дж/г, удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·К).

Ответ: 356,81 К; 0,466 Дж/К.

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 прил. 2).

Ответ: 41,36 кДж.

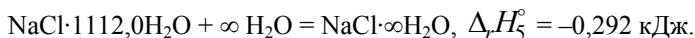
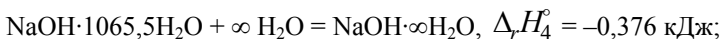
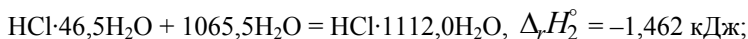
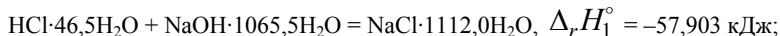
Вариант 20

1. Сопоставьте температурный эффект охлаждения при обратимом адиабатном расширении и адиабатном дросселировании.

2. 2,5 моль идеального газа, первоначально находящегося при 220 К и 200 кПа, сжимаются обратимо и адиабатически до температуры 255 К. Рассчитайте Q , A , ΔU , ΔH и значения конечных давления и объема, если изохорная теплоемкость газа равна 27,6 Дж/(моль·К).

Ответ: 378,58 кПа; 14 л; $A = -2415$ Дж; $\Delta H = 3142$ Дж.

3. Вычислите тепловой эффект реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия в бесконечно разбавленном растворе, пользуясь следующими данными:



Ответ: -55,938 кДж.

4. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г}) \Leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ от температуры. Тепловой эффект этой реакции при 298 К вычислите по стандартным теплотам образования, значения которых приведены в табл. 2.3 и 2.4 прил. 2. Уравнения зависимости $C_p = f(T)$ для участников реакции запишите, используя справочные данные (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Рассчитайте ΔC_p при температуре 300 К. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре 400 К. Постройте график зависи-

мости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ в интервале температур от 298 до 400 К. Определите графически $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ при температуре 300 К.

5. Выведите уравнение Гиббса–Гельмгольца. Обсудите его физический смысл и возможность использования в химических процессах.

6. Смешали 1 моль аргона, взятого при $T_{\text{Ar}} = 293$ К, с 2 моль азота, взятого при $T_{\text{N}_2} = 323$ К. Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы. Вычислите температурную составляющую энтропии смешения. Теплоемкости аргона и азота: $C_p^{\text{Ar}} = 20,8$ Дж/(моль·К), $C_p^{\text{N}_2} = 29,4$ Дж/(моль·К).

Ответ: 0,071 Дж/К.

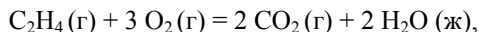
7. Энтропия аммиака при 298 К равна 192,6 Дж/(моль·К). Его теплоемкость изменяется по уравнению

$$C_p = 29,75 + 25,10 \cdot 10^{-3} T - 1,55 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Какова энтропия аммиака при а) 373 К; б) 773 К?

Ответ: 200,85 Дж/(моль·К); 232,14 Дж/(моль·К).

8. Вычислите ΔG_{298}° для реакции



используя стандартные значения термодинамических величин (табл. 2.3 и 2.4 прил. 2).

Ответ: $-1330,8$ кДж.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Основные обозначения

- p – давление, Па
 p° – стандартное давление, Па
 V – объем
 V_m – молярный объем.
 T – абсолютная температура, К
 A – работа, Дж, кДж
 Q – теплота, Дж, кДж
 C – молярная теплоемкость, Дж/(моль·К), удельная теплоемкость, Дж/(г·К)
 C_V – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль·К)
 C_p – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль·К)
 \bar{C} – средняя теплоемкость, Дж/(моль·К)
 C – истинная теплоемкость, Дж/(моль·К)
 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ – отношение теплоемкостей
 η – коэффициент полезного действия тепловой машины
 P_k – обобщенная сила
 X_k – обобщенная координата
 U – внутренняя энергия, Дж, кДж
 H – энтальпия, Дж, кДж
 $\Delta_r H_{298}^\circ$ – изменение энтальпии при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К (индекс r – reaction)
 $\Delta_c H_{298}^\circ$ – теплота сгорания при 298 К (индекс c – combustion)
 $\Delta_f H_{298}^\circ$ – теплота образования при 298 К (индекс f – formation)
 S – энтропия, Дж/(моль·К)
 F – энергия Гельмгольца, Дж, кДж
 $\Delta_r F_{298}$ – изменение энергии Гельмгольца при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К
 G – энергия Гиббса
 $\Delta_r G_{298}$ – изменение энергии Гиббса при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К
 M – молярная масса, г/моль
 n – число моль
 N – число молекул
 N_A, N_0 – постоянная Авогадро
 ν_i – стехиометрический коэффициент i -ого компонента
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

Приложение 2. Справочные данные

Т а б л и ц а 2.1

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
		1,987216	кал/(моль·К)
		0,082058	л·атм/(моль·К)
Число Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Кл/(В·м)
Константа Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Скорость света в вакууме	c	299792458	м/с
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Элементарный заряд	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665	м/с ²

Нормальные физические условия: 273,15 К (0 °С), 101325 Па.

Стандартные условия: 298,15 К (25 °С), 101325 Па.

Т а б л и ц а 2.2

Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ <i>Спектроскопические единицы:</i> $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж/моль} = 23060 \text{ кал/моль}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} =$ $= 11,963 \text{ Дж/моль} = 2,8591 \text{ кал/моль}$

Т а б л и ц а 2.3

Термодинамические свойства простых веществ и неорганических соединений

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_p^{\circ, 298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
Ag (кр)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273 – 1234
Al (т)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	–	273 – 932
As (серый)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	–	298 – 800
B (т)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298 – 1700
Br ₂ (т)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298 – 1600
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298 – 2500
Cl ₂ (т)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298 – 3000
Cu (кр)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298 – 1357
Fe- α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298 – 700
H ₂ (т)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
Hg (ж)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298 – 629,9
Mg (т)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	-0,42	298 – 920
I ₂ (т)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298 – 3000
N ₂ (т)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298 – 2500
O ₂ (т)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298 – 3000
O ₃ (т)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298 – 1500
P (бел)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273 – 317
P (красн)	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	–	298 – 870
S (монокл)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368 – 392
S (ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273 – 368
S ₂ (т)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298 – 2000
Zn	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273 – 690

Продолжение табл. 2.3

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$	Температурный интервал, К
AgCl (т)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	298 – 725
AgNO ₃ -α	-124,52	140,92	-33,60	93,05	4,18	298 – 443
Al ₂ O ₃ (т)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	36,65	298 – 1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41	12,89	298 – 1100
AsCl ₃ (т)	-270,34	3285,82	-258,04	75,48	62,31	298 – 2000
As ₂ O ₃ (т)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	82,09	298 – 548
As ₂ O ₅ (т)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	35,02	—
B ₂ O ₃ (т)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	—	298 – 723
CO (т)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	36,53	298 – 2500
CO ₂ (т)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	28,41	298 – 2500
CS ₂ (ж)	88,70	151,04	64,41	75,65	44,14	—
CS ₂ (т)	116,70	237,77	66,55	45,48	—	298 – 1800
CaCO ₃ (т)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	52,09	298 – 1200
CaCl ₂ (т)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	104,52	298 – 1055
CaO (т)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	71,88	298 – 1800
Ca(OH) ₂ (т)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	49,62	298 – 600
CaSO ₄ (т)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	105,19	298 – 1400
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	70,21	298 – 1373
CuO (т)	-162,00	42,63	-134,26	42,30	201,84	298 – 1359
CuCl ₂ (т)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	43,83	298 – 766
FeO (т)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	67,44	298 – 1650
Fe ₂ O ₃ (т)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	50,80	298 – 1000
Fe ₃ O ₄ (т)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	97,74	298 – 866
					86,27	298 – 866

Продолжение табл. 2.3

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_p, 298^\circ$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
FeS ₂ (т)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76	298 – 1000
HBr (т)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298 – 1600
HCl (т)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
HI (т)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298 – 2000
H ₂ O (т)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273 – 380
H ₂ O ₂ (ж)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	–	298 – 450
H ₂ S (т)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298 – 1800
HgO (красн)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	–	298 – 800
Hg ₂ Cl ₂ (т)	-265,06	192,76	-210,81	101,70	92,47	30,96	–	273 – 798
MgCl ₂ (т)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298 – 900
MgCO ₃ (т)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298 – 750
Mg(NO ₃) ₂ (т)	-792,8	–	-591,40	141,90	–	–	–	–
MgO (т)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298 – 300
Mg(OH) ₂ (т)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	–	298 – 541
MnO ₂ (т)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298 – 523
NH ₃ (т)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298 – 1800
NH ₄ Cl (т)	-314,22	95,81	-203,22	84,10	–	–	–	–
NO (т)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298 – 2500
NO ₂ (т)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298 – 1500
N ₂ O (т)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000
N ₂ O ₄ (т)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298 – 1000
N ₂ O ₅ (т)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298 – 2000
NaHCO ₃ (т)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	–	298 – 500

Окончание табл. 2.3

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}\alpha$	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	—	298 – 723
$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298 – 2000
$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298 – 1000
$\text{SO}_3(\text{г})$	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298 – 1300
$\text{SiO}_2\text{-}\alpha$	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298 – 846
$\text{ZnO}(\text{г})$	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298 – 1600
$\text{ZnS}(\text{г})$	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298 – 1290

$\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f G_{298}^\circ$ – изменения стандартных энтальпии (теплоты образования) и энергии Гиббса при образовании (индекс f – formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101325 Па и при выбранной температуре 298 К.

S_{298}° и $C_{p,298}^\circ$ – стандартные значения энтропии и изобарной теплоемкости вещества при 298 К.

Теплоемкость в Дж/(моль·К) при температуре T в указанном в табл. 2.3 и 2.4 интервале температур выражается уравнениями $C_p^\circ = a + bT + c'/T^2$ или $C_p^\circ = a + bT + cT^2$.

Термодинамические свойства органических соединений

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	C_p° , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298 – 1500
C ₂ H ₂ (г)	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298 – 1000
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298 – 1500
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298 – 1500
C ₃ H ₈ (г)	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298 – 1500
n-C ₃ H ₁₂ (ж)	-173,33	262,85	-9,66	172,90	—	—	—	—
C ₄ H ₆ (г)	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298 – 1000
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	—	281 – 353
C ₆ H ₁₂ (ж)	-156,23	204,35	26,60	156,48	—	—	—	—
HCOH (г)	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298 – 1500
CH ₃ OH (г)	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298 – 1000
CH ₃ OH (ж)	-238,57	126,78	-166,27	81,60	—	—	—	—
CH ₃ CHO (г)	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	53,70	298 – 1000
CH ₃ COOH (г)	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298 – 1000
CH ₃ COOH (ж)	-484,09	159,83	-389,36	123,43	—	—	—	—
C ₆ H ₅ COOH (ж)	-385,14	167,57	-245,24	145,18	—	—	—	—
C ₂ H ₅ OH (г)	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298 – 1000
C ₂ H ₅ OH (ж)	-276,98	160,67	-174,15	111,96	—	—	—	—

Таблица 2.5

Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Вещество	$-\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль
CO (г)	282,92
CO ₂ (г)	0
CH ₄ (г)	890,31
C ₂ H ₄ (г)	1410,97
C ₂ H ₆ (г)	1559,88
C ₆ H ₆ (ж)	3267,58
C ₆ H ₁₂ (ж)	3919,91
C ₂ H ₅ OH (ж)	1370,68
H ₂ O (ж)	0
H ₂ (г)	285,83

Таблица 2.6

Термодинамические свойства ионов в водных растворах

Ион	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
CO ₃ ²⁻	-676,64	-56,04	-527,60
SO ₄ ²⁻	-909,26	18,20	-743,99
NO ₃ ⁻	-207,38	146,94	-111,49
PO ₄ ³⁻	-1277,38	-220,29	-1018,81
NH ₄ ⁺	-132,80	112,84	-79,52
SO ₃ ²⁻	-638,27	-38,28	-486,73
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10
Al ³⁺	-529,69	-301,25	-489,80
Ba ²⁺	-524,05	8,79	-547,50
Ca ²⁺	-542,66	-55,23	-552,70
Cl ⁻	-167,07	56,74	-131,29
Cu ²⁺	64,77	-99,60	65,49
Fe ²⁺	-87,86	-113,39	-84,88
Fe ³⁺	-47,70	-293,30	-10,53
H ⁺	0	0	0
Hg ²⁺	173,47	-25,15	164,68
I ⁻	-56,90	106,69	-51,94
K ⁺	-252,17	101,04	-282,62
Li ⁺	-278,45	11,30	-292,86
Mg ²⁺	-461,75	-119,66	-455,24
Mn ²⁺	-220,50	-66,94	-229,91
Na ⁺	-240,30	58,41	-261,90
OH ⁻	-230,02	-10,71	-157,35
Pb ²⁺	(-1,18)	-24,32	(11,82)
S ²⁻	32,64	-14,52	85,40
Zn ²⁺	-153,64	-110,62	-147,16

Таблица 2.7

Производные единицы СИ

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Поверхность	квадратный метр	м ²
Объем, вместимость	кубический метр	м ³
Сила, вес	ньютон	Н
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Удельный объем	кубический метр на килограмм	м ³ /кг
Поверхностное натяжение	ньютон на метр	Н/м
	джоуль на квадратный метр	Дж/м ²
Удельная поверхность материала	квадратный метр на килограмм	м ² /кг
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Величина адсорбции	моль на квадратный метр	моль/м ²

Таблица 2.8

Греческий алфавит

Буквы	Название	Буквы	Название
Α, α	альфа	Ν, ν	ню
Β, β	бета	Ξ, ξ	кси
Γ, γ	гамма	Ο, ο	омикрон
Δ, δ	дельта	Π, π	пи
Ε, ε	эпсилон	Ρ, ρ	ро
Ζ, ζ	дзета	Σ, σ	сигма
Η, η	эта	Τ, τ	тау
Θ, θ	тэта (тхэта)	Υ, υ	ипсилон
Ι, ι	йота	Φ, φ	фи
Κ, κ	каппа	Χ, χ	хи
Λ, λ	лямбда	Ψ, ψ	пси
Μ, μ	мю	Ω, ω	омега

Таблица 2.9

Приставки для образования кратных и дольных единиц

Кратность и дольность	Наименование приставки	Сокращенное обозначение	
		русское	международное
10 ⁹	гига	Г	G
10 ⁶	мега	М	M
10 ³	кило	к	K
10 ²	гекто	г	h
10	дека	де	da
10 ⁻¹	деци	д	d
10 ⁻²	санти	с	c
10 ⁻³	милли	м	m
10 ⁻⁶	микро	мк	μ
10 ⁻⁹	нано	н	n
10 ⁻¹²	пико	п	p

Приложение 3. Планы коллоквиумов

3.1. Первый закон термодинамики

Предмет и метод термодинамики. Термодинамическая система, среда. Термодинамические переменные и их классификации (внутренние, внешние, интенсивные, экстенсивные, обобщенные силы и обобщенные координаты и т.п.). Термодинамические процессы (обратимые, необратимые, самопроизвольные, несамопроизвольные). Теплота и работа. Функции состояния. Постулат существования температуры. Абсолютная температура.

Уравнения состояния идеальных и реальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ. Критическая точка и критические параметры. Уравнение Бертелло. Теорема о соответственных состояниях и проблема индивидуальных постоянных в уравнениях состояния. Вириальные уравнения состояния.

Первый закон термодинамики. Его формулировка и запись в дифференциальной и интегральной формах. Внутренняя энергия как термодинамическая функция и ее молекулярная интерпретация. Зависимость внутренней энергии от температуры и объема. Энтальпия как функция состояния. Вычисление работы для различных процессов в газах. Изохора, изотерма, изобара и адиабата. Взаимные превращения теплоты и работы.

Калорические коэффициенты. Их определение и вычисление. Теплота различных процессов. Теплоемкость: определение в общей физике и термодинамике, классификация. Эмпирические уравнения для зависимости теплоемкостей от температуры и их недостатки. Теплоемкости газов и кристаллических тел.

Термохимия. Теплоты химических реакций. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Его формулировки и вывод из первого начала термодинамики для закрытых систем. Связь Q_p и Q_V . Теплоты сгорания и теплоты образования. Их использование для расчета теплот химических реакций. Расчеты теплот путем комбинирования термохимических уравнений. Расчеты теплот химических реакций с использованием таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. Стандартное состояние и стандартные теплоты химических реакций. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа в дифференциальной и интегральной формах.

3.2. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики, его различные формулировки и их взаимосвязь. Энтропия как тепловая координата состояния и физическая величина. Уравнение Больцмана. Изменение энтропии при различных обратимых процессах и вычисление энтропии из опытных данных. Вычисление энтропии идеальных газов. Изменение энтропии при необратимых процессах. Неравенство Клаузиуса. Некомпенсированная теплота и «потерянная работа». Обоснования второго закона термодинамики. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Цикл Карно в p - V и T - S диаграммах. Теорема Карно – Клаузиуса и ее следствия. Определение энтропии по Клаузиусу. Абсолютная температура и термодинамическая шкала температур. Понятие о методе Каратеодори и сравнение двух способов обоснования второго закона термодинамики.

Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и область его применимости. Свойства тел вблизи абсолютного нуля. Абсолютные значения энтропии. Статистическое определение энтропии.

Математический аппарат термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса. Определение функций состояния F , G . Запись для них фундаментальных уравнений. Соотношения Максвелла и вывод с их помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса. Характеристические функции, их определение и свойства. Энергии Гельмгольца и Гиббса как характеристические функции. Условия равновесия и экстремумы характеристических функций. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Химический потенциал. Его определение через производные от различных термодинамических функций и вычисление для идеального газа. Летучесть и ее вычисление для реальных газов. Использование летучести для определения химического потенциала реальных газов. Равновесие в поле внешних сил.

Приложение 4. Примеры тестовых заданий

1. Как в термодинамике называют объект исследования?
 - а) образец;
 - б) макроскопический объект;
 - в) термодинамическая система;
 - г) материальный образец.
2. Какие из перечисленных величин являются интенсивными термодинамическими переменными?
 - а) температура, химическое количество вещества, плотность, удельный объем;
 - б) энергия, давление, плотность, концентрация;
 - в) плотность, концентрация, удельный объем, температура;
 - г) энтропия, давление, плотность, энергия.
3. Что в термодинамике называют термодинамическим процессом?
 - а) неравновесное состояние системы;
 - б) стационарное состояние системы;
 - в) последовательность неравновесных состояний системы;
 - г) изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических переменных.
4. Какой термодинамический процесс называют равновесным квазистатическим?
 - а) процесс, при котором изменяются только внешние параметры;
 - б) процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний;
 - в) процесс, при котором изменяются только внутренние переменные;
 - г) процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд неравновесных состояний.
5. Условия, отличающие изолированную термодинамическую систему:
 - а) совокупность материальных объектов, занимающих ограниченную область пространства;
 - б) совокупность материальных объектов, занимающих неограниченную область пространства;
 - в) исключен обмен веществом и энергией с окружающей средой;

- г) возможен обмен энергией с окружающей средой, но исключен обмен веществом;
 - д) возможен обмен веществом с окружающей средой, но исключен обмен энергией;
 - е) возможен обмен веществом и энергией с окружающей средой.
6. Какие уравнения в термодинамике называют уравнениями состояния?
- а) уравнения, связывающие интенсивные параметры неравновесной системы;
 - б) уравнения, связывающие термодинамические параметры равновесной системы;
 - в) уравнения, связывающие экстенсивные параметры равновесной системы;
 - г) уравнения, связывающие интенсивные параметры равновесной системы.
7. Нулевой закон термодинамики утверждает, что
- а) внутренняя энергия системы при 0 К равна нулю;
 - б) если система А находится в тепловом равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии;
 - в) существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура, при этом равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их равновесия между собой;
 - г) внутренняя энергия системы – функция только температуры.
8. Внутренняя энергия системы в общем случае является:
- а) функцией состояния системы;
 - б) функцией процесса;
 - в) экстенсивной функцией;
 - г) интенсивной функцией;
 - д) функцией, равной теплоте процесса;
 - е) функцией, равной работе процесса.
9. Выражение первого начала термодинамики, записанное с использованием работы системы A и теплоты процесса Q , имеет вид
- а) $Q = \Delta U - A$;
 - б) $Q = \Delta U + A$;
 - в) $\Delta U = Q + A$;

г) $\Delta U = Q - A$;

д) $A = \Delta U + Q$.

10. Выражения, справедливые для адиабатического процесса с идеальным газом (A – работа системы, Q – теплота процесса):

а) $p = \text{const}$;

б) $V = \text{const}$;

в) $T = \text{const}$;

г) $pV^\gamma = \text{const}$, $\gamma = C_p/C_V$;

д) $\Delta U = 0$;

е) $A = 0$;

ж) $Q = 0$;

з) $\Delta U = -A$.

11. Работа системы при обратимом изобарном расширении n моль идеального газа от объёма V_1 до объёма V_2 :

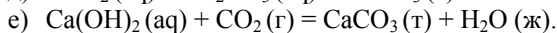
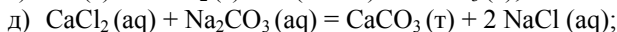
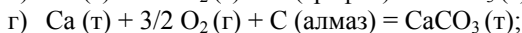
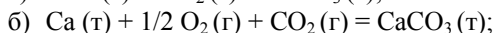
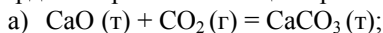
а) $p(V_2 - V_1)$;

б) $nR(\ln V_2 - \ln V_1)$;

в) 0;

г) $-nC_V(T_2 - T_1)$.

12. Уравнение химической реакции, стандартное изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298 К:



13. Термохимическое уравнение Кирхгофа может выражать зависимость:

а) энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;

б) теплоемкости вещества от температуры при постоянном давлении;

в) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;

г) теплоемкости вещества от давления при постоянной температуре;

д) изменения энтальпии в процессе от температуры при постоянном давлении;

- е) изменения энтальпии в процессе от давления при постоянной температуре.
14. Согласно второму закону термодинамики
- энтропия является внешним параметром системы;
 - энтропия – интенсивный параметр системы;
 - энтропия – интенсивная функция системы;
 - энтропия – экстенсивная функция системы.
15. В каком из перечисленных ниже обратимых процессов с 1 моль идеального газа изменение энтропии будет максимальным:
- нагревание от 300 до 400 К при постоянном давлении;
 - нагревание от 300 до 400 К при постоянном объеме;
 - изотермическое расширение от 300 до 400 м³;
 - адиабатическое расширение от 300 до 400 м³?
16. Согласно постулату Планка энтропия при абсолютном нуле равна нулю для:
- чистого вещества;
 - кристаллов, лишенных дефектов;
 - любого кристаллического вещества;
 - кристаллов чистого вещества без дефектов.
17. При самопроизвольном приближении к равновесию энтропия изолированной системы:
- стремится к нулю;
 - стремится к бесконечности;
 - достигает минимума;
 - достигает максимума;
 - линейно убывает.
18. Математические выражения объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики применительно к обратимым равновесным процессам в простых системах (при отсутствии полезной работы):
- $TdS = dU + pdV + \delta A'$;
 - $TdS = dU + pdV$;
 - $TdS \geq dU + pdV + \delta A'$;
 - $dS \geq \delta Q/T$;
 - $TdS = dH - Vdp + \delta A'$;
 - $TdS \geq dH - Vdp + \delta A'$;
 - $TdS = dH - Vdp$;
 - $dS = \delta Q/T$.

Литература

1. *Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И.* Сборник задач по химической термодинамике. – М. : Альянс, 2009. – 192 с.
2. *Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И.* Сборник задач и упражнений по химии. – М. : Высш. шк., 1997. – 384 с.
3. *Гамеева О.С.* Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М. : Высш. шк., 1974. – 272 с.
4. *Парфенов Г.С.* Сборник задач и примеров по физической химии. – М. : Учпедгиз, 1960. – 192 с.
5. *Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.* – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
6. *Пonomарева К.С.* Сборник задач по физической химии. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 232 с.
7. *Физическая химия.* Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика : учеб. для вузов / под ред. К.С. Краснова. – М. : Высш. шк., 1995. – 512 с.
8. *Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е.* Задачи по физической химии. Часть I: Химическая термодинамика : учебное пособие для студентов химических и биологических факультетов университетов / под общ. ред. чл.-корр. РАН, проф. В.В. Лунина. – М., 2000.
9. *Основы физической химии. Теория и задачи : учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин.* – М. : Экзамен, 2005. – 480 с.
10. *Семиохин И.А.* Сборник задач по химической термодинамике. – М. : МГУ, 2007. – Ч. I. – 76 с.
11. *Лабовиц Л., Аренс Дж.* Задачи по физической химии с решениями. – М. : Мир, 1972. – 443 с.
12. *Кудряшов И.В., Каретников Г.С.* Сборник примеров и задач по физической химии : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. – 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1991. – 527 с.
13. *Задачи по химической термодинамике : учеб.-мет. пособие / под общ. ред. А.А. Хасина.* – Новосибирск : НГУ, 2009. – 240 с.
14. *Баталин Г.И.* Сборник примеров и задач по физической химии. – К. : Изд-во Киевского ун-та, 1960. – 548 с.
15. *Карпетьянц М.Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. 5-е изд. – М. : Книжный дом «Либроком», 2013. – 304 с.
16. *Термодинамика.* Сборник определений / Комитет научно-технической терминологии. – М.: Наука, 1984. – Вып. 103. – 38 с.
17. *Минакова Т.С.* Термодинамика. Основные понятия и определения. Структурно-логическая схема термодинамики : методические указания. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1990. – 26 с.

Учебное издание

**Тамара Сергеевна Минакова
Лариса Васильевна Цыро
Олег Валерьевич Магаев**

**СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Химическая термодинамика

Учебное пособие

Корректоры Н.А. Афанасьева, Ю.П. Готфрид
Оригинал-макет А.И. Лелоюр

Подписано к печати 11.11.2013 г. Формат 70x100¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 8,8.

Тираж 200 экз. Заказ № 52.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28